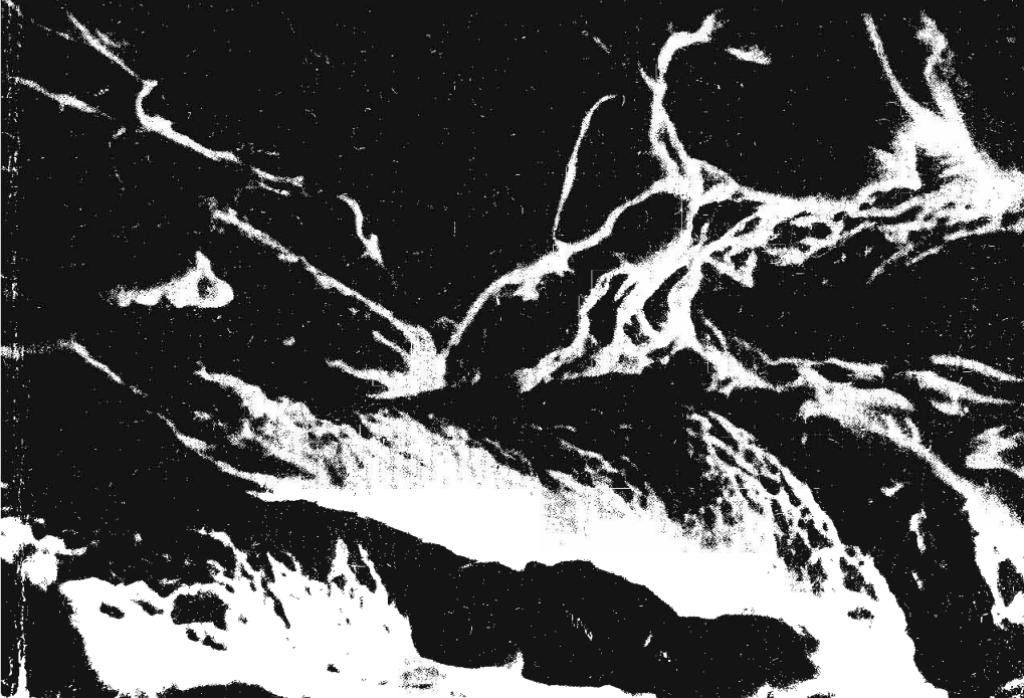


Л.И.ТУЧИНСКИЙ

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ,
получаемые
методом пропитки**



Л.И.ТУЧИНСКИЙ

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ,
получаемые
методом пропитки**



МОСКВА · МЕТАЛЛУРГИЯ · 1986

УДК 669.018.9:621.762.86

W124 1
168

Р е ц е н з е н т: докт. техн. наук Т.А. Чернышова

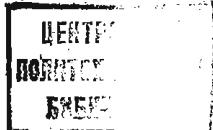
УДК 669.018.9:621.762.86

Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. Т у ч и н с к и й Л.И. – М.: Металлургия, 1986. 208 с.

С современных позиций изложены основы теории пропитки пористых каркасов жидкими металлами, термодинамика и кинетика межфазного взаимодействия в композиционных материалах. Рассмотрены физические и механические свойства армированных материалов и псевдосплавов на основе железа, титана, никеля, вольфрама и других материалов, полученных методом пропитки.

Для научных и инженерно-технических работников, занимающихся созданием, исследованием и применением композиционных материалов в металлургии, машиностроении, авиа-космической, ядерной технике и др. Ил. 68. Табл. 32. Библиогр. список: 216 назв.

86-838/31



Т 2605000000-084 134-86
040(01)-86

© Издательство "Металлургия", 1986

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Введение	6
Г л а в а 1. Основы теории и технологии пропитки	8
1. Смачивание и растекание	8
2. Капиллярное давление	12
3. Закономерности самопроизвольной пропитки	15
4. Закономерности пропитки под давлением	21
5. Специальные виды пропитки	25
6. Технологические схемы пропитки	28
Г л а в а 2. Межфазное взаимодействие в композиционных материалах	40
1. Виды межфазного взаимодействия	40
2. Взаимодействие в процессе пропитки	41
3. Твердофазное взаимодействие	44
Г л а в а 3. Армированные КМ с металлической матрицей, получаемые методом пропитки	61
1. Методы оценки свойств односторонне-пропитанных КМ по свойствам компонентов	62
2. Волокна, используемые для армирования металлов и сплавов	64
3. КМ на основе алюминия	70
4. Армированные материалы на основе магния	87
5. Никелевые сплавы, армированные волокнами	95
6. КМ на основе меди	99
7. КМ на основе легкоплавких металлов	101
8. Области применения армированных КМ на металлической основе	104
Г л а в а 4. Псевдосплавы	105
1. Общие сведения	105
2. Методы получения пористых каркасов	110
3. Расчет физико-механических характеристик псевдосплавов	114
4. Псевдосплавы на основе железа	127
5. Псевдосплавы на основе тугоплавких металлов	148
6. Псевдосплавы на основе титана	160
7. Псевдосплавы на основе меди	170
8. Псевдосплавы на основе других металлов	172
Г л а в а 5. Керметы и углеродные материалы, получаемые методом пропитки	174
1. Керметы	174
2. Углеродные композиционные материалы	185
Библиографический список	200

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одна из главных задач цветной металлургии — внедрение прогрессивных технологических процессов. Решение этой задачи неразрывно связано с созданием новых материалов, способных удовлетворить постоянно растущие запросы техники. Одним из наиболее перспективных путей в этом направлении является синтез новых композиционных материалов (КМ), применение которых позволяет резко повысить прочность, жаропрочность, усталостную прочность, жесткость, вязкость разрушения конструкций, дает возможность регулировать в широких пределах тепло- и электропроводность, магнитные и другие характеристики материалов. В композиционных материалах нуждаются космическая техника, энергетика, авиа- и ракетостроение, турбостроение, химическое машиностроение, судостроение и другие области промышленности.

Несмотря на существенные успехи в области материаловедения КМ, имеется много проблем, которые еще ждут своего решения. Среди них наиболее актуальны вопросы выбора оптимальных технологических процессов получения КМ. Неудачный выбор методов и режимов изготовления приводит к тому, что характеристики композиционного материала, предсказываемые теорией, на практике остаются нереализованными.

Для получения КМ используют методы обработки давлением, сварки, порошковой металлургии, литья. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Не существует универсальных способов, пригодных для получения любого композиционного материала. Выбор метода получения диктуется структурой и свойствами исходных компонентов, а также требованиями, предъявляемыми к работе материала в конкретной конструкции.

Настоящая книга посвящена композиционным материалам, изготавливаемым методом пропитки. Этот метод выбран прежде всего потому, что в последние годы его начинают все более широко применять для получения КМ и интерес к нему растет. Для примера можно указать, что из 60 патентов, полученных в 1975—1977 гг. в Японии на способы изготовления КМ, 24 (40 %) посвящены методу пропитки, 18 — методам порошковой металлургии, 13 — улучшению диффузионной сварки и 5 — методу направленной кристаллизации [37].

Повышенный интерес к методу пропитки в большой степени связан с тем, что он позволяет изготавливать композиции, получение которых другими методами либо невозможно, либо нерационально. Например, метод пропитки наиболее приемлем для изготовления металлов, армированных углеродными волокнами, ряда псевдосплавов и керметов, предназначенных для высокотемпературной эксплуатации, углеродных КМ и др. Основные его преимущества перед твердофазными методами состоят в возможности получения изделий сложной формы, повышенной производительности процесса, меньшим силовым воздействием на хрупкие компоненты, возможности использования жгутовых и тканых армирующих материалов, автоматизации и реализации непрерывных технологических процессов. Недостатки метода — более высокие температуры, необходимость строгого регулирования степени взаимодействия в ходе технологического цикла из-за большой скорости протекания диффузионных и химических процессов на границе раздела фаз, ограниченность круга компонентов в связи с требованиями обеспечения смачивания и большой разницей в температурах плавления.

Пропитанные материалы широко применяют для изготовления электрических контактов, подшипников скольжения, конструктивных элементов с повышенными демпфирующими свойствами, в качестве высокопрочных, термостой-

ких, жаропрочных, окалиностойких материалов и др. Их применение в технике с каждым годом расширяется, появляются новые системы с неизвестными ранее свойствами.

Все это свидетельствует о настоятельной потребности в издании специальной книги, посвященной теории и технологии материалов, получаемых методом пропитки, в которой были бы изложены современные представления о самом методе и о свойствах материалов, изготавливаемых по этому методу. Информация по частным вопросам содержится главным образом в журнальных статьях, сборниках трудов конференций, диссертациях и мало доступна широкому кругу читателей. В последние годы издали ряд монографий по композиционным материалам (например, [85, 123, 156]), но в них не ставилась задача систематизации информации о пропитанных КМ. Кроме того, в этих монографиях рассматриваются только армированные КМ и отсутствуют сведения о таких композитах как псевдосплавы и керметы.

До настоящего времени не опубликовано ни одной книги, в которой были бы собраны воедино сведения о КМ, получаемых пропиткой. Предлагаемая монография призвана в определенной мере восполнить имеющийся пробел. Авторставил перед собой задачу ознакомить читателей с современными методами пропитки, используемыми для получения КМ, с закономерностями процесса пропитки, свойствами пропитанных КМ и областями их применения. При этом основное внимание было удалено сравнительно новым материалам, интенсивно изучаемым в последние годы — армированным металлам, псевдосплавам и керметам, изготавливаемым пропиткой.

Автор выражает искреннюю признательность проф., докт. техн. наук Т.А. Чернышевой за ценные замечания, сделанные при рецензировании рукописи, и В.Г. Еневич за помощь в оформлении рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом композиционные материалы привлекают внимание все более широкого круга специалистов. Сочетание в одном материале веществ с различными физико-механическими свойствами позволяет получать композиции, обладающие уникальными показателями прочности, термостойкости, износостойкости, эрозионной стойкости и др. Большие возможности для создания новых КМ открывает метод пропитки. Его широко используют при изготовлении армированных КМ, псевдосплавов и керметов.

Армированные металлические материалы начали разрабатывать около 20 лет назад, и одним из первых методов их получения была пропитка. Этим способом изготавливали КМ Cu-W, являющиеся классическим примером системы с практически взаимно нерастворимыми компонентами. На этой системе, а также на системах Ag-W, Cu-Mo исследовали закономерности упрочнения металлов волокнами. Позже интерес к методу пропитки несколько упал, так как материаловеды сосредоточили свои усилия на разработке твердофазных методов, позволяющих снизить температуру процесса и тем самым предотвратить или существенно уменьшить нежелательные межфазные явления в КМ с химически взаимодействующими компонентами. Однако с расширением производства углеродных волокон и попытками создания углеалюминия, КМ С-С и др. интерес к получению армированных КМ пропиткой вновь взрос, поскольку для КМ, армированных жгутами из тонких волокон, легко разрушающихся или теряющих большую часть своей прочности под действием давления прессования, этот метод оказался более приемлемым, чем твердофазная технология.

Армированные КМ в большинстве случаев являются анизотропными, причем анизотропия закладывается в них преднамеренно, она присуща им из-за того, что в качестве арматуры используют волокна, ориентированные в определенных направлениях (исключение составляют так называемые квазизотропные КМ – хаотично армированные системы, в которых дискретные волокна располагаются статистически равномерно по всем направлениям, но на практике получить такие материалы сложно).

Псевдосплавы – это композиционные материалы, полученные в результате соединения в одном материале двух или более металлических компонентов различной физико-химической природы, причем в исходном состоянии либо все компоненты имеют порошкообразную форму, либо часть компонентов используется в виде порошка, а остальные вводятся в расплавленном состоянии.

В керметах один из компонентов (как правило, занимающий большую часть объема материала) – тугоплавкое соединение (оксид, карбид, нитрид, борид или их комбинация), а второй – металлы.

Основное различие между армированными материалами, с одной стороны, и псевдосплавами и керметами — с другой, состоит в форме исходных компонентов и структуре сформированных из них материалов. Армированные КМ имеют в подавляющем большинстве случаев матричную структуру, т.е. в них один из компонентов (матрица) непрерывен во всем объеме, а другой (арматура) является прерывистым, разделенным в объеме композиции.

Псевдосплавы и керметы также могут иметь матричную структуру, но чаще они обладают либо каркасной, либо стохастической структурой. Для КМ с каркасной структурой характерна непрерывность всех компонентов в объеме КМ, их можно представить как систему, состоящую из двух или более взаимопроникающих каркасов. Стохастической структурой обладают гетерогенные системы, в которых все фазы характеризуются неупорядоченным дискретным расположением в пространстве. В псевдосплавах и керметах не удается реализовать столь высокие показатели прочности и жесткости, как в армированных КМ, но они обладают рядом ценных характеристик, необходимых для многих областей техники (высокие антифрикционные и демпфирующие свойства, стойкость в интенсивных тепловых потоках, износостойкость, жаростойкость и др.).

Псевдосплавы и керметы обычно макроскопически изотропны, анизотропия в них, если возникает, то носит технологический, а не конструкционный характер, т.е. является результатом выполнения таких технологических операций, как прессование, прокатка, ковка, штамповка и т.п.

Не каждый КМ можно изготовить методом пропитки. Наиболее существенные ограничения на применение этого процесса накладывает межфазное взаимодействие в КМ. Для систем, образованных из компонентов, не растворимых один в другом в жидком и твердом состояниях, этот метод обычно эффективен, если обеспечивается смачивание более тугоплавкого компонента расплавом менее тугоплавкого компонента. Однако круг таких композиций ограничен. Поэтому для КМ, изготавливаемых пропиткой, в первую очередь возникает вопрос о совместимости компонентов и обеспечении стабильности КМ при повышенных температурах. Поэтому в данной книге наряду с изложением термодинамических основ смачивания и закономерностей процесса пропитки специально рассмотрено межфазное взаимодействие в КМ.

Глава 1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОПИТКИ

1. СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ

В технологических процессах получения композиционных материалов методом пропитки важнейшую роль играют явления смачивания твердых тел жидкостью и растекания жидкостей по поверхности твердых тел. Различают иммерсионное и контактное смачивание. Иммерсионное смачивание — смачивание при полном погружении твердого тела в жидкость, когда имеется граница раздела только между твердой и жидкой фазами. Контактным называют смачивание, в котором участвуют три фазы — твердая, жидкая и газообразная. В дальнейшем главным образом будет рассмотрено контактное смачивание.

Пусть на идеально гладкой однородной твердой горизонтальной поверхности расположена капля жидкости (рис. 1). Будем считать каплю достаточно малой, чтобы исключить влияние силы тяжести

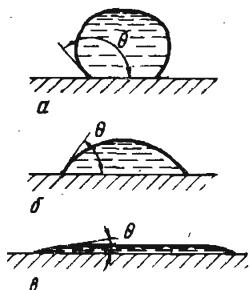


Рис. 1. Форма капли на поверхности твердого тела:
а — отсутствие смачивания; б — смачивание;
в — полное смачивание ($\theta \approx 0$)

на ее форму. Угол θ между касательной к поверхности жидкости и смоченной поверхностью твердого тела называется краевым углом θ . Его всегда отсчитывают от касательной к поверхности жидкости. Линия, вдоль которой соприкасаются все фазы (твердое тело, жидкость и газ), называется линией или периметром смачивания. Форма капли определяется соотношением молекулярного притяжения внутри жидкости и между молекулами твердого тела и жидкости.

Различают равновесные и неравновесные краевые углы. Равновесным называется краевой угол θ , устанавливающийся при нахождении системы в состоянии термодинамического равновесия. Он зависит только от величины поверхностных напряжений фаз, участвующих в смачивании. Краевые углы, устанавливающиеся при отклонении системы от состояния термодинамического равновесия, называют неравновесными. В дальнейшем обозначение θ будет использоваться только для равновесных углов. Неравновесные краевые углы, изменяющиеся в процессе растекания жидкости по поверхности твердого

тела, называют динамическими (θ_d). Неравновесные краевые углы могут изменяться во времени в результате испарения жидкости или ее взаимодействия с подложкой (растворения, химической реакции, адсорбции и др.).

Энергетическое состояние поверхности жидкости и твердого тела характеризуется удельной свободной поверхностной энергией f и поверхностным натяжением σ . Удельная свободная поверхностная энергия $f_{\alpha-\beta}$ поверхности раздела двух фаз (α и β) — отношение общей свободной энергии поверхностного слоя F_n к площади поверхности раздела фаз $S_{\alpha-\beta}$. Величина $F_n = F - (F_\alpha + F_\beta)$, где F — общая свободная энергия Гельмгольца двухфазной системы; F_α и F_β — свободные энергии Гельмгольца фаз α и β соответственно.

Поверхностным натяжением σ называется работа обратимого изотермического процесса образования единицы площади поверхности раздела фаз. Математически поверхностное натяжение поверхности раздела определяется как частная производная общей энергии Гельмгольца двухфазной системы по площади межфазной поверхности: $\sigma_{\alpha-\beta} = (\partial F / \partial S_{\alpha-\beta})_{T, V, n_i}$, где T — температура; V — объем многокомпонентной системы; n_i — число молей компонента i .

Удельная свободная поверхностная энергия $f_{\alpha-\beta}$ и поверхностное натяжение $\sigma_{\alpha-\beta}$ связаны соотношением $f_{\alpha-\beta} = \sigma_{\alpha-\beta} + \sum_{i=1}^n \mu_i \Gamma_i$, где $\mu_i = (\partial F / \partial n_i)_{T, V, S_{\alpha-\beta}}$ — химический потенциал компонента i ; Γ_i — адсорбция этого компонента на поверхности раздела фаз (избыток концентрации компонента i в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме). Для однокомпонентных систем $\Gamma = 0$ и $f_{\alpha-\beta} = \sigma_{\alpha-\beta}$. В многокомпонентных системах адсорбция $\Gamma \neq 0$.

На границе раздела однокомпонентная жидкость — газ на единицу длины линии смачивания действует сила ω_{cm} , направленная по касательной к поверхности раздела фаз и численно равная поверхностному натяжению жидкости σ . Однако физический смысл ω_{cm} и σ различен. Сила ω_{cm} является векторной величиной, а работа σ — скаляром.

Соотношение между поверхностным натяжением и краевым углом смачивания твердого тела жидкостью устанавливается уравнением Юнга

$$\cos \theta = (\sigma_{t-g} - \sigma_{t-j}) / \sigma_{j-g}, \quad (1)$$

где σ_{t-g} , σ_{t-j} и σ_{j-g} — поверхностные натяжения границ раздела твердое тело — газ, твердое тело — жидкость и жидкость — газ.

Взаимодействие жидкой и твердой фаз характеризуется работой адгезии W_a , равной работе, затрачиваемой на отделение жидкости от твердой подложки и отнесенной к площади контакта. При площади контакта S_{t-j} работа адгезии равна разности свободных поверхност-

ных энергий в конечном и начальном состояниях системы, т.е. $W_a = f_{t-g} + f_{j-k} - f_{t-j}$. Для однокомпонентных жидкостей в силу равенства поверхностной энергии и поверхностного натяжения [88]

$$W_a = \sigma_{t-g} + \sigma_{j-k} - \sigma_{t-j}. \quad (2)$$

Чем сильнее взаимодействие контактирующих фаз, тем больше работа адгезии.

Взаимодействие частиц одной фазы характеризуется работой коэффициентом W_k , равной работе, затраченной на разделение однородных по составу твердых или жидких тел на две части в расчете на единицу поверхности. Для жидкости $W_k = 2\sigma_{j-k}$.

Из сопоставления приведенных выше формул следует, что

$$\cos \theta = (2W_a - W_k)/W_k \text{ или } \cos \theta = (W_a - \sigma_{j-k})/\sigma_{j-k}.$$

В зависимости от значений равновесного краевого угла различают три основных случая [124]:

1. Полное смачивание, когда равновесный краевой угол не устанавливается ($\theta \rightarrow 0$). Характеристикой этого случая служит коэффициент растекания $S_p = \sigma_{t-g} - \sigma_{t-j} - \sigma_{j-g}$. С учетом выражения (2) $S_p = W_a - 2\sigma_{j-k}$, откуда следует, что для полного смачивания необходимо, чтобы работа адгезии в 2 раза или более превышала величину поверхностного натяжения жидкости.

2. Ограниченнное смачивание, характеризуемое острыми краевыми углами ($0 < \theta < 90^\circ$); при этом $W_a > 0,5 W_k$.

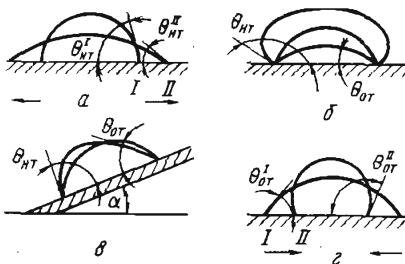
3. Несмачивание, когда $90^\circ < \theta < 180^\circ$. Этот случай реализуется, если $W_a < 0,5 W_k$.

Уравнение (2) выведено в предположении, что жидкость взаимодействует с бесконечной идеальной плоскостью твердого тела при изобарно-изотермических условиях в отсутствие фазовых превращений. При смачивании реальных пористых систем растворами или очень тонкими жидкими пленками возможны значительные отклонения от уравнения (2).

Реальные поверхности, в частности поверхности волокон и внутренние поверхности пор, имеют шероховатости, локальные неоднородности, микротрешины и другие несовершенства, которые оказывают существенное влияние на процессы смачивания и пропитки. Это влияние сказывается в первую очередь на величине краевых углов смачивания, которые могут отличаться от равновесных. Неоднородности структуры и химического состава поверхности способствуют проявлению гистерезиса смачивания — свойства жидкости образовывать на твердой подложке несколько устойчивых (метастабильных) статических краевых углов, отличных от равновесного.

Самопроизвольный процесс течения жидкости по твердой поверхности называется растеканием. Он осуществляется за счет уменьшения свободной поверхностной энергии системы. Различают две разновид-

Рис. 2. Краевые углы натекания $\theta_{\text{нт}}$ и оттекания $\theta_{\text{от}}$ при изменении смоченной площади (a , z) и объема капли (b), а также возле передней и задней кромки капли на наклонной плоскости (v): I , II – последовательные положения периметра смачивания



ности растекания: натекание, при котором поверхность раздела жидкость – твердое тело увеличивается, и оттекание, вызывающее уменьшение межфазной поверхности. Соответственно можно рассматривать краевые углы натекания $\theta_{\text{нт}}$ и оттекания $\theta_{\text{от}}$ (рис. 2), которые формируются при растекании. Углы $\theta_{\text{нт}}$ и $\theta_{\text{от}}$ являются динамическими и формируются в процессе ограниченного смачивания. При этом скорость растекания может характеризоваться производной $d\theta_{\text{нт}}/dt$ или $d\theta_{\text{от}}/dt$. Величины $\theta_{\text{нт}}$ и $\theta_{\text{от}}$ изменяются от некоторого начального значения до конечного, приближающегося в пределе к равновесному. Характеристикой растекания при полном смачивании служит скорость перемещения линии смачивания по твердой поверхности [124].

Краевые углы натекания $\theta_{\text{нт}}$ могут образовываться не только при увеличении смоченной поверхности (см. рис. 2, a), но также при увеличении объема капли при постоянной горизонтальной площади межфазной поверхности (см. рис. 2, b) и у переднего края капли, находящейся на наклонной плоскости (см. рис. 2, v).

Краевые углы оттекания образуются при оттекании жидкости с ранее смоченного участка, например при снижении температуры (см. рис. 2, z), при уменьшении объема капли и постоянной смоченной площади, например при испарении, (см. рис. 2, b), а также у задней кромки капли, лежащей на наклонной плоскости (см. рис. 2, v).

Различие в значениях $\theta_{\text{нт}}$ и $\theta_{\text{от}}$ связано с гетерогенной структурой поверхности – величина краевого угла зависит от того, в какой последовательности происходит соприкосновение соседствующих твердых фаз с жидкостью (статический гистерезис); наличием на твердой поверхности различных препятствий, мешающих растеканию жидкости (кинетический гистерезис), и физико-химическим взаимодействием жидкости с подложкой (физико-химический гистерезис) [124].

Наличие шероховатости вызывает состояние метастабильного равновесия системы, при котором краевые углы могут отличаться от истинного равновесного значения. Их величина будет зависеть от направления растекания и его связи с направлением микронеровностей поверхности, формы этих микроповерхностей и др.

Если взаимодействие фаз, участвующих в смачивании, сопровождается химическими реакциями, диффузией, полиморфными и структурными превращениями, то образующая система является неравновесной. Взаимодействие фаз в таких системах может оказывать большое влияние на межфазное поверхностное натяжение, а также на величину поверхностного натяжения жидкости. Эти изменения носят необратимый характер. В результате образования новых химических соединений или растворов на границе контакта фаз изменяется равновесная работа адгезии W_a , причем в одних случаях величина W_a возрастает (при контакте графита с расплавленным оловом или с насыщенным сплавом Sn–Ge), а в других уменьшается (смачивание серебра, никеля и железа жидким оловом). В последнем случае на начальной стадии взаимодействия жидкость может хорошо смачивать подложку, но затем образование новой фазы в зоне смачивания может привести к увеличению краевого угла и жидкость будет собираться в отдельные капли [88].

На поверхности твердых тел часто может находиться оксидная пленка, препятствующая смачиванию, однако в ряде случаев она разрушается, как это имеет место при контакте молибдена и вольфрама с жидким оловом. При сравнительно низких температурах в этих системах формируются большие краевые углы, но при достаточном нагреве оксиды вольфрама и молибдена сублимируют и смачивание резко улучшается [88].

2. КАПИЛЛЯРНОЕ ДАВЛЕНИЕ

Самопроизвольная пропитка происходит под действием капиллярного давления, которое возникает из-за искривления поверхности жидкости и зависит от ее формы. Форма поверхности жидкости возле твердого тела определяется характером смачивания. Давление p_ρ поверхностного слоя жидкости, обусловленное силами молекуллярного притяжения, зависит от кривизны поверхности и выражается соотношением

$$p_\rho = p_0 + 2\sigma_{\text{ж}-\text{г}}/\rho,$$

где p_0 – давление жидкости с плоской поверхностью; $(1/\rho) = \rho_1 \times \rho_2/2(\rho_1 + \rho_2)$ – средняя кривизна поверхности жидкости; ρ_1 и ρ_2 – радиусы кривизны двух главных сечений (сечений поверхности двумя взаимно перпендикулярными плоскостями, проходящими через нормаль к данной точке на поверхности).

Для выпуклых поверхностей давление $p_\rho > p_0$, а для вогнутых $p_\rho < p_0$. Разность $p_\rho - p_0$ называется капиллярным давлением

$$p_K = p_\rho - p_0 = 2\sigma_{\text{ж}-\text{г}}/\rho.$$

Для выпуклых поверхностей p_K положительно, для вогнутых –

отрицательно, а для плоских – равно нулю. Если поверхность жидкости имеет форму сферы радиуса r , то $p_k = 2\sigma_{ж-г}/r$, так как $\rho_1 = \rho_2 = r$, а если форму цилиндра радиуса r , то $p_k = \sigma_{ж-г}/r$, так как $\rho_1 = r$, $\rho_2 = \infty$.

Капиллярное давление обуславливает подъем смачивающей и опускание несмачивающей жидкости в капиллярной трубке на высоту l , которая по формуле Жюрена равна

$$l = 2\sigma_{ж-г}/\rho g (\gamma_ж - \gamma_п),$$

где ρ – радиус мениска жидкости; g – ускорение свободного падения; $\gamma_ж$ и $\gamma_п$ – плотность жидкости и пара соответственно.

Если принять, что $\gamma_ж \gg \gamma_п$ и что мениск имеет сферическую форму, то для цилиндрического капилляра радиусом r имеет место соотношение $\rho = r/\cos \theta$, и формула Жюрена приобретает вид

$$l = 2\sigma_{ж-г} \cos \theta / \rho g \gamma_ж.$$

Если периметр сечения капилляра имеет форму ломаной линии с острыми углами, то смачивающая жидкость может задерживаться в этих углах, образуя жидкые "усы", расположенные вдоль стенок капилляра и постепенно переходящие в основной мениск.

Капиллярное давление p_k в капиллярах любой формы можно рассчитать по формуле

$$p_k = (\sigma_{ж-г}/\omega_r) (L_{ж-г} + L_{т-г} \cos \theta),$$

где ω_r – площадь поперечного сечения капилляра, занятая газом (остальная часть сечения приходится на жидкые "усы"); $L_{ж-г}$ и $L_{т-г}$ – периметры, ограничивающие площади контакта жидкость – газ и твердое тело – газ соответственно. Например, в капилляре квадратного сечения жидкость может подняться вдоль ребер, если $\theta < \pi/4$. При $\pi/4 < \theta < \pi/2$ жидкие "усы" не образуются. При полном смачивании ($\theta \rightarrow 0$) капиллярное давление в капилляре с квадратным сечением в 2 раза больше, чем с круглым [152].

Поскольку реальные структуры пропитываемых пористых порошковых каркасов или пучков волокон не являются идеальными, их представление в виде системы цилиндрических капилляров требует введения в качестве расчетного некоторого эффективного радиуса капилляров $r_{\text{эфф}}$. Для пучка волокон, уложенных в одном направлении на равном расстоянии по схеме квадратной упаковки, эффективный радиус капилляров определяют из приближенного соотношения [111]:

$$r_{\text{эфф}} \approx (0,5 \sqrt{\pi/V_f} - 1) d_f/2,$$

а при гексагональной упаковке – по формуле [85, 111]

$$r_{\text{эфф}} \approx [\sqrt{\pi/(2\sqrt{3}V_f)} - 1] d_f/2,$$

где V_f и d_f – объемная доля и диаметр волокон соответственно.

Капиллярное давление жидкости между волокнами, расположеными по квадратной схеме, составит [85]

$$p_k \approx 4\sigma_{jk-g} \cos \theta / [0.5 \sqrt{\pi/V_f} - 1] d_f,$$

а по гексагональной схеме

$$p_k \approx 4\sigma_{jk-g} \cos \theta / \left\{ [\sqrt{\pi/(2\sqrt{3}V_f)} - 1] d_f \right\}.$$

Эффективный радиус капилляров (пор) в реальных пористых порошковых каркасах определяют экспериментально методами вдавливания ртути в поры или вытеснения жидкости из пор, фильтрации газа или жидкости с использованием совместного решения уравнений Дарси и Гагена-Пуазейля, а также металлографическим путем. Методы определения эффективных размеров пор подробно рассмотрены в работе [15].

Для капиллярных систем по аналогии с потенциалом поля тяжести вводится понятие капиллярного потенциала ψ_k – потенциальной энергии поля капиллярных сил, отнесенной к массе жидкости [83]. Для цилиндрического капилляра

$$\psi_k = (1/\rho) 2\sigma_{jk-g} / \gamma_j = 2\sigma_{jk-g} \cos \theta / (r \gamma_j).$$

Для смачивающей жидкости капиллярный потенциал отрицателен, так как $1/\rho > 0$, а для несмачивающей – положителен. Смачивающая жидкость под действием капиллярных сил всегда перемещается от низшего потенциала к высшему, т.е. происходит перекачка жидкости из широких капилляров в узкие. Для пористого тела это означает, что пропитывающий металл будет перетекать из пор большого диаметра в мелкие поры. Несмачивающая жидкость перемещается от высшего потенциала к низшему. Например, в коническом капилляре с горизонтальной осью симметрии смачивающая жидкость будет перемещаться в сторону более узкого сечения до тех пор, пока мениск

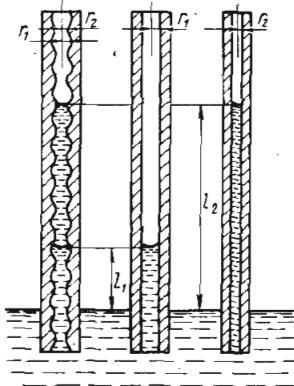


Рис. 3. Равновесие жидкости в четочном капилляре

не дойдет до крайнего положения. В горизонтальном цилиндрическом капилляре разность потенциалов в различных сечениях, перпендикулярных к его оси, равна нулю, и столбик жидкости в нем под действием капиллярных сил перемещаться не будет. Поры в пористом теле считаются капиллярными, а само тело — капиллярно-пористым, если капиллярный потенциал значительно больше потенциала поля тяжести, определяемого выражением $\psi_{\text{п.т}} = gl$.

Для капиллярных тел характерен капиллярный гистерезис. Суть его легко понять при рассмотрении равновесия столба жидкости в четочном капилляре, т.е. в капилляре, радиус которого периодически то увеличивается, то уменьшается (рис. 3). Пусть радиус самого широкого сечения четочного капилляра r_1 , а самого узкого r_2 . Если нижний конец такого капилляра погрузить в смачивающую жидкость, то она поднимется на высоту l_1 , соответствующую высоте поднятия в цилиндрическом капилляре радиусом r_1 . Если же четочный капилляр полностью погрузить в жидкость, а затем поднять так, чтобы в жидкости остался, как и в предыдущем случае, только нижний конец, то высота столба жидкости составит величину l_2 , соответствующую высоте поднятия жидкости в цилиндрическом капилляре радиусом r_2 . Это значит, что $l_2 > l_1$. Задержка жидкости на более высоком уровне, обусловливаемая нахождением мениска в суженном участке капилляра, называется капиллярным гистерезисом [83].

3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ПРОПИТКИ

Термодинамические основы

Движущей силой процесса самопроизвольной пропитки является стремление системы пористое тело — жидкость к уменьшению свободной энергии F . Пропитка будет происходить при условии, что $\Delta F < 0$. Если пренебречь изменением объема при контактном взаимодействии твердого тела с жидкостью, то изменение свободной энергии системы в процессе пропитки можно рассчитать следующим образом [35]:

$$\Delta F = \sigma_{\text{T}-\text{Г}} \Delta S_{\text{T}-\text{Г}} + \sigma_{\text{Ж}-\text{Г}} \Delta S_{\text{Ж}-\text{Г}} + \sigma_{\text{T}-\text{Ж}} \Delta S_{\text{T}-\text{Ж}}, \quad (3)$$

где $\Delta S_{\text{T}-\text{Г}}$, $\Delta S_{\text{Ж}-\text{Г}}$ и $\Delta S_{\text{T}-\text{Ж}}$ — изменение площади поверхности на границах раздела твердое тело — газ, жидкое тело — газ и твердое тело — жидкость соответственно. При пропитке граница раздела твердое тело — газ замещается границей раздела твердое тело — жидкость, поэтому $\Delta S_{\text{T}-\text{Ж}} = -\Delta S_{\text{T}-\text{Г}}$, а поверхность раздела жидкость — газ практически остается постоянной ($\Delta S_{\text{Ж}-\text{Г}} = 0$). В связи с этим условие $\Delta F < 0$ с учетом выражения (3) можно преобразовать к виду

$$\sigma_{\text{T}-\text{Г}} - \sigma_{\text{T}-\text{Ж}} > 0. \quad (4)$$

Неравенство (4) является условием самопроизвольной пропитки,

однако входящие в него величины поверхностных натяжений трудно определимы экспериментально и не поддаются точному теоретическому расчету. Поэтому это условие обычно преобразуют к более удобному для практического применения виду. Воспользовавшись уравнением (1), представим условие (4) в виде

$$\sigma_{ж-г} \cos \theta > 0. \quad (5)$$

В данной форме условие самопроизвольной пропитки широко используют для прогнозирования возможности осуществления пропитки в конкретных системах. Оно содержит достаточно надежно экспериментально измеряемые значения поверхностного натяжения пропитывающей жидкости $\sigma_{ж-г}$ и краевого угла смачивания ею поверхности твердого тела θ , которые имеются в справочниках для большого числа систем.

Из выражения (5) следует, что самопроизвольная пропитка возможна только в том случае, если расплавленный металл смачивает пропитываемое твердое тело, т.е. если $\theta < 90^\circ$. Чем меньше угол смачивания, тем легче должна осуществляться пропитка, так как при этом увеличивается ее движущая сила ΔF . Если θ близок к 90° , то движущая сила пропитки будет мала, и для активного прохождения процесса может понадобиться приложение внешнего давления. При $\theta < 90^\circ$ уменьшение поверхностного натяжения жидкости будет способствовать пропитке, облегчая условия ее протекания. Снизить $\sigma_{ж-г}$ можно за счет введения в пропитывающую жидкость поверхностно-активных добавок, которые могут адсорбироваться на поверхностях раздела, улучшая смачивание.

При анализе закономерностей самопроизвольной пропитки в той или иной системе следует исходить не из равновесных значений θ , а из значений краевых углов $\theta_{нт}$ при натекании со скоростями, соответствующими скорости пропитки. Обычно $\theta_{нт} > \theta$, причем чем больше скорость натекания, тем больше различие между $\theta_{нт}$ и θ . Если не учитывать этого факта, то прогноз, сделанный на основании условия (5), может не соответствовать экспериментальным наблюдениям, проводимым в течение короткого отрезка времени. Несоответствие исчезает при длительном контакте пористого тела и жидкости, достаточном для достижения равновесных условий, поскольку это несоответствие связано не с термодинамическими, а с кинетическими факторами.

Условие (5) свидетельствует лишь о возможности или невозможности самопроизвольной пропитки в данной системе. Если расчеты дают отрицательный результат, то самопроизвольная пропитка невозможна при любой длительности контакта и любых технологических схемах; если же результат положительный, то это еще не означает, что практически пропитка всегда осуществима, необходимо дополнительно учитывать кинетические факторы, в частности, скорость натекания,

а также технологические особенности, связанные с возможностью образования оксидных пленок на поверхности твердой фазы и жидкости, шероховатостью поверхности и пр. [35].

Кинетика самопроизвольной пропитки

Теоретическое описание кинетики пропитки базируется на классической гидродинамике вязкой жидкости. Но для математического решения гидродинамических задач необходимо знать граничные условия и уметь их описывать математически. Для случая пропитки реальных пористых тел такое описание не представляется возможным из-за сложности поровой структуры. Поэтому математическая теория течения жидкости при пропитке должна быть либо статистической, либо базироваться на моделях, которые в большей или меньшей степени идеализируют реальную структуру, позволяя при этом получить количественные решения, оперирующие с макроскопическими характеристиками течения. Последний подход применяют достаточно успешно. При этом в большинстве случаев рассматривают движение в капиллярах простой формы.

Самопроизвольное движение смачивающей жидкости в одиночном цилиндрическом капилляре, расположенном под углом β к горизонту и погруженном одним концом в жидкость, описывается дифференциальным уравнением [83]

$$(d^2l/d\tau^2) + 1/l (dl/d\tau)^2 + 8\eta/r^2 \gamma_{jk} (dl/d\tau) + \\ + g \sin \beta - (2\sigma_{jk-g}/\rho \gamma_{jk} l) = 0, \quad (6)$$

где l — длина столба жидкости в капилляре; τ — время; η — коэффициент динамической вязкости жидкости; r — радиус капилляра; ρ — радиус кривизны мениска. При выводе уравнения (6) принимали, что вдали от мениска имеет место параболический закон распределения скоростей. Обычно первыми двумя членами этого уравнения можно пренебречь и привести его к упрощенному уравнению скорости движения жидкости

$$v = dl/d\tau = (r^2 \gamma_{jk}/8\eta) [(2\sigma_{jk-g}/\rho \gamma_{jk} l) - g \sin \beta]. \quad (7)$$

Используя понятие капиллярного потенциала, можно записать

$$v = dl/d\tau = (r^2 \gamma_{jk}/8\eta) \psi/l,$$

где $\psi = \psi_k - \psi_{n.t}$ — избыточный капиллярный потенциал; ψ_k — капиллярный потенциал цилиндрического канала; $\psi_{n.t}$ — потенциал поля тяжести на высоте l , равный gl .

Уравнение движения жидкости в капилляре произвольной формы имеет вид

$$v = dl/d\tau = (r^2 \gamma_{jk}/8\eta) \partial \psi / \partial l,$$

где $\partial \psi / \partial l$ — градиент избыточного капиллярного потенциала (для элементарного цилиндрического капилляра $\partial \psi / \partial l = \psi / l$).

При анализе процесса пропитки, осуществляющейся поднятием жидкости капиллярными силами на небольшую высоту, можно пренебречь величиной $g \sin \beta$ в выражении (7) и записать для скорости пропитки

$$v = dl/d\tau = p_k d_{\text{эфф}}^2 / 32\eta l,$$

где $d_{\text{эфф}}$ — эффективный диаметр капилляров.

На основании многочисленных экспериментальных данных по кинетике самопроизвольной пропитки установлено, что в большинстве случаев продвижение жидкости в пористом теле подчиняется степенному закону

$$l^n = kt, \quad (8)$$

где l — длина пропитанного слоя; n и k — постоянные.

Теоретически Уошберном было показано, что в случае ламинарного течения вязкой жидкости по капилляру круглого сечения под действием только капиллярных сил $n = 2$ и

$$k = \sigma_{\text{ж-г}} \cos \theta r / 2\eta. \quad (9)$$

Если реальную структуру пор в пропитываемом материале рассматривать как систему каналов правильного кругового сечения, имеющих эффективный радиус $r_{\text{эфф}}$, то кинетическое уравнение пропитки может описываться уравнением Уошбера

$$l^2 = \sigma_{\text{ж-г}} \cos \theta r_{\text{эфф}} \tau / 2\eta. \quad (10)$$

Если пористый материал удается представить в виде совокупности капиллярных трубок различного радиуса (r_1, r_2, \dots, r_n), то объем перемещенной в таком материале жидкости определится уравнением [35]

$$V = k (\tau \sigma_{\text{ж-г}} \cos \theta / \eta)^{1/2},$$

$$\text{где } k = 0,5 \pi \sum_{i=1}^n r_i^{5/2}.$$

Однако такая идеализация пористой структуры не всегда оправдана. Обычно капилляры имеют переменное сечение как по форме, так и по размеру, и скорость продвижения мениска в капиллярах разного сечения неодинакова.

Б.В. Дерягин предложил теоретический подход к оценке скорости пропитки, при котором не делается каких-либо допущений относительно структуры пор. Принимается, что течение жидкости при пропитке является ламинарным, высвобождающаяся в результате самопроизвольной пропитки свободная энергия расходуется на преодоление вязких сил в жидкости, а сам процесс пропитки носит термодина-

мически обратимый характер (отметим, что это допущение заведомо не соответствует реальности, так как для обратимости процесса необходимо его прохождение с очень малой скоростью, тогда как пропитка происходит достаточно быстро). Кроме того, предполагалось, что поры полностью заполняются жидкостью, и позади мениска не остается защемленных пузырьков воздуха.

Б.В. Дерягиным получено кинетическое уравнение пропитки пористых тел в виде

$$l^2 = 2k_{\Phi} \tau \frac{S_0}{\Pi^2} \sigma_{ж-г} \cos \theta, \quad (11)$$

где k_{Φ} — коэффициент фильтрации; S_0 — удельная поверхность пористого тела; Π — пористость.

Количественно это уравнение не всегда согласуется с экспериментом, что связано с грубыми приближениями, лежащими в его основе, однако качественно экспериментальные зависимости хорошо следуют закону $l^2 \sim t$, вытекающему как из выражения (11), так и из (10).

Для экспериментального определения скорости самопроизвольной пропитки пористых материалов расплавленными металлами наиболее широко применяется метод измерения масс. Образец постоянного сечения из материала, подлежащего пропитке, взвешивают и устанавливают вертикально таким образом, чтобы его нижний торец соприкасался с жидким металлом, после чего начинают отсчет времени пропитки. Скорость пропитки определяют по увеличению массы образца за фиксированное время. Процесс проводят в изотермических условиях, при этом образец предварительно нагревают до температуры жидкого металла. Результаты опытов изображают графически в координатах $(\Delta m/D^2)^2 - \tau$, где $\Delta m/D^2$ — приведенный привес (пропорционален глубине пропитки l); Δm — увеличение массы образца при пропитке; D — диаметр образца. Предполагается, что жидкость продвигается в пористых металлах плоским фронтом. Многочисленные данные по самопроизвольной изотермической пропитке твердых металлов и керамики расплавленными металлами хорошо укладываются на прямую линию в указанных координатах. Это свидетельствует о том, что для них справедлива зависимость (10), которую часто преобразуют к более удобному для экспериментаторов виду:

$$(\Delta m/D^2)^2 = k_1 \tau,$$

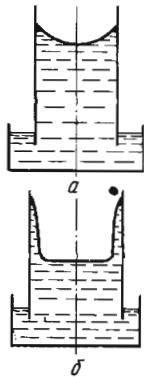
где k_1 — константа скорости пропитки, пропорциональная коэффициенту k в уравнениях (8) и (9).

В соответствии с выражением (9) k , а следовательно, и k_1 увеличиваются пропорционально эффективному диаметру пор, поэтому скорость пропитки возрастает с увеличением среднего размера пор.

С повышением температуры величина k_1 растет по экспоненциальному закону $k_1 = A \exp(-Q/RT)$, где Q – энергия активации процесса пропитки; A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная. Энергию Q обычно определяют из температурной зависимости k_1 .

Рассмотренные теории самопроизвольной пропитки предполагают, что в процессе заполнения пор жидкостью величина $\sigma_{ж-g}$ практически не изменяется и мениск^к перемещается под действием капиллярной силы, равной $\sigma_{ж-g} \cos \theta$ (рис. 4, а). Однако в ряде случаев мениск^к в каналах может перемещаться по механизму растекания (рис. 4, б), при этом в процессе пропитки изменяется величина поверхности раздела жидкость – газ ($\Delta S_{ж-g} \neq 0$). Подобный механизм действует, например, при пропитке графита расплавами тугоплавких металлов. Для таких случаев связь между высотой подъема жидкости l в единичном капилляре, нижний торец которого соприкасается с жидкостью, и временем пропитки τ выражается уравнением [31]

$$\frac{l}{\Delta f n \ln r - \pi r^2 \gamma_{ж-g} g \ln r} = - \int_0^\tau \frac{d\tau}{2\pi n},$$



где Δf – уменьшение свободной поверхностной энергии при растекании жидкости по внутренней поверхности капилляра; n – безразмерный коэффициент, зависящий от радиуса капилляра r (при изменении l от 0,001 до 4 см и $r = 10^{-2}, 10^{-3}$ и 10^{-4} см n соответственно равно 0,5; 0,15 и 0,05).

Рис. 4. Схема перемещения смачивающей жидкости в капилляре сплошным мениском (а) и по механизму растекания (б)

Пропитка графита расплавами металлов IVA группы сопровождается науглероживанием жидкого металла, что приводит к изменению его динамической вязкости. Если это изменение происходит в соответствии с уравнением $\eta = N\eta_0 \tau^{0,5}$, где η_0 – исходная вязкость; N – коэффициент скорости науглероживания жидкого металла, то зависимость высоты подъема жидкости от времени выражается уравнением

$$l = \frac{2,3 (-\lg r)}{\pi \eta_0 N} (\Delta f n - \pi r^2 \gamma_{ж-g} g) \tau^{0,5}.$$

Для пористого тела, имеющего открытую пористость Π и площадь поперечного сечения A и касающегося нижним торцом поверхности

расплава, масса пропитывающей это тело жидкости изменяется в соответствии с соотношением

$$M_{\text{пр}} = \frac{0,73 (-\lg r) A \bar{\gamma}_j}{N \eta_0} (\Delta f n - \pi r^2 \gamma_j g) r^{0,5}.$$

Если пропитка осуществляется жидкостью, растекающейся тонким слоем по верхней поверхности пористого тела, то [31]

$$M_{\text{пр}} = \frac{0,73 (-\lg r) A \bar{\gamma}_j}{N \eta_0} (\Delta f n + \pi r^2 \gamma_j g) r^{0,5}.$$

4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОПИТКИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Закон Дарси

Течение жидкости в пористой среде может быть обусловлено гравиентом давления по длине потока, а также электрическим и температурным градиентами. Течение может быть ламинарным и турбулентным. В первом случае элементы жидкости, проходящие через заданную точку, движутся по одной и той же траектории, а во втором между траекториями элементов жидкости имеется лишь частичная связь. Мерой внутреннего трения между слоями жидкости, текущими с различной скоростью, является ее вязкость. При ламинарном течении со стороны твердого тела на вязкую жидкость действует сила $T_{вз}$, стремящаяся затормозить ее движение. Для медленного (безинерционного) движения в пористом теле величина $T_{вз}$ в соответствии с законом Ньютона может быть выражена соотношением $T_{вз} = B \eta q l_0$, где B – коэффициент, пропорциональный удельной поверхности пористого тела; q – объемный расход жидкости при течении через образец; l_0 – длина образца.

Если рассматривать вертикальное движение жидкости вверх, то сила $T_{вз}$ направлена вниз. В том же направлении действует сила тяжести жидкости $T_g = \gamma_j A l_0 g$, где γ_j – плотность жидкости; A – площадь поперечного сечения. Силы $T_{вз}$ и T_g должны уравновешиваться внешней силой T_p , создаваемой перепадом давлений на нижнем (p_n) и верхнем (p_v) торцах образца и направленной вверх. Так как поры занимают Π -ю часть площади торцов, то $T_p = (p_n - p_v) A \bar{P}$.

В случае установившегося течения

$$B \eta q l_0 + \gamma_j (A l_0) g = (p_n - p_v) A \bar{P},$$

откуда приходим к закону Дарси, связывающему объемный расход жидкости q с перепадом давлений $\Delta P = (p_n - p_v)$ [64]:

$$q = -KA [(p_v - p_n) + \gamma_j gl_0] / \eta l_0,$$

где $K = \Pi/B$ — проницаемость пористого тела, определяемая его пористостью и структурой.

Для горизонтального потока член $\gamma_B gl_0$ равен 0, и закон Дарси приобретает вид [64]

$$q = KA\Delta p/\eta l_0.$$

На практике закон Дарси можно применять не только для уставившегося течения, но и когда расход q переменный. Это связано с тем, что вязкие силы существенно превосходят любые другие силы, связанные даже с относительно быстрым изменением скорости ламинарного потока в пористом материале.

При очень больших значениях расхода жидкости ламинарный режим течения нарушается и переходит в турбулентный, характеризуемый числом Рейнольдса. В пористых телах этот переход осуществляется не скачком, а плавно, при этом закон Дарси перестает быть справедливым.

Различают среднюю скорость движения жидкости в порах v и скорость фильтрации жидкости v_ϕ . Величину v рассчитывают по площади пустот в поперечном направлении, а v_ϕ — по полному сечению пористого образца. Они связаны между собой простой зависимостью $v = v_\phi/\Pi$.

Пропитка в ламинарном режиме

При достаточно больших размерах пор и не очень больших перепадах давлений на входном и выходном сечениях в порах устанавливается ламинарный режим течения жидкости, средняя скорость движения которой определяется уравнением Дарси

$$v = k(p_{\text{вх}} - p_{\text{вых}})/(\eta l_0 \Pi).$$

В работе [15] это выражение имеет вид

$$v = (p_{\text{вх}} - p_{\text{вых}})/(\alpha \eta l_0 \Pi),$$

где $\alpha = 1/k$ — вязкостный коэффициент.

Для описания скорости ламинарного течения расплавленного металла в промежутках между волокнами, ориентированными в одном направлении, используют уравнение Гагена—Пуазейля, устанавливающее связь между градиентом давления и скоростью движения жидкости в цилиндрическом канале:

$$v = (p_{\text{вх}} - p_{\text{вых}}) d_{\text{эф}}^2/(32 \eta l_0), \quad (12)$$

где $d_{\text{эф}}$ — эффективный диаметр промежутков между волокнами.

Если перепад внешнего давления на входе и выходе соизмерим с лапласовским давлением, то в случае ламинарного течения в вертикальном направлении следует учитывать влияние поверхностного

натяжения жидкости $\sigma_{ж-г}$ и веса столба жидкости. Тогда выражение (12), согласно работе [82], примет вид

$$v = (\Delta p d_{\text{ЭФ}}^2 - 4 \sigma_{ж-г} d_{\text{ЭФ}} - \gamma_{ж} l_0 d_{\text{ЭФ}}^2) / (32 \eta l_0). \quad (13)$$

Из приведенных уравнений следует, что скорость пропитки под давлением определяется величиной перепада давлений, пористостью пропитываемого тела и вязкостью пропитывающей жидкости, величина которой существенно зависит от температуры. В случае армированных материалов на скорость пропитки под давлением влияют размеры промежутков между волокнами.

Пропитка в турбулентном режиме

Турбулентный режим движения жидкости при пропитке характеризуется появлением инерционных сил, значительно превышающих силы трения внутри жидкости. При турбулентном режиме скорость течения жидкости в пористом теле пропорциональна корню из градиента давлений [15] :

$$v = \sqrt{(p_{вх} - p_{вых}) / (\beta \gamma_{ж} l_0)} / \Pi,$$

где β – инерционный коэффициент, зависящий от структуры пористого тела и определяемый экспериментально.

В случае пропитки пучка волокон скорость турбулентного движения можно определить из уравнения [82]

$$v = \sqrt{\Delta p d_{\text{ЭФ}} g / (2 f_{\Phi} \gamma_{ж} l_0)},$$

где f_{Φ} – коэффициент трения Фаннинга.

Пропитка в переходном режиме

Поскольку занятное порами пространство в реальных материалах образуется сетью сообщающихся искривленных каналов с переменной площадью и формой сечения, причем размеры пор и неровностей, возникающих на их поверхности, иногда соизмеримы, то в соседних порах могут возникать различные режимы течения. В связи с этим переход от ламинарного течения к турбулентному происходит постепенно, а не скачком, как при течении в трубах. Переходный режим пропитки в работе [15] описывают зависимостью

$$(p_{вх} - p_{вых}) / l_0 = \alpha \eta v \Pi + \beta \gamma_{ж} v^2 \Pi^2,$$

которая учитывает как потери давления на трение в жидкости, так и на преодоление сил инерции. Связь между градиентом давления Δp и скоростью пропитки v для ламинарного, турбулентного и переходного режимов можно представить в виде единой зависимости

$$\Delta p/l_0 = \xi \gamma_k v^2/2d,$$

где ξ – коэффициент гидравлического сопротивления пористого тела; d – средний размер пор. Величина ξ зависит от структуры пористого тела и режима течения жидкости, ее определяют из экспериментов по пропитке пористых образцов.

Пропитка под низким давлением

Течение жидкости в порах малого диаметра при низких градиентах давления отличается наличием порогового перепада давления Δp_0 , до достижения которого жидкость остается неподвижной. Для описания такого течения И.П. Амаглобели [12] использовал теорию вязко-пластичных жидкостей, которая рассматривает три характерных режима движения жидкости:

1. При $J_0 < J < 2J_0$, т.е. при увеличении Δp сверх порогового значения Δp_0 , скорость течения жидкости связана с градиентом давления квадратичной зависимостью

$$v = k_1 (J - J_0)^2, \quad (14)$$

где $J_0 = \Delta p_0 / l_0 g \gamma_k$ – начальный гидравлический уклон; $J = \Delta p / l_0 g \gamma_k$ – действующий гидравлический уклон; $k_1 = g \gamma_k d^2 / 4 b \eta J_0$ – коэффициент, в котором $b = 4$ для идеальной пористой среды и 2 – для модельных щелей. Эту зависимость можно использовать при $J_0 < J \ll 2J_0$. Она справедлива для жидкостей, при течении которых основную роль играют силы трения.

2. При $J \geq 2J_0$ течение осуществляется со скоростью, линейно зависящей от градиента давления:

$$v = k_2 (J - A_1 J_0), \quad (15)$$

где $k_2 = g \gamma_k d^2 / 4 b_1 \eta$ – коэффициент. Для идеальной пористой среды $A_1 = 4/3$, $b_1 = 8$, для модельных щелей $A_1 = 3/2$, $b_1 = 3$. При $J \gg J_0$ величиной $A_1 J_0$ можно пренебречь и считать скорость течения пропорциональной действующему градиенту давлений.

3. В переходной области течений, когда $J_0 < J \leq 2J_0$, связь между скоростью течения и гидравлическим уклоном выражается соотношением

$$v = k_2 (J - A_1 J_0 + B \frac{J_0^n}{J^{n-1}}). \quad (16)$$

Для идеальной пористой среды $B = 1/3$, $n = 4$; для модельных щелей $B = 1/2$, $n = 3$.

Уравнения (14)–(16) справедливы для течения вязко-пластичной жидкости в порах диаметром менее нескольких десятков микрометров, при давлениях, существенно меньших, чем атмосферное, и условии

вии, что вязкость жидкости в пристеночных слоях повышается вследствие взаимодействия жидкости с поверхностью твердого тела [12].

Если поры имеют достаточно большие размеры, то даже при малых градиентах давления устанавливается ламинарное течение, подчиняющееся законам движения вязких жидкостей и характеризуемое линейной зависимостью скорости от градиента давления.

5. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВИДЫ ПРОПИТКИ

Термоосмос

Если пористое тело заполнено частично жидкостью, а остальная часть порового пространства занята газом и парами этой жидкости, то при наличии градиента температур ΔT жидкость будет течь из нагретых мест в более холодные. Это явление получило название термоосмоса. Термоосмос связан с несколькими причинами. Поскольку коэффициент поверхностного натяжения жидкости уменьшается с повышением температуры, то на участках с разной температурой имеет место градиент капиллярного потенциала $\Delta\psi = -\Delta\sigma/\gamma_{ж} \rho = \epsilon\Delta T/\gamma_{ж} \rho$, где $\Delta\sigma = \sigma_{ж-g,1} - \sigma_{ж-g,2}$ — разность поверхностных натяжений на участках, имеющих перепад температур ΔT ; $\epsilon = d\sigma_{ж-g}/dT$ — температурный коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Таким образом, перепад капиллярного потенциала пропорционален перепаду температуры, а скорость движения жидкости

$$\bar{v} = -\frac{r \cos \theta}{8\eta} \frac{d\sigma_{ж-g}}{dT} \cdot \frac{\Delta T}{l_0}$$

прямо пропорциональна температурному градиенту и радиусу капилляра. Движущей силой термоосмоса является изменение капиллярного потенциала с изменением температуры.

Явление термоосмоса можно объяснить также испарением жидкости в нагретых местах и конденсацией ее в холодных или движением жидкости под действием сил вязкости, вызываемых градиентом давления в паровой фазе [64].

Ультразвуковая пропитка

В 1929 г. В. Ричардс обнаружил, что под действием ультразвуковых колебаний жидкость в капиллярах может подниматься на большую высоту, чем просто под действием капиллярного давления. Дополнительный подъем Δh уровня жидкости пропорционален силе звука при нормальном падении волн на отверстие. Е.Г. Коновалов и И.Н. Германович установили, что при частоте колебаний 20 кГц и интенсивности звука $I = 3,5 \text{ Вт}/\text{см}^2$ величина Δh увеличивается пропорционально диаметру капилляра и температуре жидкости [70].

Теория этого явления разработана недостаточно и однозначное объяснение его пока отсутствует. Существуют гипотезы, объясняющие Δh -эффект изгибными колебаниями капилляра, поперечными колебаниями стенок капилляра, существованием градиента продольной колебательной скорости стенки капилляра, связанной с условиями его закрепления, асимметрией сопротивления при втекании и вытекании жидкости из капилляра.

Обнаружено, что при относительных колебаниях жидкости и капилляра возможен не только дополнительный подъем, но и опускание жидкости. Не исключено, что существенную роль при этом играет кавитация, которая усиливает асимметрию гидравлического сопротивления. Действие ультразвука сопровождается чередующимися фазами разрежения и сжатия, при этом в фазе разрежения кавитационных пузырьков в жидкости образуется больше, чем в фазе сжатия. В фазе разрежения поток у входа в капилляр направлен из капилляра наружу, а в фазе сжатия — в капилляр. Это означает, что кавитационные пузырьки больше препятствуют вытеканию, чем втеканию, создавая дополнительный эффект асимметрии [45].

Явление увеличения высоты подъема жидкости и скорости ее прохождения в капиллярах под действием ультразвука носит название звукокапиллярного эффекта. При диаметре каналов менее 2 мм отчетливо проявляется присутствие дополнительного звукокапиллярного давления, которое по порядку величины может быть равно амплитуде звукового давления. Звукокапиллярное давление p_{3K} имеет тензорный характер и всегда направлено по нормали к срезу капилляра независимо от ориентации среза по отношению к направлению распространения звуковой волны. Его значение не зависит от природы материала, из которого изготовлен капилляр, и может быть определено по эмпирической формуле $p_{3K} = c_1 p_3^2$, где c_1 — постоянная, зависящая от радиуса капилляра, p_3 — звуковое давление у среза капилляра [8].

Несмотря на то что природа звукокапиллярного эффекта окончательно не выяснена, его успешно применяют в технике, например для интенсификации процессов пропитки пористых тел за счет ультразвука. При частоте колебаний 23,5 кГц и интенсивности $3,5 \cdot 10^{-4}$ Вт/м² кинематическая вязкость жидкости и краевые углы смачивания изменяются незначительно, а скорость пропитки пористых образцов маслом возрастает в несколько раз. Максимум скорости подъема жидкости в капиллярах под влиянием ультразвука приходится на пучности ультразвуковой волны.

Основными движущими силами, обусловливающими движение жидкости по капилляру в ультразвуковом поле, являются, по-видимому, давление излучения и ультразвуковой ветер. К ним можно также добавить насосный эффект, связанный с тем, что при движении вперед поверхность излучателя ультразвука отталкивает жидкость,

а при движении назад не полностью увлекает ее за собой. В результате этого перед излучателем образуется область разрежения, в которую через боковые поверхности притекают новые частицы жидкости, вовлекающиеся в колебания при следующем движении излучателя вперед. Этот эффект особенно сильно проявляется в капиллярах, расположенных непосредственно на поверхности излучателя [72].

Пропитка в электрическом поле

А.И. Райченко рассмотрел особенности течения электропроводной жидкости по капиллярам при пропускании электрического тока вдоль столба жидкости [102].

Пропускание тока сопровождается возникновением электромагнитной силы \vec{f} , выражаемой формулой $\vec{f} = [j \vec{H}]$, где c — скорость света; j — плотность тока; \vec{H} — напряженность магнитного поля. Сила \vec{f} в рассматриваемом случае будет стремиться обжать столб жидкости в радиальном направлении. Если через жидкость пропускать ток I , равный суперпозиции постоянного (J_c) и переменного (J_a) токов ($J = J_c + J_a$), то величина электромагнитного давления на расстоянии r от оси цилиндра выразится соотношением

$$p_{\text{э.м.}} = \int_{r_0}^{\infty} f dr = p_{cc} + p_{ca} + p_{ac} + p_{aa},$$

$$\text{где } p_{cc} = - \frac{J_c^2}{\pi c^2 r_0^4} (r_0^2 - r^2); \quad p_{ca} = - \frac{2J_c J_a}{\pi r_0^3 c^2} \int_{r_0}^{\infty} Re \times$$

$$\times \left[\frac{J_1(kr)}{J_1(kr_0)} e^{-i\omega\tau} \right] dr;$$

$$p_{ac} = \frac{2J_a J_c}{c^3 r_0^3} \sqrt{\frac{\omega\Omega}{\pi}} \int_{r_0}^{\infty} Re \left[\frac{J_0(kr)}{i^{3/2} J_1(kr_0)} e^{-i\omega\tau} \right] dr;$$

$$p_{aa} = \frac{2J_a}{c^3 r_0^2} \sqrt{\frac{\omega\Omega}{\pi}} \int_{r_0}^{\infty} Re \left[\frac{J_0(kr)}{i^{3/2} J_1(kr_0)} e^{-i\omega\tau} \right] \times$$

$$\times Re \left[\frac{J_1(kr)}{J_1(kr_0)} e^{-i\omega\tau} \right] dr.$$

В этих выражениях r_0 — радиус цилиндрической поры, $k = \sqrt{2\pi\Omega\omega(1+i)/c}$; Ω — проводимость жидкости; ω — частота переменного тока; J_0, J_1 — функции Бесселя нулевого и первого порядка.

Постоянная часть p_{cc} электромагнитного давления и амплитуды его переменных составляющих p_{ca}, p_{ac} и p_{aa} увеличиваются по мере

продвижения от периферии столба жидкости к его центру. Например, если на поверхности (т.е. при $r = r_0$) электромагнитное давление отсутствует, то на оси оно составит $p_{cc}(0) = -J_c^2/\pi c^2 r_0^2$.

Знак "минус" означает, что жидкий металл сжимается.

Повышенное электромагнитное давление у оси поры должно приводить к следующему эффекту. Если жидкий металл в поре находится под некоторым неисчезающим механическим давлением с одного торца цилиндрической поры, то в силу несжижаемости и непрерывности жидкости под действием неоднородного по сечению электромагнитного давления в центре столба жидкости должны возникать всплески жидкого проводника, напоминающие гейзеры. Пропускание переменного тока должно вызвать скачкообразное продвижение жидкости в глубь капилляра, поскольку возвращению мениска в исходное положение после очередного всплеска будет препятствовать давление со стороны резервуара с жидкостью на входе в капилляр и влияние гистерезиса, обусловленного переменным сечением и шероховатостью поверхности пор в реальном материале. При пропускании постоянного тока через жидкий металл, текущий по вертикальному капилляру, происходит отделение металла от стенок капилляра, что облегчает течение, так как между боковой поверхностью жидкости и внутренней поверхностью капилляра появляется газовая прослойка. Наложение на постоянный ток переменного должно приводить к вибрации поверхности столба жидкости и интенсификации пропитки пористых каркасов жидким металлом.

Под воздействием электромагнитных сил в процессе пропитки пористого тела порции жидкого металла в виде цилиндрических столбцов могут терять устойчивость, в силу чего пропитка будет носить импульсный характер и при использовании постоянного тока [100, 101]. Эти эффекты позволяют объяснить наблюдавшую экспериментально пропитку пористого графита алюминием при воздействии пульсирующего электрического тока [105]. Самопроизвольная пропитка в рассматриваемых условиях невозможна, так как смачивание графита алюминием при $1073-1373\text{ K}$ отсутствует ($\theta = 142 \div 157^\circ$).

6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОПИТКИ

Технологические приемы, используемые при получении КМ методом пропитки, отличаются главным образом способами создания давления на жидкий металл, которое должно обеспечить заполнение пор или межволоконных промежутков. При самопроизвольной пропитке это давление создается без приложения внешних сил, только за счет капиллярных эффектов; эти же эффекты позволяют осуществлять непрерывную пропитку пучков волокон путем протягивания последних через ванну с расплавленным металлом. При вакуумной пропитке (вакуумном всасывании) заполнение пор жидкостью проис-

ходит за счет разности между атмосферным давлением и давлением, создаваемым в порах при вакуумировании пропитываемого материала. Эта разность, естественно, не может превышать величину атмосферного давления. Пропитка, осуществляемая под воздействием перепада давлений, превышающего атмосферное, например, с помощью сжатых газов или механическим путем, называется пропиткой под давлением. Давление пропитки может возникать также при наложении ультразвуковых колебаний (ультразвуковая пропитка), магнитного поля (магнитно-динамическая пропитка) и др.

Самопроизвольная пропитка

Самопроизвольная (свободная) пропитка пористых каркасов осуществляется при полном их погружении в пропитывающую жидкую фазу, расплавлении навески более легкоплавкого металла, находящейся на верхнем торце каркаса (пропитка сверху) или помещении нижнего торца каркаса в жидкость (пропитка снизу). Для получения армированных КМ наряду с указанными вариантами самопроизвольной пропитки возможно ее осуществление путем укладки волокон заданным способом в литейную форму и заливкой в нее расплавленного матричного металла. Преимущество этого метода — возможность использования обычной литейной оснастки и получение изделий сложной конфигурации, недостаток — наличие пор и пустот, образующихся в результате объемной усадки при кристаллизации и недостаточного заполнения межволоконного пространства. Во всех случаях необходимым условием самопроизвольной пропитки является смачивание жидкой фазой поверхности пропитываемого материала.

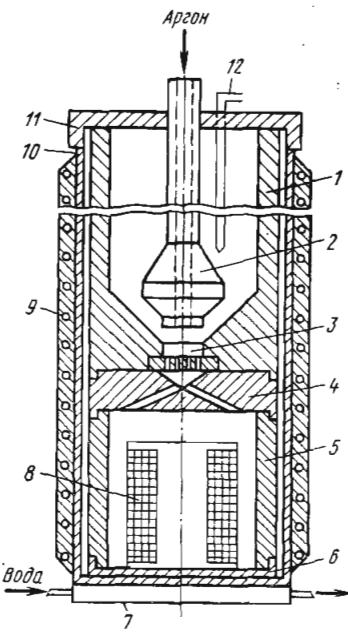


Рис. 5. Схема установки для получения КМ методом пропитки в инертной атмосфере [185]:

- 1 — графитовый тигель;
- 2 — запорный плунжер;
- 3 — фильтр;
- 4 — пробка с коллектором и питательми;
- 5 — заливочная камера;
- 6 — дно;
- 7 — холодильник;
- 8 — заготовка из армирующего материала;
- 9 — нагреватель;
- 10 — контейнер;
- 11 — крышка;
- 12 — термопара

Свободная пропитка редко осуществляется на воздухе из-за опасности окисления КМ. Чаще она проводится в инертной атмосфере или вакууме. Схема установки для пропитки в среде инертных газов приведена на рис. 5 [185].

Заготовка 8 из намотанных на оправку или уложенных в определенном порядке волокон помещается в камеру 5, которая закрывается графитовой пробкой 4, на которой расположен графитовый плавильный тигель 1 с матричным сплавом. Через отверстие в запорном шпунжере 2 в тигель подается инертный газ, включается нагрев, матричный материал расплавляется, после чего шпунжер 2 поднимается и жидкий металл поступает в камеру 5, пропитывая армирующие волокна.

Самопроизвольную пропитку использовали для изготовления магния, армированного борными [175] и tantalовыми [162] волокнами, алюминия, армированного графитовыми волокнами [179, 191]

и волокнами карбида кремния [123], меди, армированной вольфрамовыми и молибденовыми волокнами [54], и др. Широкое применение получила самопроизвольная пропитка при изготовлении изделий из псевдосплавов и керметов.

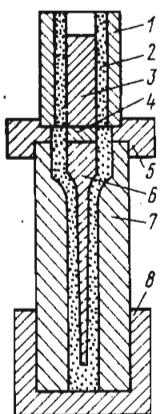


Рис. 6. Схема установки для получения методом пропитки лопаток из керметов [56]:

1 – графитовая втулка; 2 – огнеупорная засыпка; 3 – пропитывающий металл; 4 – задвижка из карбида титана; 5 – графитовая вставка; 6 – остав лопатки; 7 – графитовая форма; 8 – графитовая подставка

На рис. 6 приведена схема пропитки сверху лопаток из пористого карбида титана. После расплавления пропитывающего металла 3 открывается задвижка 4 и происходит пропитка остава лопатки 6. Нагреватель может перемещаться в вертикальном направлении, выводя усадочную раковину и поры в прибыльную часть. Таким способом получают лопатки, рабочая часть которых состоит из кермета, а замок (частично или полностью) – из металлического сплава.

Непрерывная пропитка

Непрерывная пропитка является разновидностью самопроизвольной пропитки. Ее широко используют для получения материалов, армированных непрерывными волокнами. Технологически могут

быть реализованы схемы с вертикальным и горизонтальным направлением пропитки. На рис. 7 приведена схема вертикальной пропитки.

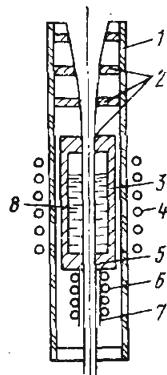


Рис. 7. Схема установки для вертикальной непрерывной пропитки пучка волокон [85]:

1 – кварцевая труба; 2 – коллиматоры волокна; 3 – тигель; 4 – индуктор; 5 – формирующее отверстие; 6 – холодильник; 7 – трубка кристаллизатора; 8 – расплав

Пучок, состоящий из заданного числа волокон, проходит через ванну с расплавленным металлом, пропитывается им и поступает в формирующее отверстие, где КМ принимает требуемую форму. Проходя далее через холодильник и кристаллизуясь с заданной скоростью, композит приобретает необходимые свойства [11, 163–165]. По такой технологии получают КМ магний – бор, алюминий – бор, алюминий – сталь и др.

При изготовлении прутков пучку волокон при его вытягивании сообщают различную степень закрутки, которая приводит к спиральной укладке внешних волокон и возникновению поперечных сжимающих напряжений в КМ. Степень закрутки можно изменять в широких пределах. Например, при получении КМ Mg–B ее величина изменилась от 1 оборота на длине 25 мм для образцов, содержащих 75 % (объемн.) волокон, до 1 оборота на длине 76 мм для образцов, содержащих 25 % (объемн.) волокон [165].

На рис. 8 приведена схема горизонтальной установки непрерывной пропитки, разработанной в Физико-техническом институте АН БССР [85]. Свойства КМ в значительной мере зависят от равномерности распределения волокон по сечению. Непосредственное касание нескольких волокон приводит к неравномерному распределению нагрузки на них и снижению прочности композита в целом.

Если через расплавленный матричный металл пропускать пучок неразобщенных волокон, то получается композиция, состоящая из кольцевого слоя матричного металла, внутри которого расположены контактирующие между собой волокна. Прочность такого КМ низка. Для получения качественных композиций как при горизонтальном, так и при вертикальном способе непрерывной пропитки необходимо перед входом в жидкий металл волокна разобщать. Степень их разобщения определяется вязкостью и температурой расплава, смачиваемостью и взаимодействием компонентов. Разобщение волокон осу-

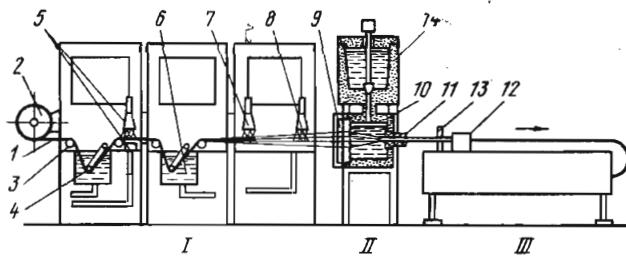


Рис. 8. Схема горизонтальной установки для получения армированных КМ методом непрерывной пропитки:

I – узел очистки волокон; II – узел подготовки расплава; III – тянущая клеть;
 1 – волокна; 2 – навойный барабан; 3 – направляющие ролики; 4 – ванна обезжиривания; 5 – ванна промывки; 6 – ванна травления; 7 – ванна холодной промывки; 8 – ванна горячей промывки; 9 – ванна флюсования; 10 – металлоприемник; 11 – кристаллизатор; 12 – тянувшее устройство; 13 – отрезной круг; 14 – плавильная печь

ществляется при помощи распределителя – специальной плиты со сквозными отверстиями, количество которых равно числу волокон в пучке. Оси отверстий расположены по образующим конусов, углы при вершине которых находятся на входе в кристаллизатор.

Методом непрерывной пропитки получают разнообразные профили (рис. 9). В единую технологическую цепочку с непрерывной пропиткой может быть включено нанесение покрытий на волокна, которые без покрытий разупрочняются при контакте с жидкой матрицей. В частности, разработан промышленный метод получения непрерывной ленты из алюминия, армированного борными волокнами, используемой в качестве полуфабриката для изготовления изделий. Метод

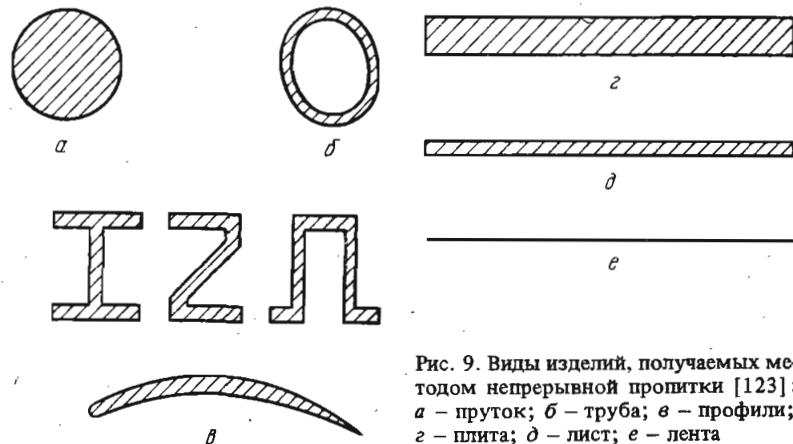
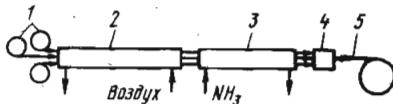


Рис. 9. Виды изделий, получаемых методом непрерывной пропитки [123]:
 а – пруток; б – труба; в – профили;
 г – плита; д – лист; е – лента

Рис. 10. Схема процесса получения ленты из борного волокна методом пропитки алюминием:

1 – шпули с борными волокнами; 2 – реактор окисления; 3 – реактор азотирования; 4 – расплавленный алюминий; 5 – пропитанная лента



включает предварительное нанесение покрытия из нитрида бора на борные волокна, защищающего волокна от взаимодействия с жидким алюминием, и последующую пропитку алюминием. Монослойная бороалюминиевая лента шириной 6,35 мм, содержащая 65–75 % (объемн.) покрытых нитридом бора борных волокон диаметром 142 мкм, выпускается под маркой нитборал. Схема процесса ее получения приведена на рис. 10 [172].

Борные волокна проходят вначале через реактор 2 с окислительной атмосферой, где на их поверхности образуется по реакции $B + O_2 \rightarrow B_2O_3$, а затем через реактор 3, где происходит азотирование по реакции $B_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2BN + 3H_2O$. В результате поверхность волокон оказывается покрытой тонким слоем нитрида бора. Далее волокна проходят через установку непрерывной пропитки 4, в которой формируется лента нитборала. В качестве матрицы используется высокопрочный литейный алюминиевый сплав следующего состава, % (по массе): Cu5; Ag1; Mg0,3; Ti0,2, остальное – алюминий. Этот сплав хорошо смачивает борные волокна, покрытые нитридом бора, и позволяет получать материалы с повышенными механическими свойствами. Временное сопротивление этой ленты составляет 1190–1220 МПа при концентрации волокон $V_f = 48\%$ (объемн.) и 1630–1760 МПа при $V_f = 75\%$ (объемн.). Средние модули упругости равны 223 и 304 ГПа соответственно. Сечения большого размера могут формироваться жидкофазным соединением набора лент (пропусканием их через ванну с расплавленным металлом).

Разновидностью метода непрерывной пропитки является дополнительная пластическая деформация полученного КМ в волокне непосредственно после пропитки, за счет которой осуществляется сварка материала покрытия и образование композиционного материала. Применение этого способа для получения композиций Al – 12X18H10T позволило улучшить структуру матричного материала и качество поверхности профилей из КМ [1].

Метод непрерывной пропитки позволяет использовать пропиточные камеры любых размеров, получать изделия различного сечения практически неограниченной длины (прутки, трубы, листы, швеллеры, тавры, двутавры и др.), регулировать в широких пределах время контакта волокон с расплавленным матричным металлом, распределять их заданным образом по сечению, получать предварительно напряженный композит за счет применения противонатяжения волокон.

Метод отличается экономической эффективностью, высокой производительностью, устойчивостью, легко поддается механизации и автоматизации. Однако широкое применение метода сдерживается неизменностью поперечного сечения полуфабриката и сравнительно узкой номенклатурой используемых матричных сплавов; не все из них способны хорошо смачивать волокна. Поэтому не удается использовать такие распространенные алюминиевые сплавы, как Al-2024 (Al - 4,5 Cu - 1Mg) и Al-6061, для получения непрерывной пропиткой КМ Al-B [165].

Вакуумная пропитка

Вакуумная пропитка является разновидностью пропитки под давлением, при которой в качестве движущей силы процесса используют атмосферное давление. Вакуумирование позволяет защитить волокна или пористые каркасы от окисления, как правило, улучшает смачивание, позволяет уменьшить время контакта волокон с жидким металлом.

А. Дин впервые применил вакуумную пропитку для получения армированных жаропрочных КМ [178]. Пропиткой пучка вольфрамовых волокон расплавленным матричным металлом был получен сплав нимокаст-258. В цилиндрическую трубку из жаропрочного сплава были уложены очищенные отрезки вольфрамовой проволоки. Один торец трубки герметично заваривали мембраной из сплава нимо-

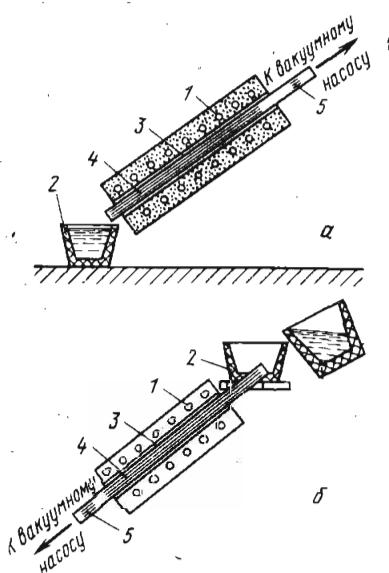


Рис. 11. Схема получения армированных КМ вакуумной пропиткой с нижним (а) и верхним (б) расположением тигля:

1 – печь сопротивления; 2 – тигель; 3 – металлическая форма; 4 – волокна; 5 – пористая пробка

каст-258, а другой присоединяли к вакуумному насосу. Предварительно вакуумированную трубку нагревали до 1373–1423 К и погружали заваренным концом в тигель с расплавом никоник-258. Мембрана расплавлялась и жидкий матричный металл из тигля устремлялся в зазоры между волокнами, заполняя полностью трубку. После охлаждения оболочку можно снять механической или химической обработками, но часто ее оставляют, используя как защиту от высокотемпературного окисления.

Аналогичный метод был использован А.С. Матусевичем с сотрудниками [85] для получения армированных КМ на основе алюминия и никеля (рис. 11). Исследовали два варианта – с нижним и верхним расположением тигля. Технологически удобнее вариант с нижним расположением тигля, так как он не требует дополнительного заливочного тигля б (см. рис. 11, б). Недостаток этого варианта – ограниченная длина получаемых изделий. Вариант с верхним расположением тигля лишен этого недостатка, так как длина пропитываемого изделия не ограничивается высотой подъема расплава и может быть практически неограниченной. Движение жидкого металла происходит под воздействием не только атмосферного давления, но и веса столба жидкости, что позволяет получать стабильные по качеству материалы. Обычно этот вариант применяют для изготовления деталей и полуфабрикатов малого сечения и большой длины, например спиралей.

Разновидностью вакуумной пропитки является принудительная пропитка в вакуумной камере. Пропитываемый пористый каркас или пучок волокон помещают в керамический или графитовый стакан и устанавливают в вакуумной камере, в которой находится тигель с матричным сплавом. После вакуумирования камеры, прогрева стакана до заданной температуры и расплавления матричного сплава стакан опускают открытым концом в расплавленный металл, а в камеру впускают воздух. Под действием атмосферного давления жидкий металл заполняет пустоты в пропитываемом каркасе. С помощью последующего направленного охлаждения усадочную раковину выводят из рабочей зоны изделия.

Принудительная пропитка в вакуумной камере может осуществляться и сверху. При этом стакан с пористым каркасом устанавливают вниз дном, сверху помещают матричный сплав, камеру вакуумируют, нагревают. После расплавления матрицы открывают вентиль, соединяющий внутреннюю полость камеры с атмосферой, и жидкий металл под атмосферным давлением пропитывает каркас. Этот метод позволяет получать плотные, без усадочных раковин изделия, форма которых полностью соответствует конфигурации внутренней полости стакана.

Вакуумное всасывание происходит с большой скоростью, и в ряде случаев поток жидкого металла может вызывать эрозионное разрушение поверхности волокон. Чтобы избежать этого, необходимо регули-

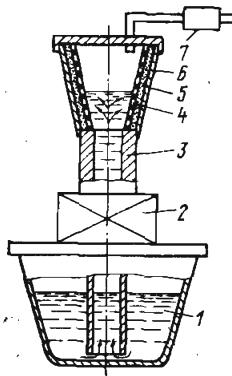


Рис. 12. Схема установки для совместной электромагнитной и вакуумной пропитки [2]:

1 – емкость с расплавленным металлом; 2 – электромагнитный насос; 3 – трубопровод; 4 – обечайка с перфорированными стенками; 5 – заготовка из армирующего материала; 6 – литейная форма; 7 – вакуумный насос

ровать скорость пропитки. Предложено осуществлять такую регулировку за счет торможения потока расплавленного металла электромагнитным полем [27]. Чтобы обеспечить требуемую скорость пропитки одновременно включают электромагнитный 2 и вакуумный насосы 7 (рис. 12). При этом для питания электромагнитного насоса подают такое напряжение, при котором электромагнитные силы компенсируют силы разрежения.

Металл, поступающий из емкости разрежения 1 в электромагнитный насос 2, удерживается в нем до окончательного удаления воздуха из полости формы 6, в которой установлен подлежащий пропитке каркас 5. Затем постепенно снижают напряжение, подаваемое на электромагнитный насос, и металл по трубопроводу 3 плавно поступает в вакуумную форму 6. Подвод металла к каркасу производится в радиальном направлении через отверстия в обечайке 4 по мере повышения уровня металла в форме 6. После завершения кристаллизации отливки включают вакуумный насос 7, и избыток металла удаляется по трубопроводу 3 в емкость 1.

Оригинальный метод саморегулируемой вакуумной пропитки для получения КМ, в которых пропитывающим материалом служит магний или его сплавы, предложен Г. Лоуренсом [200]. Метод основан на активном взаимодействии магния с основными компонентами воздуха – азотом, кислородом и углекислым газом.

Закрытый с одного торца контейнер, в котором размещены волокна или уложен пористый каркас, погружается открытым торцом в расплавленный магний. В результате взаимодействия последнего с воздухом образуются твердые оксиды, нитриды и карбонаты, что приводит к снижению давления газа в контейнере и заполнению его жидким магнием. Реакция идет практически до полного связывания воздуха, в контейнере образуется вакуум, причем имевшиеся на начальной стадии пропитки поры заполняются матричным металлом,

поскольку в процессе пропитки происходит непрерывное удаление воздуха из пор.

Метод позволяет без применения вакуумного оборудования получать отливки сложной формы с тонкими стенками.

Пропитка под давлением

Пропитка под давлением предусматривает заполнение пор или межволоконных промежутков жидким металлом под давлением, превышающим $\sim 0,1$ МПа. Она может осуществляться с помощью как поршневых, так и компрессорных машин для литья под давлением. Во-первых, расплавленный металл вытесняется в форму, где находится пропитываемая заготовка, с помощью поршня, а во-вторых, сжатый воздух давит на поверхность расплавленного металла и гонит его в форму, в которой осуществляется пропитка. Широко применяется также пропитка под давлением инертных газов.

Для получения изделий, имеющих форму тела вращения (трубы, втулки, кольца), можно с успехом использовать центробежную пропитку. Подлежащий пропитке каркас помещают во вращающуюся форму, в которую заливают расплавленный металл. Под действием центробежных сил он отбрасывается к стенкам формы, пропитывая при этом пористую заготовку. Отсутствие литников и выпоров, точность получаемых размеров и высокая производительность придают этому методу большую экономичность.

Пропиткой под давлением можно получать детали сложной конфигурации с толщиной стенок 1–3 мм, при этом их форма и размеры максимально приближены к заданным и часто не требуют дополнительной механической обработки.

Один из вариантов пропитки под давлением предусматривает упаковку в контейнер набора монослоев, каждый из которых состоит из матричной фольги и скрепленного с ней слоя ориентированных в требуемом направлении волокон, вакуумирование предварительно продутого аргоном контейнера, нагрев до температуры, превышающей температуру плавления матрицы, и обжатие на прессе (рис. 13).

Время контактирования волокон с расплавленной матрицей определяется характером взаимодействия составляющих композита, обычно оно колеблется от нескольких десятков секунд до несколь-

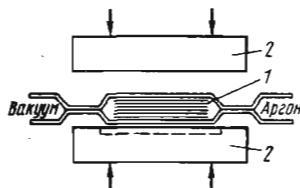


Рис. 13. Схема установки для получения армированных КМ Al-C пропиткой под давлением:

1 – заготовка; 2 – обогреваемые прессующие плиты

ких минут. Величина давления, передаваемого на контейнер плитами пресса, составляет 10–100 МПа. Снимать давление рекомендуется после полной кристаллизации, иначе возможно образование пор. Этим методом получали композиции Al–С. Несмотря на достаточное равномерное распределение волокон, этим методом не удалось получить высокие свойства КМ Al–С.

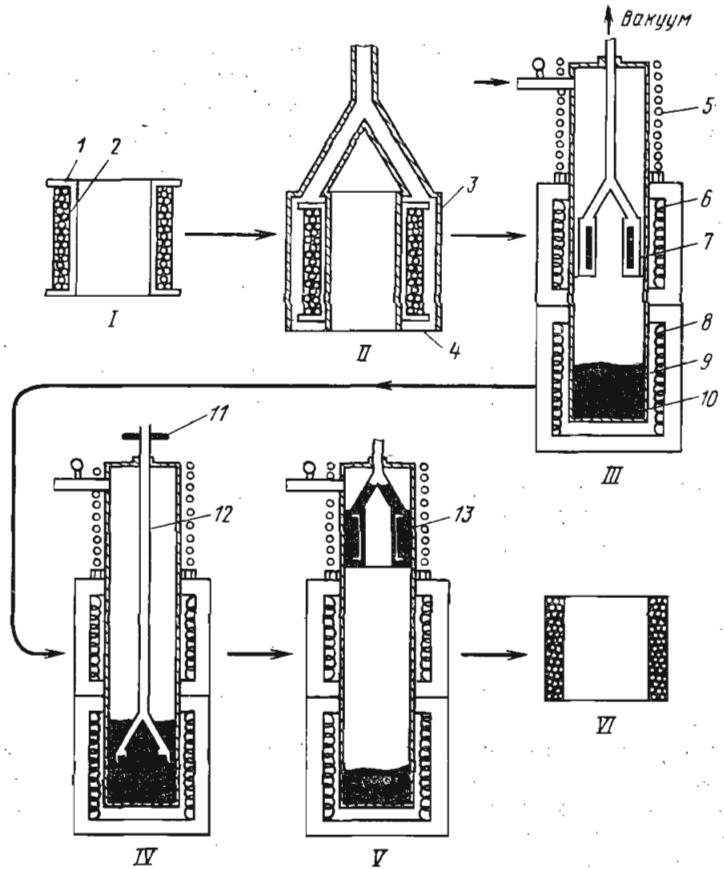


Рис. 14. Последовательные стадии изготовления КМ методом вакуумно-компрессионной пропитки:

I – намотка волокон на цилиндрическую оправку; II – установка в форму; III – предварительный нагрев; IV – пропитка; V – охлаждение; VI – разборка, удаление формы и избытка металла и извлечение трубы из КМ; 1 – оправка; 2 – волокно; 3 – вакуумированная форма; 4 – тонкостенное дно (0,15 мм); 5 – холодильник; 6 – печь предварительного нагрева; 7 – форма с волокном; 8 – печь для плавления металла; 9 – расплав матрицы; 10 – иглы для прокалывания дна формы; 11 – рукоятка; 12 – шток; 13 – металл, заполнивший форму

Для того чтобы имеющийся в порах воздух не мешал их заполнению, часто перед пропиткой под давлением форму, в которой находится подлежащий пропитке объект, вакуумируют. На рис. 14 приведена схема получения армированных КМ методом, совмещающим вакуумную пропитку и пропитку под давлением [168].

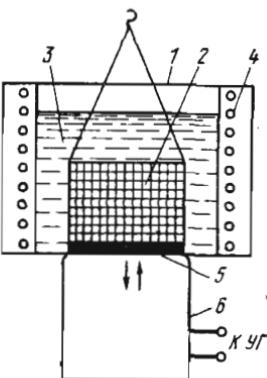
Намотанные на оправку волокна устанавливают в тонкостенную металлическую форму, внутренняя полость которой соответствует конфигурации будущего изделия. Форму помещают в верхнюю часть печи, а в ее нижнюю часть (тигель) укладывают матричный сплав. Форму вакуумируют и нагревают, одновременно в нижней зоне расплавляется матрица, а в печь под давлением подается сжатый аргон. Форму опускают в жидкий металл, где она прокалывается иглами, расположеными на дне тигля. В образующиеся отверстия под давлением поступает жидкий матричный сплав, который заполняет и пропитывает зазоры между волокнами. После окончания пропитки форму поднимают вверх, где расположенный холодильник в виде трубчатого эмеевика с проточной водой, расплав кристаллизуется, охлаждается и изделие извлекается из формы. Благодаря тому, что наибольшая масса расплавленного металла находится в верхней части формы, усадочная раковина выводится из рабочей зоны изделия. Для обеспечения качественной пропитки большое значение имеет подогрев волокон (или порошкового каркаса). Если подогрев отсутствует или недостаточен, то в матрице будут образовываться поры, связь между компонентами будет неравномерной по высоте изделия.

Ультразвуковая пропитка

Скорость движения жидкости по капиллярам и качество заполнения пор существенно интенсифицируются под действием ультразвуковых колебаний. Одна из возможных схем ультразвуковой пропитки приведена на рис. 15 [19]. В ультразвуковом поле изделия пропитываются в несколько раз быстрее, чем при самопроизвольной пропитке. Простота и технологичность позволяют легко включить ультразвуковую пропитку в поточную линию производства изделий из порошков или волокон.

Рис. 15. Схема ультразвуковой пропитки [19]:

1 — сосуд с жидкостью; 2 — пропитываемая заготовка; 3 — пропитывающая жидкость; 4 — нагреватель; 5 — мембрана; 6 — магнитостриктор



Магнитодинамическая пропитка

Магнитно-динамическая пропитка заключается в подаче металла к пропитываемому объекту под давлением, создаваемым электромагнитным насосом. Разработанные в Институте проблем литья АН УССР установки [94] позволяют использовать для транспортировки жидких металлов электромагнитное поле. Существенным достоинством этого метода является возможность регулирования скорости пропитки за счет изменения силы тока в электромагните, при этом пропитка может осуществляться по заданной программе. Широкие возможности открывает сочетание магнитно-динамической пропитки с другими ее разновидностями, например с вакуумной (см. рис. 12).

Г л а в а 2. МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

1. ВИДЫ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Композиционный материал представляет собой гетерогенную систему, состоящую из двух или более фаз, имеющих различную физическую природу и структуру, для которой характерно наличие развитой сети внутренних границ раздела, градиентов концентраций и внутренних напряжений. Все это приводит к общему случае к термодинамической нестабильности композиции, ярким проявлением которой является межфазное взаимодействие компонентов как в ходе технологического цикла, так и в процессе эксплуатации. Это взаимодействие сопровождается образованием новых фаз на границе раздела, которые во многих случаях вызывают нежелательные явления — охрупчивание материала, снижение его прочности и т.д.

Проблема межфазного взаимодействия тесно связана с выбором технологии получения КМ, поскольку без знания закономерностей этого взаимодействия и его влияния на свойства композиции невозможно решить вопрос о рациональной технологии изготовления КМ. Кроме того, изучение межфазного взаимодействия позволяет прогнозировать оптимальные режимы высокотемпературной эксплуатации КМ. При решении вопроса о выборе компонентов композита, технологии его получения и условий эксплуатации первоочередное значение имеет механическая совместимость компонентов, т.е. соответствие коэффициентов термического расширения и упругих характеристик всех фаз КМ, обеспечивающее возможность получения систем с заданным комплексом свойств. Чрезвычайно большую роль играют также термодинамическая и кинетическая совместимости.

Под термодинамической совместимостью подразумевают полное отсутствие химического и диффузионного взаимодействия между фазами при неограниченном времени их контакта. Такая совместимость существует в КМ, в которых компоненты диффузионно и химически не взаимодействуют между собой. Количество термодинамически стабильных армированных металлических систем, в которых матрица и волокна являются однокомпонентными веществами, невелико. Сюда можно отнести КМ Cu-W (Mo, Nb, Ta), Ag-W, Mg-Ti и некоторые другие.

Кинетическая совместимость может иметь место в случае термодинамически несовместимых компонентов, когда композиция находится в состоянии метастабильного равновесия в течение ограниченного отрезка времени или, если фазы взаимодействуют, но настолько незначительно, что взаимодействие не оказывает отрицательного влияния на свойства композиции. Кинетическая совместимость определяется, кроме термодинамических параметров, коэффициентами диффузии, латентным периодом и скоростью роста промежуточных фаз, структурным состоянием компонентов, временем высокотемпературного воздействия и т.д.

Следует различать два вида взаимодействия в КМ, получаемых пропиткой: жидкофазное взаимодействие в процессе изготовления и твердофазное взаимодействие в сформированном материале при его эксплуатации.

Взаимодействие первого вида, как правило, обусловлено спецификой технологии получения КМ и может быть устранено или сведено к минимуму барьерными покрытиями или с помощью правильного построения технологии и выбора оптимальных режимов даже в случае использования взаимно растворимых или образующих интерметаллические соединения компонентов.

Взаимодействие второго вида связано с природой компонентов и может быть уменьшено только путем подбора составляющих, включающего либо рациональное легирование фаз, образующих КМ, либо применение барьерных покрытий на них, либо комплекс этих мероприятий.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПРОЦЕССЕ ПРОПИТКИ

Процесс взаимодействия между составляющими композиционного материала при пропитке можно условно разделить на 3 стадии: 1) смачивание и растекание, сопровождающиеся образованием физического контакта между фазами и формированием межатомных связей на границе раздела; 2) диффузионное или химическое взаимодействие между твердой и жидкой фазами, сопровождающееся образованием твердых растворов или соединений; 3) кристаллизация жидкой фазы, фиксирующая структурное состояние КМ, формирующееся в резуль-

тате межфазного взаимодействия. Следует подчеркнуть, что четкие границы между стадиями отсутствуют, так как они часто накладываются во времени.

Если процесс пропитки и последующего охлаждения происходит с большой скоростью, позволяющей уменьшить время контакта твердой и жидкой фаз до величины, меньшей периода ретардации диффузионных процессов, то такой режим пропитки обеспечивает получение КМ без переходных слоев на границе раздела фаз. Переход системы в равновесное состояние происходит не мгновенно, а в течение конечного промежутка времени. Это запаздывание атомной системы характеризуется периодом ретардации (запаздывания), а обратный переход в первоначальное состояние — временем релаксации, под которым понимают время, необходимое для ослабления вызванного возмущения до некоторой определенной величины после устранения внешнего воздействия [98]. Величина периода ретардации τ_p определяется уравнением [104]:

$$\tau_p = \tau_0 c \exp [- (Q_t + Q_{jk}) / 2RT],$$

где τ_0 — постоянная, имеющая размерность времени; c — постоянная, учитывающая пик межфазной энергии; Q_t , Q_{jk} — энергии активации диффузии элементов твердой и жидкой фаз соответственно; R — универсальная постоянная; T — абсолютная температура.

При пропитке расплавленный металл, смачивая тугоплавкий каркас, оказывает на него адсорбционное воздействие, которое может приводить к самопроизвольному диспергированию материала каркаса, даже если обе фазы взаимно нерастворимы. Например, при пропитке вольфрама жидкими оловом, марганцем, серебром, медью (эти металлы не образуют сплавов с вольфрамом) в легкоплавкой составляющей можно обнаружить частицы вольфрама. Морфология этих частиц позволяет заключить, что при пропитке происходит не истинное растворение вольфрама, а его диспергирование на частицы коллоидных размеров в результате снижения свободной поверхностной энергии под действием расплава, который, будучи поверхностно-активным, способствует измельчению зерен вольфрама [92]. Подобное явление наблюдается также при самопроизвольной пропитке титана магнием и его сплавами.

Время самопроизвольной пропитки пористого каркаса существенно зависит от краевого угла смачивания, вязкости жидкого металла и его плотности, размера пор. Если скорость пропитки невелика, то в реакционноспособной системе возможно зарастание пор в результате образования новой фазы в межпоровом пространстве. Это может приводить к полному перекрытию пор и невозможности поступления новых порций металла в каркас — пропитка будет затруднена или прекратится полностью, как это имеет место, например, при самопроизвольной пропитке карбида бора медью.

В результате межфазного взаимодействия жидкой и твердой фаз каркасная структура псевдосплавов может переходить в матричную. Это связано с тем, что участки контакта между частицами тугоплавкой фазы растворяются быстрее остального объема и после их полного растворения частицы тугоплавкого металла оказываются изолированными и окружеными легкоплавкой фазой. В тех случаях, когда прочность псевдосплава обеспечивается тугоплавким каркасом, такая трансформация структуры недопустима. Во многих случаях удается провести процесс вакуумной пропитки или пропитки под давлением достаточно быстро и не допустить образования нежелательных фаз на границах раздела при заполнении пор. Значительно сложнее добиться быстрого охлаждения расплавленной жидкой фазы, чтобы предупредить прохождение диффузионных и химических процессов, особенно когда речь идет о крупных изделиях.

Как показано в работе [95], время τ , необходимое для затвердевания расплавленного матричного металла, находящегося в промежутках между волокнами, можно оценить по формуле

$$\tau = \frac{a_m \pi d^2 \phi \gamma_{jk} c_{jk} (T_3 - T_{пл})}{4 (T_{пл} - T_k) \alpha_t} + \frac{n \pi a_m d^2 \phi \gamma_{jk} \lambda_{пл}}{4 (T_{пл} - T_k) \alpha_t},$$

где a_m — массовая доля матричного материала в КМ; d_ϕ — диаметр цилиндрической формы; γ_{jk} , c_{jk} — плотность и теплоемкость жидкой матрицы; T_3 , $T_{пл}$, T_k — соответственно температура заливки, плавления матрицы и комнатная; $\lambda_{пл}$ — теплопроводность матрицы; α_t — коэффициент теплоотдачи от поверхности формы в окружающую среду; n — доля не застывшего после заливки матричного металла. В этом уравнении первое слагаемое дает время охлаждения жидкой фазы с температуры заливки до температуры плавления, а второе — время пребывания расплава в твердо-жидком состоянии.

Оценочные расчеты показывают, что величина τ может составлять десятки секунд для небольших образцов и минуты или десятки минут для крупных деталей. В это время могут интенсивно образовываться новые фазы, вызывающие разупрочнение волокон и снижение механических свойств КМ в целом. Для уменьшения времени затвердевания расплавленного металла следует проводить интенсивное охлаждение реакционноспособных систем от температуры пропитки до температур, на несколько десятков градусов меньших температуры плавления легкоплавкого компонента. Однако дальнейшее охлаждение должно осуществляться медленно, чтобы избежать больших термических напряжений, способных вызвать появление трещин в КМ.

Одним из методов снижения вредного влияния взаимодействия жидкой и твердой фаз является приближение взаимодействующей системы к термодинамически стабильной путем направленного леги-

рования. Например, при контактной пропитке железа медью наблюдается эрозия поверхности железного каркаса и разъедание границ зерен в результате растворения железа в жидкой меди. Однако если железный каркас предварительно насытить медью, а медь — железом до пределов растворимости при температурах пропитки (т.е. в качестве каркаса использовать сплав Fe—8Cu, а в качестве пропитывающей фазы — сплав Cu—4Fe), то эти нежелательные явления отсутствуют.

Эффективным методом предотвращения вредных реакций при пропитке армированных систем является нанесение на волокна покрытий, не взаимодействующих или слабо взаимодействующих с жидким металлом, что широко используется при получении металлов, армированных углеродными волокнами.

3. ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Если при пропитке удалось избежать нежелательного взаимодействия составляющих в термодинамически нестабильных композитах, то существует опасность его развития в процессе работы КМ при высоких температурах. В этом случае взаимодействие идет в твердой фазе, и хотя оно имеет существенно меньшую скорость, чем жидкотвердое, но время его протекания обычно намного больше, что может вызвать отрицательные последствия. Пути борьбы с твердофазным взаимодействием те же, что и с жидкотвердым: направленное легирование, способствующее приближению системы к термодинамическому равновесию, и нанесение барьерных покрытий. Последний путь в некоторых случаях является весьма эффективным, но прежде, чем наносить покрытие, необходимо решить вопрос о том, насколько активно оно взаимодействует с исходными компонентами и совместимо ли оно с ними в механическом аспекте. Часто выбрать удачное покрытие достаточно трудно, так как оно может приводить к охрупчиванию материала, изменению его физико-механических свойств, хотя и будет служить надежным барьером на пути межфазного взаимодействия. Во многих случаях роль барьерных покрытий для компонентов жаропрочных КМ выполняют оксиды, карбиды, нитриды и другие тугоплавкие соединения. При оценке термодинамической совместимости их с чистыми металлами можно воспользоваться подходом, развитым В.Л. Елютиным и Е.И. Мозжухиным [32]. Большой интерес представляет применение легирования КМ с целью повышения его структурной стабильности. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

На первый взгляд, задача поиска термодинамически стабильных многокомпонентных систем трудно разрешима, поскольку, когда число легирующих элементов больше 2–3, поле исследований становится слишком большим, и чисто эмпирический подход, который используют сейчас большинство исследователей, оказывается неэффективным. Однако положение в корне меняется, если появляется

возможность хотя бы оценочно теоретически прогнозировать влияние отдельных легирующих добавок и их комплекса на интенсивность межфазного взаимодействия и из всего многообразия вариантов легирования выбрать требуемые.

Взаимодействие в двухкомпонентных КМ

Рассмотрим вначале, в каких случаях легирование одного из компонентов двухфазного композита другим его компонентом дает ожидаемый эффект. В качестве примера возьмем два армированных материала: никель, упрочненный вольфрамовыми проволоками, и никель, упрочненный молибденовыми проволоками.

Никель и вольфрам образуют систему с ограниченной растворимостью компонентов. Диаграмма состояния этой системы приведена на рис. 16, а. Растворимость вольфрама в никеле намного больше, чем никеля в вольфраме. Равновесная концентрация твердого раствора вольфрама в никеле достигает 32–35 % (по массе) при 1273–1473 К, в то время как вольфрам способен растворить не более 0,3 % Ni. Наличие активного взаимодействия матрицы из чистого никеля и вольфрамовых волокон приводит к образованию диффузионных зон вокруг волокон, снижающих механические свойства КМ [48, 52]. Эта система способна сохранять стабильные свойства на протяжении длительного времени при температурах до 900 К.

Предварительное легирование никеля вольфрамом приводит к снижению скорости межфазного взаимодействия в рассматриваемой системе в интервале 1273–1473 К. Было исследовано взаимодействие вольфрамовых проволок с тремя бинарными матрицами: Ni–14W,

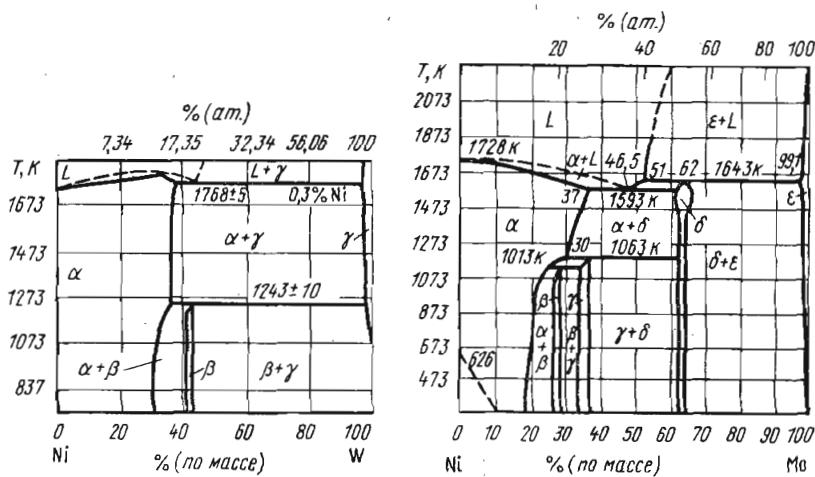


Рис. 16. Диаграмма состояния системы Ni–W (а) и Ni–Mo (б) [150]

Ni–25W и Ni–35W [47]. Последний состав соответствует пределу растворимости вольфрама в никеле при 1473 К.

Установлено, что после 100-ч отжига при 1373 К в КМ первых двух составов образовывался переходный слой твердого раствора переменной концентрации, причем для матрицы Ni–25W толщина переходной зоны значительно меньше, чем для Ni–14W. В образцах с матрицей состава Ni–35W после отжигов в течение 200 ч при 1373–1473 К растворение волокон не наблюдалось.

Таким образом, предварительное введение в матричный металл КМ Ni–W материала волокна значительно снижает скорость растворения волокон, а достижение концентрации легирующего элемента, близкой к предельной, практически полностью предотвращает это растворение в указанном интервале.

К такому же заключению приводит и термодинамический анализ диаграммы состояния системы Ni–W. На линии ограниченной растворимости вольфрама в никеле при 1273–1473 К имеет место равенство химических потенциалов вольфрама в насыщенном α -растворе, содержащем $\sim 35\%$ W, и в фазе, представляющей собой сплав на основе W с предельной концентрацией Ni $\sim 0,3\%$, т.е. практически чистом вольфраме. Это дает основание утверждать, что в изученном интервале температур вольфрамовые волокна не должны растворяться в насыщенном α -растворе.

В отличие от композиции Ni–W в КМ Ni–Mo наблюдается иная картина. Система Ni–Mo (рис. 16, б) так же, как и Ni–W, имеет линию ограниченной растворимости никелевого твердого раствора. Однако при 1273–1473 К в ней возможно присутствие интерметаллического соединения NiMo (δ -фазы). Исследование взаимодействия молибденовой проволоки с никельмолибденовой матрицей, содержание молибдена в которой близко к предельному насыщению (35 %) в области температур 1273–1473 К, показало, что после отжигов при этих температурах вокруг волокон образуется слой промежуточной фазы, представляющей собой интерметаллическое соединение NiMo.

Следовательно, легирование никелевой матрицы молибденом до состояния насыщения твердого раствора не предотвращает растворения в ней молибденовых волокон при высоких температурах. Причина этого состоит в том, что при рассматриваемых температурах в термодинамическом равновесии с насыщенным твердым раствором находится δ -фаза (Ni–Mo). В отличие от композиции Ni–W химические потенциалы Mo в волокне и матрице (Ni–35Mo) не равны между собой, и термодинамически выгодным оказывается протекание на границе раздела реакции с образованием стабильной δ -фазы.

Таким образом, если КМ состоит из двух чистых металлов, при взаимодействии которых образуются интерметаллические соединения, то легирование одного из компонентов другим до предельного насы-

щения не может полностью предотвратить образование этих соединений на границе раздела фаз и стабилизировать структуру КМ. Если компоненты КМ образуют систему с ограниченной взаимной растворимостью без образования интерметаллических фаз при температурах эксплуатации, то предварительное легирование компонентов до предела растворимости является эффективным средством создания структурно-стабильных КМ. Этот принцип может быть использован не только для двухкомпонентных, но и для n -компонентных систем.

Влияние легирующих добавок на межфазное взаимодействие

Достичь полного термодинамического равновесия в КМ удается только в отдельных случаях. Для большинства систем приходится ограничивать задачу и добиваться кинетической стабильности, поскольку термодинамическую совместимость обеспечить в них невозможно.

В любом случае, когда речь идет о влиянии легирования на характер взаимодействия, необходимо иметь критерий, с помощью которого можно было бы оценить влияние той или иной легирующей добавки на характер взаимодействия. Необходимо знать априори, какое действие оказывает введение легирующего компонента — ускоряет он или замедляет растворение волокна в матрице. В настоящее время теоретическую оценку влияния легирующих добавок на процессы межфазного взаимодействия в КМ проводят либо на основе квантовомеханических представлений, например с применением метода псевдопотенциала для расчета термодинамических характеристик взаимодействующих систем [96], либо на основе представлений классической термодинамики [120, 131].

Использование квантовомеханического подхода для проведения практических расчетов по межфазному взаимодействию в КМ сопряжено со значительными трудностями, хотя благодаря работам, выполненным в последние годы К.И. Портным, В.И. Богдановым и Д.Л. Фуксом [96], в этом направлении достигнуты существенные успехи. Чисто термодинамический подход, имея свои ограничения, связанные с необходимостью привлечения упрощенных моделей и отсутствием достаточного набора экспериментальных данных, тем не менее позволяет получить важные для практики оценки более простым путем [120, 131]. Рассмотрим один из вариантов термодинамического анализа межфазного взаимодействия в армированных КМ.

Движущей силой процесса растворения волокна в матрице является разность химических потенциалов вещества, из которого состоит волокно, в матрице и волокне (рассматриваются однокомпонентные волокна). Естественно, чем выше эта разность, тем интенсивнее происходит растворение. Таким образом, способствовать растворению волокон будут те легирующие добавки, которые понижают его хими-

химический потенциал в матричном сплаве, а уменьшать скорость растворения будут компоненты, повышающие его химический потенциал в матрице.

Рассмотрим, чему равна разность химических потенциалов между веществом волокна B в бинарном растворе $A-B$ и в тройном растворе $A-B-L$ (A – основной компонент матрицы, B – материал волокон, L – легирующий элемент), который имеет такую же атомную долю компонента B , что и бинарный раствор. Будем считать, что $N_B \ll 1$ и $N_L \ll 1$ и что оба раствора являются регулярными (N_B и N_L – соответственно атомные доли вещества волокна и легирующей добавки в твердом растворе на основе компонента A).

Химический потенциал μ_B вещества B в бинарном регулярном растворе $A-B$ можно записать в виде [53]

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln N_B + \Omega_{A-B}, \quad (17)$$

где μ_B^0 – химический потенциал чистого вещества B ; Ω_{A-B} – параметр взаимодействия компонентов в регулярном бинарном растворе $A-B$, не зависящий от температуры и концентрации.

Химический потенциал этого же вещества в трехкомпонентном регулярном растворе выражается соотношением [53]

$$\begin{aligned} \mu_B^* = & \mu_B^0 + RT \ln N_B + \Omega_{A-B} (1 - N_B)^2 + \Omega_{A-L} N_L^2 - \\ & - (\Omega_{A-B} + \Omega_{A-L} - \Omega_{L-B}) N_L (1 - N_B), \end{aligned} \quad (18)$$

где Ω_{A-L} и Ω_{L-B} – параметры взаимодействия в системах $A-L$ и $L-B$ соответственно.

Если $N_L \ll 1$ и величина N_B в двух и трехкомпонентных растворах одинакова, то, вычитая выражение (17) из (18), получаем

$$\begin{aligned} \mu_B^* - \mu_B = & \Omega_{A-L} N_L^2 - (\Omega_{A-B} + \Omega_{A-L} - \Omega_{L-B}) N_L - \\ & - (\Omega_{A-B} + \Omega_{A-L} - \Omega_{L-B}) N_L N_B. \end{aligned} \quad (19)$$

Разность химических потенциалов $\mu_B^* - \mu_B$ можно также выразить через активности компонентов:

$$\begin{aligned} \mu_B^* - \mu_B = & (\mu_B^0 + RT \ln a_B^*) - (\mu_B^0 + RT \ln a_B) = \\ = & RT (\ln f_B^* - \ln f_B) = RT \ln \frac{f_B^*}{f_B} = RT \ln f_B^T, \end{aligned} \quad (20)$$

где a_B и a_B^* – активности вещества B в бинарном и тройном растворах соответственно; f_B и f_B^* – коэффициенты активности вещества B в бинарном и тройном растворах соответственно; f_B^T – коэффициент активности вещества B в тройном растворе $A-B-L$, обусловленный

влиянием только легирующего элемента L , когда в качестве стандартного состояния выбран бинарный раствор $A-B$ с такой же концентрацией компонента B , как в тройном растворе $A-B-L$.

Из сопоставления уравнений (19) и (20) следует, что

$$\ln f_B^L = [\Omega_{A-L} N_L^2 - (\Omega_{A-B} + \Omega_{A-L} - \Omega_{L-B}) \times \\ \times (1 + N_B) N_L]/RT. \quad (21)$$

Пренебрегая членами второго порядка малости и учитывая, что $N_B \ll 1$, из выражения (21) можно получить приближенное соотношение

$$\ln f_B^L \approx \frac{\Omega_{L-B} - (\Omega_{A-L} + \Omega_{A-B})}{RT} = \frac{k_B^L}{T} N_L. \quad (22)$$

Величину k_B^L рассчитывают по формуле

$$k_B^L = [\Omega_{L-B} - (\Omega_{A-L} + \Omega_{A-B})]/R. \quad (23)$$

В дальнейшем коэффициент k_B^L , не зависящий от концентрации и температуры, будем называть коэффициентом влияния легирующей добавки на активность вещества B в матрице (или сокращенно коэффициентом влияния добавки).

Как следует из выражения (22), логарифм коэффициента активности f_B^L в первом приближении пропорционален величине k_B^L и концентрации легирующей добавки N_L . Этот результат находится в согласии с законом И.М. Сеченова [78], полученным для растворов газов и жидкостей.

Как известно [112], параметр взаимодействия Ω_{A-j} в бинарной системе $A-j$ связан с относительной парциальной теплотой растворения $\Delta\bar{H}_{j-A}$ элемента j в растворителе A соотношением

$$\Delta\bar{H}_{j-A} = \Omega_{A-j} (A - N_j)^2.$$

Когда $N_j \ll 1$, справедливо приближение $\Delta\bar{H}_{j-A} \approx \Omega_{A-j}$, и для разбавленных растворов выражение (23) может быть записано в виде

$$k_B^L \approx \frac{\Delta\bar{H}_{B-L} - (\Delta\bar{H}_{B-A} + \Delta\bar{H}_{L-A})}{R}, \quad (24)$$

где $\Delta\bar{H}_{B-L}$, $\Delta\bar{H}_{B-A}$ и $\Delta\bar{H}_{L-A}$ – соответственно относительные парциальные энталпии растворения вещества волокна B в легирующем металле L , вещества B в растворителе A и легирующего компонента L в матрице A .

Если $k_B^L > 0$, то $f_B^L > 1$ и, следовательно, легирующая добавка будет

повышать химический потенциал вещества B в матрице, т.е. повышать стабильность системы волокно – матрица. Если $k_B^L < 0$, то $f_B^L < 1$, и введение легирующей добавки L будет вызывать более интенсивное растворение волокна в трехкомпонентной матрице $A-B-L$ по сравнению с двухкомпонентной $A-B$.

Таким образом, знак и величина коэффициента влияния могут служить критерием, с помощью которого можно сравнивать воздействие различных легирующих добавок на скорость растворения волокон. Естественно, в силу приближенности допущения о том, что реальные растворы подчиняются законам регулярных растворов, точный количественный расчет здесь в большинстве случаев невозможен, однако даже ориентировочно рассчитанные значения k_B^L могут дать экспериментатору важную информацию о рациональном направлении исследований.

Как видно из формулы (23), величина k_B^L может быть вычислена, если будут известны параметры взаимодействия в бинарных системах $A-B$, $A-L$ и $L-B$.

Физический смысл соотношения (23) можно выяснить, если воспользоваться квазихимической трактовкой регулярных растворов. Представим параметр взаимодействия Ω_{i-j} компонентов i и j регулярного бинарного раствора в виде функции энергии связи различных пар атомов [112]:

$$\Omega_{i-j} = Z n_0 [E_{i-j} - (E_{i-i} + E_{j-j})/2], \quad (25)$$

где Z – координационное число; n_0 – число атомов в 1 моле раствора; E_{i-j} , E_{i-i} и E_{j-j} – энергии связи между атомами $i-j$, $i-i$ и $j-j$ соответственно.

Подстановка выражения (25) в (23) приводит к соотношению

$$k_B^L = \frac{Z n_0}{R} [(E_{L-B} + E_{L-A}) - (E_{A-L} + E_{A-B})].$$

Таким образом, если сумма энергий связи атомов растворитель – растворитель (E_{A-A}) и легирующая добавка – волокно (E_{L-B}) больше, чем сумма энергий связи атомов растворитель – легирующая добавка (E_{A-L}) и растворитель – волокно (E_{A-B}), то легирование приводит к повышению термической стабильности композиции, поскольку $k_B^L > 0$. В противном случае введение легирующего элемента вызывает понижение стабильности КМ, поскольку $k_B^L < 0$.

Как видно из формулы (23), величину k_B^L можно вычислить, если известны параметры взаимодействия бинарных систем $A-B$, $A-L$ и $L-B$. Эти параметры обычно определяют экспериментально. Однако такой путь трудоемок и не дает ощутимых преимуществ по

сравнению с непосредственным экспериментальным исследованием влияния легирующих добавок на межфазное взаимодействие в КМ.

Если проводить расчет k_B^L по формуле (24), то значения относительных парциальных теплот растворения можно рассчитать путем обработки диаграмм состояния соответствующих бинарных растворов. Однако, к сожалению, не все диаграммы позволяют получить необходимые данные для проведения указанных расчетов.

В последние годы благодаря работе Л. Кауфмана и Х. Бернстайна [53] появилась возможность рассчитывать параметры взаимодействия для широкого круга бинарных систем. Используя представление о конкуренции фаз различного состава, эти авторы на основе данных, полученных при изучении фазовых переходов при высоких давлениях, провели оценочный расчет разности энталпий для большинства переходных металлов в трех кристаллических модификациях: г.ц.к., о.ц.к. и г.п. Использование этих данных позволило представить параметры взаимодействия, определяющие поведение регулярных бинарных растворов переходных металлов V и VI периодов, в виде функций номера группы элементов в таблице Менделеева, их энталпий испарения, атомных объемов и разности энталпий фаз в различных кристаллических модификациях.

Автором данной книги по методу Кауфмана–Бернстайна были рассчитаны параметры взаимодействия для бинарных систем, образованных металлами IV–VI периодов. Полученные значения подставляли в формулу (23). Величины Ω_{A-B} , Ω_{A-L} и Ω_{L-B} для каждой рассматриваемой системы принимали равными параметрам взаимодействия, соответствующим модификации, в которой стабилен основной матричный компонент (растворитель).

В табл. 1 приведены расчетные значения коэффициентов влияния легирующих добавок k_B^L для различных композиций. В качестве легирующих добавок рассмотрены переходные металлы IV, V и VI периодов периодической таблицы Д.И. Менделеева. Полученные значения коэффициентов влияния следует рассматривать как оценочные, позволяющие наметить области экспериментальной проверки добавок, понижающих скорость взаимодействия волокон с матрицей.

Композиция Ni–W. Из анализа приведенных в табл. 1 данных следует, что легирующие элементы IV периода, стоящие в таблице Менделеева левее никеля (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co), способствуют повышению стабильности композиции Ni–W, причем чем левее стоит элемент, тем большее влияние оказывает он на стабильность системы.

Из числа рассмотренных переходных металлов V и VI периодов способствуют повышению термической стабильности композиции Ni–W легирующие элементы, стоящие левее вольфрама (Zr, Hf, Nb, Ta).

Твердые растворы никеля с элементами V и VI периодов, расположеннымими правее вольфрама (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt), образуют с вольфрамовыми волокнами менее стабильные композиции, чем композиции с матрицей из чистого никеля. Полученные результаты находятся в соответствии с имеющимися экспериментальными данными.

Talonna 1. Koffiehuoneen kahvipyyntöön johdetaan komissaari Ni-W

*Продолжение табл. 1**Композиция Ti-W*

Легирующий элемент	Pd	Co	Rh	Pt	Ni	Ir	Al	Zr	Hf
Коэффициент влияния	13460	10000	9295	8495	7615	6805	3520	2208	897
Легирующий элемент	V	Cr	Ru	Os	Nb	Re	Ta	Mo	
Коэффициент влияния	-4637	-4814	-4920	-5165	-5276	-5336	-5555	-7009	

Композиция Ti-Mo

Легирующий элемент	Co	Pd	Rh	Ir	Ni	Zr	Hf
Коэффициент влияния	11733	8668	7107	5460	4408	1610	766
Легирующий элемент	Re	Ru	Os	V	Ta	Nb	Cr
Коэффициент влияния	-1404	-1676	-1810	-2214	-2752	-2932	-3598

Легирующий элемент	Mo	W	Zr	V
Коэффициент влияния	22415	19825	14550	14270

Так, в работе [50] показано, что введение в никельвольфрамовые сплавы хрома приводит к существенному замедлению скорости растворения волокон вольфрама. Были изготовлены образцы, состав которых изменялся по двум разрезам тройной диаграммы Ni–Cr–W (рис. 17) с постоянным содержанием вольфрама (15 %) и хрома (20 %). При температурах 1273–1473 К, соответствующих предлагаемым температурам эксплуатации КМ, никелевый γ -раствор находится в равновесии с α_1 - и α_2 -растворами на основе хрома и вольфрама. После отжига образцов, матрица которых представляет собой ненасыщенный γ -раствор, вокруг вольфрамовых волокон появлялась диффузионная зона, состоящая из твердого раствора переменной концентрации, включающая все три компонента системы. В композициях с предельно насыщенным γ -раствором диффузионные зоны не были обнаружены после 100-ч отжига при 1273–1473 К.

В работе [90] установлено, что добавки алюминия уменьшают подвижность атомов вольфрама в матричном металле, это приводит к уменьшению интенсивности взаимодействия матрицы с вольфрамовыми волокнами.

Известно, что сплавы Ni–Ti растворяют вольфрамовые волокна намного медленнее, чем чистый никель, а растворимость вольфрамовых проволок в никелях (сплавах, содержащих более 38 % Ti) ничтожно мала, даже если матрица находится в жидкокристаллическом состоянии.

Экспериментально также установлено, что матрицы из сплавов Ni–Fe облашают лучшей совместимостью с волокнами вольфрама, чем чистый никель [174]. Введение в сплав Ni–W молибдена вызывает повышение активности вольфрама, что также способствует повышению термической стабильности КМ¹.

Показано, что при использовании в качестве матрицы никрома с небольшими добавками алюминия и титана (сплав ЭИ 435) значительно снизилось растворение вольфрамовой арматуры по сравнению с матрицей из чистого никеля [14]. После отжига при 1373 К в течение 500 ч зона взаимодействия в сплаве составляла 2,5–5 мкм, тогда как в чистом никеле она доходила до 30 мкм после 5 ч отжига при той же температуре².

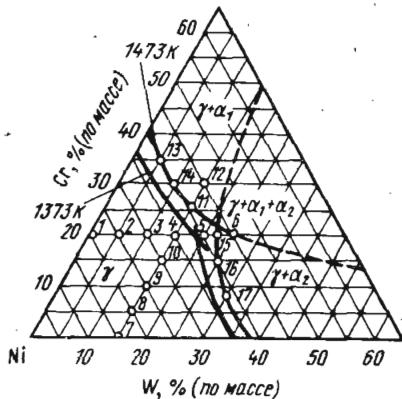


Рис. 17. Никелевый угол тройной диаграммы состояния Ni–Cr–W при 1373 и 1473 К. Точками I–17 обозначены исследованные матричные сплавы

¹ Овчаренко В.Е. Повышение термической стабильности композиционного материала никель–вольфрам путем направленного легирования компонентов композиции: Автореф. канд. дис. Томск, 1974.

² Гучинский Л.И. Исследование условий получения и свойств композиционных материалов, армированных тугоплавкими волокнами: Автореф. канд. дис. Киев, 1968.

Никелевые суперсплавы, содержащие наряду с вольфрамом такие легирующие добавки, как Ti, Al, Cr, Mo, проявляют намного меньшую активность по отношению к вольфрамовым волокнам, чем чистый никель. Так, в сплаве ЖС6К (5–6 % W, 4 % Mo, 10 % Cr, 3 % Ti, 5 % Al, остальное Ni) содержащем легирующие элементы с положительными значениями k_B^L и армированном вольфрамовой проволокой, после отжига при 1373 К 100 ч толщина диффузионной зоны составляла 2,5 мкм [153]. По другим данным, она доходила до 10 мкм после отжига в течение 30 ч при той же температуре, в то время как матрица из бинарного сплава Ni – 6 % W за это же время образовывала с волокнами зону толщиной более 20 мкм. Скорость растворения вольфрамовых волокон в никелевом суперсплаве, содержащем, % (по массе): W25, Cr15, Al2 и Ti2 [204], также намного меньше, чем в чистом никеле.

Все эти экспериментальные результаты качественно подтверждают справедливость полученных расчетных зависимостей применительно к системам никелевый сплав – вольфрамовые волокна.

Композиция Co-W. Расчеты показывают, что введение в кобальтовую матрицу Zr, Hf, V, Ti, Nb, Ta и С должно приводить к замедлению ее взаимодействия с вольфрамом (все эти элементы имеют положительную величину k_B^L , убывающую по абсолютной величине слева направо в порядке записи – соответственно должно уменьшаться и влияние добавок).

Легирование кобальта железом, по-видимому, практически не должно сказываться на скорости растворения вольфрамовой арматуры, так как, хотя по расчету коэффициент влияния получился отрицательным (-100), но абсолютная величина его сопоставима с погрешностью расчетных значений. Сплав Co-Ni будет несколько интенсивнее взаимодействовать с W, чем чистый Co. Введение Pd, Rh, Pt, Ru, Ir, Os и Re должно существенно снизить стабильность композиций на основе кобальтовых матриц, армированных волокнами вольфрама, причем скорость растворения волокон в соответствии с расчетом будет увеличиваться при движении от Pd к Re в указанном ряду.

Если считать незначительные отклонения во влиянии V и Fe, которые могут быть вызваны приближенным характером расчетов, то, связывая влияние легирующих добавок с их расположением в таблице Менделеева, можно отметить закономерность, аналогичную композиции Ni-W. Переходные металлы IV периода, стоящие левее кобальта, при растворении повышают термическую стабильность армированной композиции Co-W. Переходные металлы V и VI периодов, стоящие левее вольфрама, также способствуют стабилизации указанной композиции, причем интенсивность их воздействия убывает слева направо. Металлы этих периодов, находящиеся правее вольфрама, должны понижать стабильность композиционных материалов на основе кобальта, армированных вольфрамовой проволокой.

Экспериментальных данных, позволяющих проверить расчет, для системы Co-W в литературе очень мало. Известно только, что кобальтовый сплав HS-36, содержащий, % (по массе): W 14,5, Cr 18, Ni 8, Al 2,5, Ti 1,5, остальное кобальт, образует с вольфрамовыми волокнами диаметром 0,3 мм в течение 20 ч при 1373 К диффузионную зону толщиной всего 6 мкм, тогда как в чистом кобальте при тех же условиях зона взаимодействия достигает 60 мкм.

Проведенные автором данной книги исследования взаимодействия сплава Co – 10 % Cr с вольфрамовой проволокой диаметром 0,3 мм показали, что отжиг в течение 30 ч при 1373 К приводит к образованию зоны растворения толщиной ~14–16 мкм. Взаимодействие вольфрамовой проволоки такого же диаметра со сплавом Co-5Ti при тех же условиях вызывало образование диффузионного слоя толщиной 16–18 мкм, тогда как в чистом кобальте толщина диффузионной зоны после отжига при 1373 К, 30 ч доходила до 80 мкм.

Эти результаты показывают, что введение в кобальт легирующих элементов, которые в соответствии с проведенным расчетом должны повышать стабильность композиции Co-W, в действительности приводят к замедлению взаимодействия между матрицей и волокнами.

Следовательно, имеющиеся экспериментальные данные качественно подтверждают результаты термодинамического анализа.

Композиция Cr-W. Термическая стабильность вольфрамовых волокон в бинарных сплавах хрома уменьшается слева направо в табл. 1. Из таблицы видно, что добавки всех рассмотренных элементов к хромовой матрице вызывают увеличение интенсивности растворения вольфрама, поэтому легирование хрома этими металлами для повышения термостабильности армированной системы Cr-W нецелесообразно. Внутри каждой подгруппы IV–VI периодов периодической системы вышестоящий металл оказывает меньшее влияние на совместимость хрома с вольфрамом, чем нижестоящий. Экспериментально влияние легирования на скорость растворения хрома в вольфраме не исследовали. Полученные данные говорят о том, что для повышения стабильности композиции Cr-W легирование матрицы является неэффективным средством. По-видимому, повышать термическую стабильность этой системы следует за счет нанесения покрытий на волокна.

Композиция Nb-W. За исключением ванадия и хрома, все рассмотренные переходные металлы IV, V и VI периодов (см. табл. 1) при введении в ниобиевую матрицу должны, согласно расчетам, повышать термическую стабильность армированного материала Nb-W, причем наиболее эффективно в этом плане легирование бинарного раствора Nb-W переходными металлами триад – Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. Добавки ванадия и хрома должны вызывать незначительное снижение стабильности рассматриваемой системы. Экспериментальные данные по взаимодействию вольфрамовых волокон с ниобиевыми сплавами отсутствуют.

Композиции Ti-W, Ti-Mo. Легирование титана переходными металлами IV–VI периодов действует в одинаковом направлении на термическую стабильность композиций Ti-W и Ti-Mo. Так, Co, Ni, Zr, Rh, Pd, Hf, Ir, Pt способствуют снижению растворимости вольфрамовых (молибденовых) волокон в титановой матрице, а V, Ce, Nb, Ru, Ta, Re, Os ухудшают стабильность рассматриваемых систем при высоких температурах.

Экспериментально было изучено влияние добавок никеля, ванадия и хрома к титановой матрице на ее взаимодействие с молибденовыми волокнами. Легирование сплава Ti-3Mo никелем приводит к существенному замедлению скорости роста диффузационной зоны, тогда как ванадий и хром ускоряют этот рост, причем введение в матрицу хрома приводит к более интенсивному межфазному взаимодействию, чем введение ванадия. Отмеченное находится в соответствии с расчетными данными: никель имеет положительный коэффициент влияния, тогда как ванадий и хром – отрицательный, причем у хрома он по абсолютной величине больше, чем у ванадия.

Композиция Ti-B. Армирование титана волокнами бора позволяет наряду с повышением его прочности добиться существенного увеличения модуля Юнга. Однако в связи с тем, что при повышенных температурах начинается интенсивное взаимодействие матрицы с борными волокнами, термическая стабильность композиций с матрицей из чистого титана низка. Большие трудности вызывает также выбор технологических режимов получения композиции Ti-B, так как хрупкие промежуточные фазы на границе волокно – матрица образуются уже в процессе высокотемпературного формования этой системы. В связи с этим представляет интерес выбор сплавов, у которых термодинамическая совместимость с борными волокнами лучше, чем у чистого титана. К сожалению, литературные данные о термодинамических параметрах взаимодействия бора

с различными металлами отсутствуют, а применимость методов их расчета, аналогичных использованным для растворов замещения переходных металлов, требует специального обоснования и корректировки, поэтому для определения коэффициентов влияния автор данной книги использовал уравнение (24).

Было рассмотрено влияние легирования титана цирконием, молибденом, вольфрамом и ванадием. Для выполнения расчетов необходимо было знать величину изобарно-изотермического потенциала образования низших боридов, находящихся в равновесии с насыщенными твердыми растворами бора в этих металлах. Сведения об этой характеристики для боридов других металлов отсутствуют.

Как показано в работе [32], если температурная зависимость предела растворимости элемента внедрения B в твердом растворе на основе металла Me описывается уравнением $\lg [B] = L_0/T + M$, а свободная энергия образования $\Delta Z_{Me\alpha B\beta}$ промежуточного соединения $Me\alpha B\beta$, находящегося в равновесии с твердым раствором, связана с абсолютной температурой линейной зависимостью $\Delta Z_{Me\alpha B\beta} = H + IT$, то при условии подчинения растворов закону Генри относительная парциальная энталпия $\Delta \bar{H}_{B-Me}$ и относительная парциальная энтропия $\Delta \bar{S}_{B-Me}$ элемента внедрения в твердом растворе могут быть найдены из соотношений

$$\Delta \bar{H}_{B-Me} = -4,57L_0 + H/\beta \quad (26); \quad \Delta \bar{S}_{B-Me} = 4,57M - I/\beta, \quad (27)$$

где L_0 , M , I – коэффициенты, не зависящие от температуры, H – стандартная теплота образования соединения $Me\alpha B\beta$; концентрация $[B]$ выражена в атомных долях.

Л.И. Тучинским с сотр. была проведена обработка диаграмм состояния $Ti-B$, $Zr-B$, $Mo-B$, $W-B$ и $V-B$.

Для системы $Ti-B$ растворимость бора в титане ~0,05 % при 1273 К и 0,1 % при 1443 К [18, 160]. Стандартная теплота образования борида титана TiB , находящегося в равновесии с твердым раствором [128], равна -301 кДж/моль, а изменение парциальной энталпии при растворении бора в Ti в соответствии с (26) оценивается величиной $\Delta \bar{H}_{B-Ti} = -280$ кДж/моль бора. Стандартная теплота образования равновесного с твердым раствором соединения ZrB $H > -163$ кДж/моль [128]. Расчет по уравнению (26) приводит к значению $\Delta \bar{H}_{B-Zr} = -148$ кДж/моль бора.

В работе [154] даны следующие значения растворимости бора в молибдене, % (по массе): 0,11 при 2463 К; 0,08–0,09 при 2223 К; 0,06–0,7 при 1873 К и < 0,05 при 1473 К. Соединение Mo_2B , находящееся в равновесии с твердым раствором, имеет теплоту образования $H = -106$ кДж/моль [128, 154]. Обработка данных по растворимости бора в молибдене и вычисления по формуле (26) дают $\Delta \bar{H}_{B-Mo} = -75$ кДж/моль бора.

Если принять, что температурная зависимость предела растворимости бора в вольфраме такая же, как в молибдене, и учесть, что стандартная теплота образования W_2B составляет -100 кДж/моль [128], то $\Delta \bar{H}_{B-W}$ можно оценить величиной -69 кДж/моль бора. Обработка температурной зависимости предела растворимости бора в ванадии [160] и учет стандартной теплоты образования борида V_3B_2 (-260 кДж/моль) приводят к значению $\Delta \bar{H}_{B-V} = -148$ кДж/моль бора.

Применительно к системе $Ti-B$ уравнение (24) можно переписать в виде

$$k_B^J = (\Delta \bar{H}_{B-J} - \Delta \bar{H}_{B-Ti} - \Delta \bar{H}_{Ti-J})/R, \quad (28)$$

где $\Delta \bar{H}_{B-J}$ и $\Delta \bar{H}_{B-Ti}$ – парциальные энталпии растворения бора в легирующем элементе и титане соответственно; $\Delta \bar{H}_{Ti-J}$ – парциальные энталпии

растворения легирующих элементов в титане. Значения $\Delta\bar{H}_{Ti-L}$ принимали равными параметрам взаимодействия бинарных растворов титана, имеющих г.п. решетку, с соответствующими легирующими элементами.

Рассчитанные по уравнению (28) коэффициенты влияния приведены в табл. 1. Результаты расчетов показывают, что все рассмотренные элементы (Mo, W, Zr, V) имеют положительную величину k_B^L и их введение в титан должно способствовать повышению термической стабильности титана, армированного борными волокнами. Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают этот вывод. Проведенные исследования влияния различных легирующих добавок на скорость взаимодействия волокон бора с чистым титаном и с разбавленными растворами на его основе показали, что введение в титан кремния практически не оказывается на стабильности КМ, добавки олова вызывают небольшое увеличение скорости образования промежуточных фаз, а легирование медью, германием, хромом и особенно алюминием, молибденом, цирконием и ванадием приводят к существенному замедлению скорости растворения борных волокон в титановой матрице при 1053 К. Комплексное легирование несколькими элементами из числа последних также приводит к повышению стабильности КМ. Например, константа скорости реакции взаимодействия борных волокон со сплавом Ti-13V-10Mo-5Zr-2,5Al составляет при 760 °C $0,2 \times 10^{-7} \text{ см} \cdot \text{с}^{-0,5}$ по сравнению с $5,2 \cdot 10^{-7} \text{ см} \cdot \text{с}^{-0,5}$ для чистого титана, т.е. за счет легирования удается уменьшить скорость взаимодействия титана с бором более чем в 25 раз.

Описанный термодинамический подход позволяет сделать практические выводы о том, какими элементами следует легировать матричный металло-растворитель, чтобы повысить стабильность армированной системы. В принципе такой подход может дать ответ не только на вопрос, какие легирующие добавки нужно вводить, но и на вопрос, сколько их нужно ввести. Однако количественно экспериментальные результаты с расчетными не сопоставляли, а ограничивались лишь сравнением, т.е. проверяли, действительно ли элементы, которые по расчету способствуют повышению термической стабильности КМ, способствуют ей на практике. Связано это с тем, что принятые при расчетах значения параметров взаимодействия являются оценочными, и даже небольшая ошибка в их определении может привести к существенным погрешностям при расчете концентраций компонентов. Поэтому строгий количественный расчет был бы возможен только в том случае, если было бы известно, что реальные растворы действительно близки к регулярным и можно было бы оценить точность вычисления параметров взаимодействия. Принятая же методика расчета по Кауфману-Бернстайну позволяет только оценить их значения с некоторой неизвестной степенью достоверности и требует специальной экспериментальной проверки и последующей корректировки.

Следует также учитывать приближенность самого предположения о подчинении реальных твердых растворов, с которыми мы имеем дело на практике, законам регулярных растворов, в частности пренебрежение вкладом избыточного энтропийного члена в свободную энергию раствора.

Исходя из вышеизложенного, трудно ожидать количественного совпадения расчета с экспериментом во всех случаях, и полученные аналитические зависимости следует рассматривать только как первое приближение. Однако эти результаты позволяют прогнозировать влияние той или иной легирующей добавки на растворимость волокон в многокомпонентных матрицах.

В том случае, когда волокна и основной матричный компонент образуют систему, в которой при температуре получения или эксплуатации появляются новые интерметаллические соединения, достигнуть полного термодинамического равновесия, как правило, не удается. Однако это не исключает возможности регулирования скорости растворения волокон за счет легирования матрицы.

Введение легирующих добавок может существенно повлиять на кинетические факторы взаимодействия и сделать КМ работоспособным в течение определенного ресурса времени при заданной температуре.

Чтобы понять механизм влияния легирующих добавок на кинетику образования интерметаллических фаз на границе волокно – матрица, необходимо учесть, что для появления интерметаллического соединения необходимо время ретардации (латентный период) τ_0 .

Существует две крайние точки зрения на механизм образования интерметаллических прослоек. Согласно первой, интерметаллик образуется при химическом взаимодействии двух металлов, при этом взаимное растворение металлов не обязательно. Достаточно, чтобы на поверхностях контакта прошли процессы хемосорбции (адсорбции, при которой проявляются силы химического взаимодействия). В дальнейшем рост интерметаллической прослойки будет происходить за счет диффузии одного или обоих металлов к поверхности раздела. В соответствии со второй точкой зрения интерметаллическое соединение может образоваться только после того, как один из металлов растворится в другом до состояния предельного насыщения, после чего только может произойти перестройка решетки.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют заключить, что в зависимости от природы взаимодействующих компонентов и их структуры возможно преобладание как одного, так и другого механизма. Важно отметить, что процесс зарождения интерметаллических прослоек на начальных стадиях контролируется диффузионными процессами, скорость которых в свою очередь определяется градиентом химического потенциала, зависящего от концентрации легирующих добавок.

В процессе диффузии могут возникать флуктуации состава твердого раствора и локальные объемы будут обладать повышенной концентрацией. Если при этом энергия связи E_{A-B} между двумя сортами атомов A и B будет меньше полусуммы энергий связи атомов одного сорта E_{A-A} и E_{B-B} , т.е. будет выполняться неравенство $E_{A-B} < \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B})$, то создадутся энергетические предпосылки для выделения центров новой фазы. Скорость этого выделения \dot{N} можно представить в виде [81]

$$\dot{N} = k_1 \exp(-Q/RT) \exp(-nW/RT), \quad (29)$$

а время τ_0 образования первых скоплений

$$\tau_0 = k_2 \exp(Q/RT) \exp(nW/RT), \quad (30)$$

где k_1 и k_2 – коэффициенты; Q – энергия активации диффузии выделяющегося сорта атомов; nW – энергия активации, необходимая для наличия флуктуации состава из n атомов растворенного компонента в моле твердого раствора.

При низких температурах $nW \ll Q$, а при высоких величина nW становится сопоставимой с Q и может существенно замедлять выделение новых фаз.

Кинетика роста возникших за время τ_0 зародышей интерметаллической фазы, имеющей близкую к растворителю решетку, лимитируется диффузией дефицитных атомов из объема, и скорость роста G может быть описана [80] соотношением

$$G = \alpha M_i (1/N) (\partial \mu / \partial y), \quad (31)$$

где α – геометрический фактор, определяемый формой и условиями роста зародыша фазы; M_i – подвижность дефицитных атомов в матрице; $\partial \mu / \partial y$ – градиент химического потенциала в направлении роста фазы.

Легированием компонентов КМ можно воздействовать как на скорость

зарождения, так и на скорость роста интерметаллических прослоек на межфазной границе за счет воздействия на энергию активации Q или на величину химического потенциала $\partial\mu/\partial y$. Введение легирующих добавок изменяет энергию активации диффузии, входящую в уравнение (29), причем это изменение пропорционально атомной доле добавки и ее валентности [20].

Расчет коэффициентов k_B^L дает возможность прогнозировать влияние добавки. Введение легирующих добавок, имеющих $k_B^L > 0$, будет уменьшать скорость выделения зародышей, а добавки, имеющие $k_B^L < 0$, будут ее увеличивать.

Аналогично легирующие добавки будут действовать и на скорость роста зародышей интерметаллидов, увеличивая или уменьшая величину $\partial\mu/\partial y$ в уравнении (31).

Эти рассуждения позволяют объяснить экспериментальные данные по влиянию легирования алюминиевой матрицы на ее взаимодействие со стальными волокнами [106]¹. Установлено, что введение кремния, никеля, хрома, меди, титана и некоторых других элементов в матрицу из САП уменьшает скорость роста интерметаллидной прослойки на границе раздела волокно – матрица. Особенно эффективен в этом отношении кремний, который хотя и не предотвращает образования интерметаллических прослоек, но увеличивает более чем на порядок латентный период их появления при 550 °C, существенно повышая эффективную энергию активации образования и роста слоя.

Следует иметь в виду, что само по себе появление хрупких промежуточных прослоек на межфазной границе становится опасным только после достижения ими определенной толщины, большей критической. В зависимости от природы прослоек критическая толщина может изменяться от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Легирование, задерживая образование и рост хрупких соединений на границе раздела, может оказаться эффективным и в этом случае, если предполагается ограниченное время нахождения КМ при высоких температурах.

Г л а в а 3. АРМИРОВАННЫЕ КМ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ

Армированные металлические КМ относятся к числу наиболее перспективных конструкционных материалов. За счет введения в металлическую матрицу высокопрочных и высокомодульных волокон удается резко повысить прочность, жаропрочность, трещиностойкость, вязкость, жесткость материалов. Сочетание матрицы и волокон, обладающих специальными физическими свойствами, открывает широкие возможности для создания новых уникальных КМ для электротехники, электроники, радиотехники и других отраслей техники.

В настоящее время хорошо развиты теоретические основы механики армированных КМ, существенные успехи достигнуты в матери-

¹ Петров А.В. Исследование влияния межфазного взаимодействия на термическую стабильность механических свойств композиции САП – сталь: Автореф. канд. дис. Томск, 1972.

аловедении КМ. Однако имеется еще много проблем. Среди них наиболее остро стоят вопросы выбора оптимальной технологии, обеспечивающей достижение на практике предсказываемых теорией свойств КМ, управления межфазным взаимодействием с целью повышения стабильности структуры и свойств КМ, разработки новых видов армирующих элементов, позволяющих поднять уровень эксплуатационных характеристик композита.

Ниже будут кратко рассмотрены некоторые вопросы, связанные с прогнозированием свойств армированных металлических КМ, свойствами существующих волокон, используемых для получения КМ и композитов, армированных этими волокнами. Отметим, что практически во всех случаях речь идет о КМ, в которых все волокна ориентированы в одном направлении. Такие КМ будем называть односторонними.

1. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ КМ ПО СВОЙСТВАМ КОМПОНЕНТОВ

Для материаловедов, создающих новые КМ, важно знать потенциальные возможности этих материалов в отношении упругих постоянных, прочности при растяжении и сжатии, вязкости разрушения и других свойств. Сопоставление экспериментально полученных свойств с теоретическими оценками может дать информацию о том, насколько удачно был построен технологический процесс изготовления КМ, насколько он позволил реализовать свойства компонентов в армированной системе.

Для расчета свойств КМ по свойствам компонентов используют разнообразные модели, приводящие к зависимостям различного вида, зачастую достаточно сложным и мало приспособленным для инженерных расчетов. Рассмотрим наиболее простые из них, позволяющие учсть самые важные особенности КМ и дать достаточную для практики точность оценок.

Наибольшее распространение для расчета свойств односторонних КМ вдоль направления укладки волокон получило так называемое правило смесей или правило аддитивности. В соответствии с этим правилом модуль упругости E КМ в направлении, совпадающем с направлением армирования, можно рассчитать по формуле [54]

$$E = E_f V_f + E_m V_m = E_f V_f + E_m (1 - V_f),$$

где E – модуль Юнга; V – объемная доля [здесь и далее индекс f относится к волокнам (fiber), а индекс m к матрице (matrix)].

Аналогичные соотношения можно записать для ряда других характеристик КМ (тепло- и электропроводности, плотности). Например:

$$\lambda = \lambda_f V_f + \lambda_m V_m = \lambda_f V_f + \lambda_m (1 - V_f);$$

$$q = q_f V_f + q_m V_m = q_f V_f + q_m (1 - V_f),$$

где λ и q – соответственно коэффициент теплопроводности и электропроводность.

При определении модуля сдвига КМ предполагают, что при действии касательных напряжений τ_{xy} нагрузка воспринимается матрицей и волокнами по-

следовательно, в силу чего величины касательных напряжений τ_{xyt} в матрице и волокнах τ_{xyf} одинаковы: $\tau_{xy} = \tau_{xyt} = \tau_{xyf}$.

При этом деформация сдвига КМ g_{xy} по условию аддитивности определяется соотношением

$$g_{xy} = g_{xyf} V_f + g_{xym} (1 - V_f), \quad (32)$$

где g_{xyf} , g_{xym} – деформации сдвига волокон и матрицы соответственно.

Поскольку поведение всех компонентов рассматривается в пределах упругих деформаций, можно воспользоваться выражением закона Гука для сдвига ($g = \tau/G$). Подставив его в уравнение (32), с учетом, что $\tau_{xy} = \tau_{xyt} = \tau_{xyf}$, получим

$$G_{xy} = G_f G_m / [G_f (1 - V_f) + G_m (1 - V_m)]. \quad (33)$$

Модуль упругости КМ E_{\perp} в направлении, перпендикулярном к оси волокон, на основании предположений, аналогичных принятых при рассмотрении модуля сдвига, в первом приближении можно оценить по соотношению

$$E_{\perp} = E_f E_m / [E_f V_f + E_m (1 - V_f)]. \quad (34)$$

Коэффициент Пуассона КМ $\nu = \epsilon_{\perp} / \epsilon$, где ϵ_{\perp} и ϵ – соответственно линейные деформации КМ в направлениях, перпендикулярном и параллельном оси волокон, при приложении нагружающей силы вдоль волокон определяют по правилу смесей

$$\nu = \nu_m (1 - V_f) + \nu_f V_f.$$

Четыре упругие константы – E , E_f , ν и G – полностью описывают упругое поведение трансверсально изотропных материалов, представителями которых являются односторонне армированные КМ.

Прочность односторонне армированных КМ в направлении армирования можно также рассчитать по правилу смесей, однако при этом следует учитывать некоторые особенности, связанные с деформативностью компонентов. Если матрица более пластична, чем волокна, и прочность связи на границе раздела волокно – матрица достаточна для того, чтобы обеспечить совместную деформацию компонентов вплоть до разрушения КМ, то прочность композита σ_b оценивается соотношением

$$\sigma_b = \sigma_{bf} V_f + \sigma'_m (1 - V_f),$$

где σ_{bf} – временное сопротивление волокон; σ'_m – напряжение в матрице, соответствующее предельной деформации волокон до разрушения $\epsilon_{f\text{пред}}$. Величину σ'_m определяют из кривой $\sigma - \epsilon$ для матричного материала как напряжение, приводящее к деформации матрицы $\epsilon_m = \epsilon_{f\text{пред}}$.

Если волокна обладают большей пластичностью, чем матрица, то

$$\sigma_b = \sigma_{bm} (1 - V_f) + \sigma'_f V_f,$$

где σ_{bm} – временное сопротивление матрицы; σ'_f – напряжение в волокнах, соответствующее предельной деформации матрицы до разрушения.

На практике во многих случаях допущение о достаточной прочности связи между волокном и матрицей, обеспечивающей их совместную деформацию вплоть до разрушения, и об одновременном разрушении всех волокон, на основании которых записаны последние два уравнения, нарушаются. Разрушаться волокна могут не одновременно, а последовательно из-за наличия в них дефек-

тов. Чем больше дефектов, тем при меньших напряжениях происходит разрушение волокон. При этом прочность КМ будет меньше, чем при расчете по правилу смесей. То же можно сказать о случае, когда матрица имеет недостаточный запас пластичности, что приводит к появлению трещин на границе раздела и в теле матрицы и к преждевременному разрушению КМ в целом.

Однако возможны случаи, когда реальная прочность однонаправленного КМ оказывается выше, чем рассчитанная по уравнению аддитивности. Например, если пластичная матрица армирована пластичными волокнами, то при растяжении КМ связь между волокнами и матрицей затрудняет образование шейки на волокнах. В результате волокна в КМ деформируются более равномерно, чем при их растяжении в чистом виде (без матрицы), поскольку после образования шейки вся дальнейшая деформация концентрируется в ней, вызывая быстрое разрушение.

Таким образом, задержка в образовании шейки в конечном итоге увеличивает условное временное сопротивление волокон и композита в целом. Тем не менее правило аддитивности можно использовать для оценочных расчетов прочности, так как во многих случаях (при условии получения КМ по оптимальным технологическим режимам) отклонение расчетных значений от экспериментальных невелико.

2. ВОЛОКНА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Для армирования металлических матриц широко используют углеродные и борные волокна, волокна карбида кремния и оксида алюминия, а также металлическую проволоку.

Углеродные волокна получают из органических волокон (вискозных, поликарбонитрильных и др.), а также из смол и пеков. Исходные волокна состоят из линейно-кристаллических образований (фибрилл), ориентированных по оси волокна. Диаметр фибрилл вискозы составляет 0,3–0,5 нм, а поликарбонитрила 7–15 нм. Процесс превращения органических волокон в углеродные состоит из двух основных стадий – карбонизации и графитации [69]. Эти две стадии разделены температурным интервалом 1200–1770 К. Ниже этого интервала происходит карбонизация, которая обычно состоит из двух этапов: пиролиза и собственно карбонизации. Пиролиз – это термообработка при 523–673 К, при которой протекают основные реакции термодеструкции полимеров и формируется предматериал, участвующий в образовании углеродного скелета волокна. На этапе собственно карбонизации формируются карбонизованные волокна, содержание углерода в которых в зависимости от конечной температуры карбонизации составляет 80–99 %. Нагрев карбонизованных волокон при 2000–3200 К соответствует стадии графитации и образованию графитированных волокон, содержание углерода в которых выше 99 %. Карбонизацию и графитацию проводят в инертной атмосфере при строго контролируемых температурно-временных режимах. Жесткое графитовое волокно получается, если технологический процесс построен так, что максимальное количество базисных плоскостей графита ориентировано вдоль оси волокна. Прочность углеродных волокон повышается с уменьшением размеров кристаллитов. Структура высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон, полученных из вискозных или поликарбонитрильных волокон, состоит из лентоподобных образований турбостратного графита, разделенных микропорами, вытянутыми вдоль направления высокотемпературной вытяжки. В ряде работ показано, что волокно можно представить как пучок фибрилл, имеющих максимальный поперечный размер $2,5 \cdot 10^{-7} - 10^{-6}$ м, при этом чем меньше размер микропор между фибриллами, тем выше плотность углеродных волокон. Свойства некоторых типов этих волокон приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства углеродных волокон [55]

Тип волокна	σ_{B} , МПа	E , ГПа	γ , г/см ³	N	$A \cdot 10^5$, см ²
Модмор 1	2400	415	1,84	10000	4750
Торнел-50	2250	400	1,66	1440	41,6
Торнел-75	2700	535	1,81	1440	31,7
Курто-НТ	2250–2650	245–280	1,85	10000	502
Геркулес	2250	386	1,90	10000	414
Хок	2100	190	—	1	8,1

Примечание. Относительное удлинение волокон типа Торнел-50 и Торнел-75 составляет 0,5 %.

Температуры карбонизации и графитации оказывают существенное влияние на механические свойства углеродных волокон. Получить волокна, обладающие одновременно максимальными значениями прочности и модуля упругости, не удается из-за того, что режимы графитации, обеспечивающие получение высокомодульных углеродных волокон, не соответствуют режимам, реализующим максимальную прочность. В связи с этим углеродные волокна принято подразделять на высокопрочные, высокомодульные и со средними значениями прочности и жесткости.

Углеродные волокна выпускают в виде крученых жгутов с числом элементарных волокон (филаментов) $N = 1000 \div 100000$ (Модмор 1, Торнел-50, Торнел-75, Курто-НМ, Геркулес и др.). Площадь сечения (A) различных моноволокон составляет $20 \div 60 \text{ мкм}^2$, что соответствует среднему диаметру $6 \div 8 \text{ мкм}$. Отдельно следует выделить углеродные волокна типа Хок [55], получаемые методом химического осаждения из газовой фазы пирографита на подложку из углеродной нити диаметром 25 мкм и содержащие $25 \div 30 \%$ (мол.) В (рис. 18). Это толстые моноволокна со средней площадью поперечного сечения $A = (6 \div 8) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$, их разрабатывают специально для армирования металлических материалов. Однако при увеличении диаметра волокна свыше 100 мкм их прочность и модуль Юнга начинают резко падать.

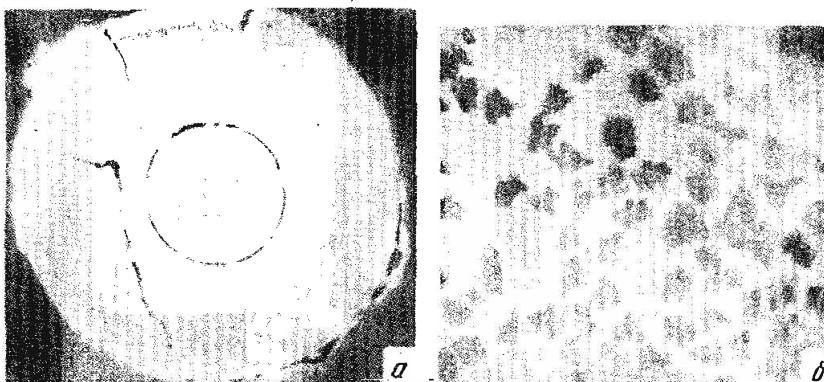


Рис. 18. Поперечное сечение углеродных волокон типа Хок (a) и Торнел-50 (b) [55]

Производство и потребление углеродных волокон с каждым годом увеличиваются. Наиболее широко их используют для создания КМ на полимерной основе, но в последнее время интенсивно исследуют и металлические КМ на основе алюминия, магния, меди, легкоплавких металлов с углеродными волокнами. За 10 лет (1966–1976) цена 1 кг волокна снизилась в ФРГ в 20 раз (с 3000 до 150 марок). Стоимость углеродного волокна из пекового сырья в США и Японии составляет 11–33 долл./кг.

Сочетание низкой плотности с высокой прочностью и жесткостью, способность сохранять высокие механические характеристики при повышенных температурах, потенциально низкая стоимость делают углеродные волокна перспективной арматурой для металлических КМ. Основное препятствие на пути их широкого применения в этом направлении – большая реакционная способность при высокотемпературном контакте со многими металлами. Устранить это в определенной мере удается за счет нанесения на волокна технологических покрытий из металлов и соединений, которые улучшают смачивание волокон жидкими металлами и препятствуют их растворению. Толщина этих покрытий обычно составляет от долей микрометра до нескольких микрометров. Для их нанесения используют методы химического осаждения из растворов, вакуумного напыления, термического разложения легколетучих карбонилов и др. [55, 156].

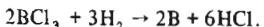
Химическое осаждение металлов (никеля, меди) происходит в результате восстановления ионов металлов из водных растворов с помощью восстановителя. Предварительно волокна подвергают окислению, сенсибилизации и активации. В углеродных жгутах со сложной текстильной структурой и большим количеством волокон в нитях может наблюдаться неравномерность толщины покрытий в связи с застыванием и плохим обменом раствора в межволоконных промежутках. Снижение числа элементарных волокон в нити до 100 и числа нитей в жгутах до 2 обеспечивает получение равномерных покрытий.

Металлические покрытия могут быть нанесены методом вакуумного напыления, однако при этом существует значительный экраный эффект, и для получения равномерных покрытий по сечению жгута необходимо перед напылением укладывать жгут в тонкую ленту. При химическом осаждении из растворов экраный эффект отсутствует.

Карбонильный метод нанесения металлических покрытий основан на термическом разложении карбонилов по реакции $\text{Me}(\text{CO})_n = \text{Me} + n\text{CO}$. Чем выше температура процесса и лучше вакуум, тем меньше примесей в металлическом покрытии. Разложением карбонилов в газовой фазе можно получать на углеродных жгутах, нитях, тканях равномерные покрытия из хрома, вольфрама, молибдена, никеля, железа, кобальта, меди и других металлов. Качество и структура покрытия существенно зависят от температуры паров карбонила, скорости их подачи в реактор, температуры нагрева волокон. Карбонильный метод высокопроизводителен, он позволяет в широких пределах варьировать толщину, шероховатость и структуру покрытий, их адгезию к волокну.

Хорошие результаты получены на КМ, армированных углеродными волокнами с двухслойными покрытиями (первый слой из карбида кремния, второй из хрома или молибдена). Применение таких покрытий позволяет расширить температурный интервал и снизить давление пропитки при получении КМ, повысить сдвиговую прочность КМ.

Борные волокна изготавливают методом осаждения бора на нагретую вольфрамовую проволоку диаметром 12–16 мкм [49]. Бор образуется в результате восстановления газообразного треххлористого бора водородом в соответствии с реакцией



Установка промышленного типа (рис. 19) включает реактор 8, через который протягивается нагретая вольфрамовая проволока 2, поступающая с бобины 1 через натяжное 3 и направляющее устройства 4, дегазационную камеру 7. В реакторе 8 вольфрамовая проволока нагревается постоянным током, который подводится через ртутные контакты 6, одновременно выполняющие функции газовых затворов. Треххлористый бор подается в реактор через кран 11, а водород — через кран 13. Кран 14 служит для выпуска водорода, а 12 — для удаления отходящих газов.

Производительность процесса зависит от температуры нагрева проволоки. Если она ниже 1250–1270 К, скорость осаждения бора мала, при 1470–1590 К образуется крупнокристаллическая структура и прочность волокон падает.

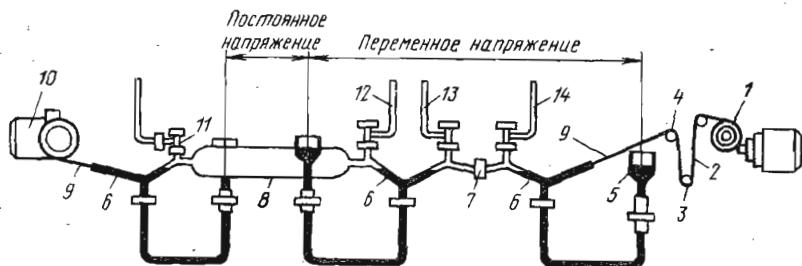


Рис. 19. Схема установки для производства непрерывных борных волокон [49]: 1 — подающая бобина; 2 — вольфрамовая нить; 3 — натяжное устройство; 4 — направляющее устройство; 5 — сосуд со ртутью; 6 — ртутный затвор; 7 — дегазационная камера; 8 — реактор осаждения; 9 — борное волокно; 10 — приемная бобина; 11 — кран впуска треххлористого бора; 12 — кран выпуска отходящих газов; 13, 14 — краны впуска и выпуска водорода соответственно [49]

При оптимальных режимах получения борная оболочка имеет на поверхности волокна структуру "кукурузного початка", образованную конусообразными зернами. Вольфрамовая подложка в процессе осаждения бора взаимодействует с ним, образуя бориды WB_4 и W_2B_5 , при этом в волокне возникают достаточно высокие внутренние напряжения, способные вызывать появление трещин при неправильно выбранных режимах осаждения и охлаждения.

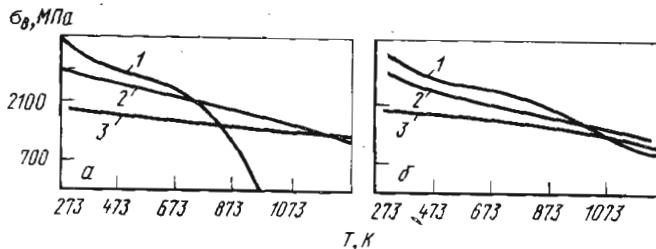


Рис. 20. Температурная зависимость временного сопротивления волокон при испытаниях на воздухе (а) и в аргоне (б):
1 — бор; 2 — борсик; 3 — карбид кремния

В настоящее время выпускаются борные волокна диаметром 100–200 мкм, имеющие временное сопротивление 2100–4000 МПа и модуль упругости 360–430 ГПа. Поверхностные дефекты, возникающие в волокнах с грубой поверхностью, содержащей наросты, неровности и поверхностные трещины, приводят к снижению прочности на 25–50 %. Эти дефекты могут быть устранены травлением. С повышением температуры прочность борных волокон снижается. При испытаниях на воздухе интенсивное разупрочнение наблюдается при 620–670 К. В аргоне и вакууме разупрочнение происходит медленнее, чем на воздухе (рис. 20), что связано с отсутствием в двух последних случаях пленки борного ангидрида B_2O_3 , приводящей к образованию дефектов на волокне.

В промышленности наряду с моноволокнами выпускают нетканые ленты и тканые материалы, содержащие борные волокна, а также комплексные нити, представляющие собой пучки непрерывных параллельно расположенных моноволокон бора, обмотанных вспомогательной нитью. Существенный недостаток борных волокон – высокая стоимость исходных материалов, в частности вольфрама, что не позволяет рассчитывать на радикальное снижение их стоимости даже при массовом производстве. Затраты на сырье составляют почти 50 % от общей стоимости волокон, причем около 25 % приходится на вольфрамовую проволоку. Большие надежды связывают с заменой вольфрамовой проволоки углеродной нитью. Борные волокна с углеродной подложкой уже изготавливают, однако пока их свойства ниже, чем у волокна с вольфрамовой подложкой.

Волокна карбида кремния имеют плотность 3500–4000 кг/м³, что примерно на одну треть превышает плотность борных волокон. Модуль упругости SiC (450–480 ГПа) больше, чем у борных волокон, но временное сопротивление (до 3000–3500 МПа) меньше. Основное преимущество карбидокремниевых волокон перед борными заключается в их более высокой жаростойкости, жаропрочности, лучшей совместимости с металлическими матрицами. Конструктивно установка для получения волокон карбида кремния аналогична установке для получения борных волокон [49]. Карбид кремния осаждается из смеси метилтринилхлорисилана CH_3SiCl_3 с водородом и аргоном на нагретую до 1370–1490 К вольфрамовую проволоку в соответствии с реакцией $CH_3SiCl_3 \rightarrow SiC + 3HCl \uparrow$. Диаметр выпускемых волокон 100–200 мкм.

В Японии освоен другой способ получения карбидокремниевых волокон, заключающийся в последовательном превращении соединений $(CH_3)_2SiCl_2$ сначала в полисилилан, а затем в поликарбосилилан с молекулярной массой около 15000, последующем растворении его до вязкого состояния, формовании волокон и их термообработке при 1570–1770 К. Конечным продуктом такой технологии являются волокна β -SiC с времененным сопротивлением до 3000 МПа. Преимущество этого метода – отсутствие дорогостоящей и дефицитной вольфрамовой проволоки.

Карбид кремния наносят также как покрытие на борные волокна, получая волокна борсика. Такие волокна обладают лучшей совместимостью с некоторыми металлическими матрицами (например, с расплавленным алюминием), чем волокна бора, и имеют более высокую прочность при высоких температурах (см. рис. 20).

Волокна оксида алюминия марки FP, выпущенные фирмой Du Pont, состоят из 210 моноволокон диаметром 20 мкм. Нити имеют среднюю прочность 1550 МПа, минимальную прочность 1380 МПа, после длительных выдержек при 1273 К на воздухе они сохраняют 95 % исходной прочности. Их свойства позволяют использовать при получении КМ жидкокристаллическую технологию. Налажен выпуск лент из волокон FP, пропитанных органической связкой. Эти ленты заданным образом укладывают в литейную форму, при нагреве связка удаляется и производится пролитка жидким металлом. Магний и его сплавы хорошо смачивают волокна FP, для пропитки алюминиевыми сплавами и свинцом необ-

ходимо применять специальные меры для улучшения смачивания (наносить покрытия на волокна или легировать сплав адгезионно активными элементами, такими как литий, кальций, магний). Стоимость волокна *F*P близка к стоимости углеродного волокна.

Высокопрочная металлическая проволока – один из самых доступных видов армирующих элементов для металлических КМ. Для армирования алюминиевых и магниевых сплавов используют главным образом стальную проволоку, а для армирования жаропрочных металлов и сплавов – проволоку из тугоплавких металлов.

Стальную проволоку изготавливают из углеродистых и легированных сталей. Прутки из углеродистых сталей, содержащих до 0,8 % С, перед волочением обычно подвергают патентированию. Повышение прочности проволоки на 500–700 МПа достигается в результате электротермической обработки, состоящей в нагреве заготовок пропусканием электрического тока со скоростью 400 К/с до аустенитного состояния, прокатке в ручьевых калибрах, охлаждении на воздухе и холодном волочении. Структура такой проволоки состоит из ферритной основы, упрочненной ориентированными нитевидными включениями цементита, ее прочность может доходить до 3500–4000 МПа. Недостаток проволоки из углеродистых сталей – низкая жаропрочность. При температурах выше 470–520 К она интенсивно разупрочняется.

Легированные стали имеют более высокие температуры разупрочнения. Для армирования металлов применяют проволоку из мартенситно-стареющих и коррозионностойких сталей. Временное сопротивление используемых мартенситно-стареющих сталей составляет 2800–3500 МПа, предел текучести 2700–3400 МПа, относительное удлинение 8–1 %. Упрочнение этих сталей достигается сочетанием мартенситного превращения и дисперсионного твердения. В результате закалки мартенситно-стареющие стали приобретают высокую пластичность ($\delta \geq 15\%$, $\psi = 75 \div 85\%$). Последующее старение при 720–770 К в течение 6–8 ч приводит к повышению прочности. Способность мартенситно-стареющей проволоки упрочняться при старении позволяет проводить термообработку армированных ими КМ и повышать таким образом механические свойства КМ.

Коррозионностойкие стали аустенитного класса (12Х18Н9, 12Х18Н9Т, 12Х18Н10Т и др.) сочетают достаточно высокую прочность и пластичность в широком диапазоне температур с коррозионной стойкостью и технологичностью. Упрочнение этих сталей обеспечивается пластической деформацией. К коррозионностойким стальям мартенситного класса относят стали марок 30Х13, 40Х13, 14Х17Н2, 13Х14Н3ФА и др.

Высокие механические свойства проволок из сталей этой группы обеспечиваются закалкой и отпуском. Для стали 30Х13 максимальная прочность ($\sigma_{\text{в}} = 2000$ МПа) достигается после отпуска при 473 К. Более высокие значения временного сопротивления (3000–3700 МПа) имеет проволока из коррозионностойких сталей аустенитно-мартенситного класса (ЭП 322 и др.) после горячего и холодного волочения. Временное сопротивление проволоки увеличивается с уменьшением диаметра. Например, проволока из стали ЭП322 диаметром 0,5 мм имеет $\sigma_{\text{в}} = 2500 \div 3000$ МПа, а диаметром 0,1 мм – $\sigma_{\text{в}} = 2700 \div 3500$ МПа.

Проволока из тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена) обладает высокой прочностью как при комнатной, так и при повышенных температурах (1000–1500 К), что обусловило ее применение в качестве упрочняющей арматуры для жаропрочных никелевых и кобальтовых сплавов. Вольфрамовую и молибденовую проволоку изготавливают методами порошковой металлургии. Наряду с чистыми тугоплавкими металлами в качестве арматуры используют сплавы вольфрама с присадками, например, ВА (с кремнешечной и алюминиевой присадками), ВТ-7, ВТ-10, ВТ-15 (с присадками 0,9; 1,4; 2,0 % ThO_2 , соответственно) и др. Сплавы молибдена с присадками, а также сплавы воль-

Таблица 3. Свойства вольфрамовой проволоки диаметром 0,5 мм из сплавов ВА, ВТ-15 и ВР-20 при высоких температурах

Материал проволоки	T, K	σ_B, MPa	σ_{dl}, MPa			σ_{pl}, MPa	
			1	10	100	10^{-4}	10^{-5}
ВА	1173	1320	920	770	630	940	760
	1273	1130	750	620	480	770	630
	1373	—	540	440	350	600	470
	1473	740	460	390	330	480	380
ВТ-15	1173	—	—	—	—	—	—
	1273	1200	910	790	660	930	830
	1373	1090	720	570	440	690	600
	1473	850	610	510	410	600	520
ВР-20	1173	2670	2260	2020	1770	2210	1950
	1273	2140	1570	1320	1060	1680	1300
	1373	1990	870	640	420	770	690
	1473	1390	600	420	240	540	350

фрама с рением (ВР-5, ВР-10, ВР-20) и молибденом (МВ-20, МВ-50) и др. При температурах до 1373 К наиболее высокую длительную прочность имеет проволока из сплава ВР-20, однако при 1473 К длительная прочность проволоки из сплава ВТ-15 выше (табл. 3).

3. КМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Композиции $Al-C$

Потенциально алюминиевые сплавы, армированные углеродными волокнами, могут обеспечить наиболее высокие показатели удельной прочности и жесткости из всех существующих армированных композиций на алюминиевой основе, поскольку углеродные волокна — самые легкие из используемых для армирования металлических матриц волокон. Однако технологические трудности пока не позволяют в полной мере реализовать возможности, заложенные в этих КМ. Твердофазная технология (диффузационная сварка, порошковая металлургия и др.) не обеспечивает проникновение матричного металла в капилляры между отдельными моноволокнами. Пропитка дает возможность преодолеть эти затруднения и получить монолитный материал. Поэтому большинство существующих способов получения углеалюминия либо полностью сводится к пропитке, либо включает ее в качестве одной из основных операций.

В Японии и СССР [38, 39]* преимущественно используют метод пропитки под давлением, в США наряду с этим методом применяют

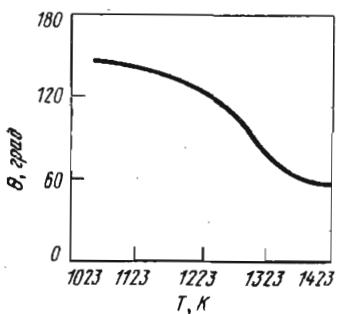
* Пат. 5428204 (Япония), 1979.

непрерывную пропитку углеродного жгута с предварительно нанесенным на волокна покрытием из диборида титана толщиной около 500 нм. Пропитанные алюминием жгуты подвергают диффузионной сварке при 800–920 К, давлении 25 МПа в течение 10–30 мин или экструдируют через керамическую фильтру при температуре, близкой к температуре солидуса алюминиевого сплава, формируя изделие заданной конфигурации [166, 194, 205]. Основные проблемы возникают при установлении совместимости углеродных волокон с расплавленными металлами. При этом приходится решать две основные задачи: обеспечивать смачивание волокон расплавом и не допускать химического и диффузионного межфазного взаимодействия, приводящего к деградации волокон.

Расторимость углерода в алюминии очень мала — не более 0,5 % при 1570–1770 К и практически равна нулю при 1270–1370 К. Взаимодействие между алюминием и углеродом сопровождается реакцией образования карбида алюминия, которая начинается при температурах выше 873 К [120, 192]. По некоторым данным [203], растворимость углерода в алюминии достигает 0,32 % при 1473 К, 0,1 % при 1073 К и 0,015 % при температурах ниже температуры плавления алюминия. Однако для практических целей можно считать растворимость углерода в алюминии пренебрежимо малой.

Смачивание углерода расплавленным алюминием в вакууме и инертных атмосферах наблюдается обычно при температурах выше 1273–1373 К (рис. 21). Сплавы алюминия с медью, кремнием, магнием смачивают углерод при температурах выше 1110 К, причем с увеличением времени контакта значение краевого угла смачивания снижается. Легирование алюминия 1 % (по массе) Cr, Ni, Ca позволяет

21.



22.

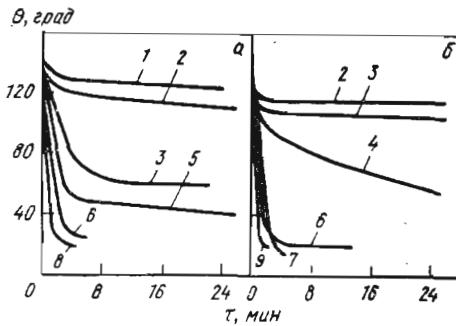


Рис. 21. Температурная зависимость краевого угла смачивания углерода алюминием [55]

Рис. 22. Кинетика смачивания стеклоуглерода жидким алюминием (а) и алюминиевоникелевой эвтектикой (б) при 933 (1); 953 (2); 973 (3); 1013 (4); 1023 (5); 1073 (6); 1123 (7); 1153 (8) и 1173 К (9)

ляет получить $\theta < 90^\circ$ при 1200 К. Добавки 1 % (по массе) V, Nb, Ti, Zr практически не изменяют условий смачивания по сравнению с чистым алюминием [55].

Высокие температуры начала смачивания углеродных материалов алюминиевыми сплавами связаны с наличием на поверхности жидкого металла пленок оксида алюминия. Если эту пленку удалить, например выдавливать каплю алюминия из графитового капилляра в вакууме, то алюминий начинает смачивать графит марки ГМЗ при 1173 К, марки ВПП при 1123 К, а стеклоуглерод, который наиболее близок по своей структуре к углеродным волокнам, — при 973 К (рис. 22, а) [73]. В последнем случае через 12 мин краевой угол уменьшается до 60° и далее остается неизменным. При 1130 К через 4 мин краевой угол снижается до 22 град.

Эвтектический сплав Al—Ni смачивает стеклоуглерод при 1013—1023 К несколько хуже, чем чистый алюминий (рис. 22, б), однако при этих температурах смачивание имеет место — величина θ уменьшается от 130° через 2 мин и до 46° через 1 ч. С повышением температуры θ существенно снижается. Углеродная лента, изготовленная из углеродных волокон, не смачивается расплавленным алюминием до 1273 К, при длительном контакте на поверхности раздела фаз образуется карбид алюминия, разупрочняющий волокна [156].

Одним из путей улучшения смачивания является нанесение на углеродные волокна покрытий. Обычно наряду с решением вопроса о смачивании с помощью покрытий пытаются решить проблему защиты волокон от взаимодействия с алюминием. Углеродные волокна, покрытые никелем, хорошо смачиваются эвтектическим алюминиево-никелевым сплавом при 910—970 К: через 4—5 с контакта капли жидкого алюминия с углеродной лентой краевой угол смачивания становится равным $15—20^\circ$. Однако проникновение расплава в межволоконное пространство такой ленты затруднено и при указанных температурах пропитка не происходит. Условия пропитки заметно облегчаются в случае использования углеродных волокон с двойным покрытием — внутренним из карбида кремния, полученным газофазным осаждением, и наружным из химически осажденного никеля. Эвтектический сплав пропитывает ленту из таких волокон за время, меньшее 10 с.

Следует отметить, что никелевые покрытия при выдержках в течение нескольких минут при $T > 1070$ К взаимодействуют с углеродными волокнами, снижая их прочность в результате графитации. Никель также активирует окисление волокон при температурах выше 750 К. Самопроизвольная пропитка покрытых никелем волокон при небольших температурах перегрева требует длительного контакта с расплавленными алюминиевыми сплавами, что приводит к растворению покрытия и отслоению матрицы от волокон. Повышение температуры расплава, обеспечивающее лучшее смачивание, вызывает рез-

кое разупрочнение волокон. Использование сравнительно толстых никелевых покрытий ведет к насыщению матричного сплава никелем с образованием интерметаллидов Al_3Ni и охрупчиванию как матрицы, так и волокон [107]. Уменьшить время контактирования можно за счет применения пропитки под давлением, но при этом усложняется технология и снижается производительность.

М.Х. Шоршоров с сотр. изучали взаимодействие расплавленных алюминиевых сплавов и углеродных волокон с покрытиями из тугоплавких металлов (W, Mo, Cr) и интерметаллических соединений [138, 157, 158]. Хромовое покрытие обеспечивает хорошее смачивание волокон силумином в вакууме $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па при 1123 К. При 1373 К все покрытия позволяют осуществлять самопроизвольную пропитку. Двухслойные покрытия (первый слой – защитный из карбида кремния, второй – улучшающий смачивание из хрома) обеспечивают эффективное смачивание, пропитку и защиту волокон от жидкого алюминиевого сплава (табл. 4).

Таблица 4. Влияние типа покрытий и степени вакуумирования на пропитку пучков углеродных волокон алюминиевыми расплавами при 1073 К и давлении аргона $0,4 \cdot 10^5$ Па [156]

Покрытие		Степень вакуумирования, Па		
		$1,33$	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$
<i>Сплав Al-5,7Ni</i>				
SiC	Пропитки нет	Пропитки нет	Пропитки нет	Пропитки нет
SiC + Ni	То же	То же	Частичная пропитка	Хорошая пропитка
SiC + Mo	Частичная пропитка	Хорошая пропитка		
<i>Сплав Al-11Si</i>				
SiC	Пропитки нет	Пропитки нет	Пропитки нет	Пропитки нет
SiC + Ni	То же	То же	То же	То же
SiC + Mo	Частичная пропитка	Хорошая пропитка	Хорошая пропитка	Хорошая пропитка
SiC + Cr	Хорошая пропитка	То же	То же	То же

Следует учитывать, что хромовые покрытия позволяют получать более легкие КМ, чем с покрытиями из других тугоплавких металлов, поэтому двухслойные покрытия с хромом являются весьма перспективными. Волокна графита, покрытые карбидом титана, смачиваются лучше, чем непокрытые, однако покрытия из карбида титана и карбида ниобия оказались недостаточно эффективными в качестве противодиффузационных барьеров – они легко разлагаются жидким алюминием с образованием карбида алюминия. Хорошим препятствием на пути взаимодействия углеродных волокон с расплавленным алюминием является покрытие из tantalа, которое, кроме того, благоприят-

но оказывается на условиях пропитки, облегчая проникновение матрицы между волокнами [55, 190].

Технология получения КМ Al-C пропиткой под давлением чаще всего включает следующие операции: укладку углеродных волокон в литейную пресс-форму, ее нагрев и вакуумирование, погружение пресс-формы под зеркало матричного расплава, подачу давления инертного газа на зеркало металла (самостоятельно пропитку), извлечение и охлаждение формы с изделием. Кроме пропитки под давлением, широко используют непрерывную пропитку протягиванием углеродного жгута через расплавленную матрицу с последующей переработкой пропитанных жгутов в изделия.

Нагрев углеродных волокон до температур выше 900 К приводит к их разупрочнению, поэтому для пропитки жгутов стараются использовать не чистый алюминий, а его сплавы, например силумин эвтектического состава (12 % Si), имеющий температуру плавления на 80 К ниже, чем чистый алюминий. Волокна марки Торнел-75 допускают нагрев без разупрочнения до более высокой температуры, чем волокна марки Торнел-50, поэтому их можно пропитывать алюминиевыми сплавами с большей температурой плавления, чем силумин Al - 12 % Si.

В работе [55] были исследованы КМ, армированные волокнами Торнел-75, с матрицами из технического алюминия и сплавов Al-7Zn, и Al-13Si. Процесс получения плоских образцов для механических испытаний включал две стадии: 1) пропитка жгутов из углеродных волокон, прошедших специальную поверхностную обработку, матричным расплавом и получение прутков-полуфабрикатов; 2) прессование образцов (пластины) из прутков, предварительно прошедших пескоструйную обработку и резку на заготовки требуемых размеров. В рабочую полость пресс-формы укладывали прутки полуфабрикатов и фольгу из алюминиевого сплава 356 чередующимися слоями; рабочую полость вакуумировали и заполняли аргоном. Прессование

Таблица 5. Механические свойства
КМ из алюминиевых сплавов, армированных волокнами Торнел-75 [55]

Матрица	V_f , % (объемн.)	σ_b , МПа	E , ГПа
Технически чистый алюминий	32 (35)	68 (65)	178 (147)
Al-7Zn	32 (38)	71 (87)	166 (190)
Al-7Mg	31	68	195
Al-13Si	22	55	165

П р и м е ч а н и е. Механические свойства определяли на прутках-полуфабрикатах, данные в скобках получены на прессованных пластинах.

проводили при температуре, обеспечивающей расплавление алюминиевых сплавов (923 К), давлении прессования 0,28 МПа, выдержке 10 мин. Образцы выдерживали под давлением до полного затвердевания.

Объемная доля углеродных волокон в КМ в процессе жидкофазного прессования увеличивается при выдавливании расплавленной матрицы через открытые торцы пресс-формы. Если прессование ведут в оптимальных условиях, не вызывающих разупрочнения углеродных волокон, то прочность КМ несколько выше, чем исходных прутков-полуфабрикатов в связи с увеличением концентрации упрочняющих волокон. Если же температура прессования превышает оптимальную, то прочность КМ падает из-за образования избыточного карбида алюминия. Заметное снижение механических свойств наблюдается при содержании карбида алюминия в КМ, превышающем 1 % (по массе). Значения временного сопротивления и модуль Юнга полученных КМ приведены в табл. 5.

Механические свойства углеалюминия весьма чувствительны к примесям в матрице — при попадании неметаллических включений прочность и пластичность резко падают, особенно это относится к свойствам, измеряемым в направлении, перпендикулярном укладке волокон. Эти свойства также зависят и от величины усадочной пористости. Малую склонность к образованию усадочной пористости имеет сплав Al—7Si—3Mn. КМ с матрицей из этого сплава имели более высокую трансверсальную прочность.

Пропитку под давлением в работе [108] использовали для получения композиций алюминиевый сплав — углеродные волокна [108]. В качестве матрицы применяли силумин состава, % (по массе): Si 10,2–11; Mn 0,02–0,08; Fe 0,08–0,10; Cu 0,07–0,2; Ti 0,07–0,16; остальное Al. Арматурой служила углеродная лента ЛУ-3 без покрытий с прочностью 2000 МПа и модулем Юнга 250–300 ГПа или углеродный жгут ВМН-4 с такой же прочностью и модулем около 200 ГПа. Ленту (жгуты) укладывали в пресс-форму и пропитывали под давлением. При оптимальных режимах пропитки силумин полностью заполняет межволоконное пространство, количество спекшихся волокон невелико, следов межфазного взаимодействия нет. Вначале происходило заполнение расплавом зазоров между жгутами, имеющих средний размер 60–100 мкм, затем силумин затекал внутрь по нескольким "ручейкам", а при давлении 3–8 МПа заполнялись зазоры диаметром 3–10 мкм между отдельными волокнами. Последняя стадия длилась несколько секунд.

В зависимости от давления пропитки КМ имеют различный характер разрушения и разные механические свойства. При давлениях до 3 МПа поверхность излома КМ характеризуется многочисленными вырывами, волокна выдергиваются из матрицы, длина этих волокон составляет 5–20 мм. Временное сопротивление таких КМ в направле-

ния армирования составляет 250–300 МПа, модуль Юнга 85–90 ГПа, удлинение при разрушении 0,5–0,6 %.

При более высоких давлениях (3,5–5,5 МПа) КМ имеют щеповидный излом с развитой поверхностью разрушения, большим количеством сколов, параллельных направлению укладки волокон. Временное сопротивление таких материалов существенно выше и равно 600–700 МПа, модуль Юнга 950–110 ГПа, предельное удлинение 0,4–0,5 %. При больших давлениях пропитки (6–7 МПа) КМ разрушаются хрупко, излом концентрируется на длине до 1 мм, выдергивание волокон отсутствует. У этих КМ временное сопротивление резко падает до 150–250 МПа, модуль упругости составляет 105–110 ГПа, удлинение до разрушения менее 0,3 %.

Качество пропитки во всех случаях было удовлетворительным, видимых пор, пустот, раковин в силумине не было.

Причина низкой прочности КМ, полученных при низких давлениях, – слабая связь между волокнами и матрицей, а при высоких давлениях – разупрочнение волокон, связанное с накоплением дефектов на их поверхности, эрозией поверхности волокон и интенсификацией формирования за счет волокна карбида алюминия Al_4C_3 . Область значений оптимального давления и времени пропитки, обеспечивающая прочную связь на границе раздела фаз и не приводящая к разупрочнению волокон, очень узка, на ее положение влияют температура расплава, режим вакуумирования, количество газообразующих веществ в пресс-форме и на волокне.

Прочность КМ, полученных при оптимальных режимах, максимальна. Прочность на срез при оптимальной технологии получения КМ составляет 40–50 МПа. Трудно рассчитывать на получение более высокой прочности на волокнах без покрытий, так как определяющее действие на прочность оказывает карбид алюминия Al_4C_3 , который растет не в виде пленки на волокне, а в виде игольчатых или пластинчатых включений, внедряющихся как в волокно, так и в матрицу. На поверхности раздела волокно – матрица образуются локальные очаги связи, причем с увеличением объема карбидной фазы количество карбидных включений заметно не увеличивается, происходит только их рост и огрубление, а следовательно, существенно не улучшается связь между компонентами. Перспективы повышения сдвиговых характеристик связаны с использованием покрытий на углеродных волокнах, обладающих хорошей адгезией как к волокнам, так и к матрице.

В работе [107] изучали влияние толщины никелевых покрытий на пропитку углеродных волокон алюминием. Качество пропитки оценивали величиной коэффициента пропитки $k_{\text{пр}}$, равного отношению числа волокон, окруженных металлом, к общему числу волокон. При толщинах покрытий менее 0,1 мкм самопроизвольная пропитка алюминием в вакууме при 973–1023 К не происходила ($k_{\text{пр}} = 0$).

С увеличением толщины покрытия до 0,2 мкм величина $k_{\text{пр}}$ резко увеличивалась и достигала 0,6, а при толщине покрытия более 0,35 мкм становилась равной 1. По-видимому, на такой ход зависимости $k_{\text{пр}}$ от толщины покрытия влияют строение поверхности и сплошность покрытия. После нагрева до 973–1173 К в течение нескольких минут никелевое покрытие толщиной менее 0,3 мкм разделяется на отдельные капли; при более толстых покрытиях их сплошность сохраняется, но изменяется геометрия поверхности (возрастает шероховатость).

Достаточно хорошо реализовать прочность углеродных волокон в таких КМ не удается. Так, при $V_f = 0,2$ получено значение $\sigma_b = 80 \div 120$ МПа. Волокна разупрочняются из-за взаимодействия с никелем и алюминием, матрица охрупчивается вследствие образования Al_3Ni . Кроме того, в КМ с толстыми покрытиями не удается получить высокую объемную концентрацию волокон (получается $V_f = 0,1 \div 0,2$ вместо 0,4–0,5), за счет покрытий возрастает плотность КМ.

Изучение процесса пропитки углеродной ленты силумином эвтектического состава, в которой волокна диаметром 6,1 мкм покрыты слоями меди, никеля, хрома, вольфрама, молибдена и карбида кремния, толщиной 1–3 мкм показало следующее [159]. Пропитка под давлением аргона ($5 \div 40$) 10^5 Па при 940 и 1100 К приводит к хорошему заполнению как промежутков между жгутами ленты, так и капилляров внутри жгутов, хотя имеются и спеченные между собой волокна. Распределение волокон с покрытиями в матрице более равномерное, чем без покрытий.

Покрытия из никеля и меди в процессе пропитки разделяются на отдельные островки, а покрытия из хрома, вольфрама и молибдена остаются в виде непрерывной оболочки. Покрытия из тугоплавких металлов, особенно из хрома, расширяют область режимов пропитки под давлением, позволяющих получать высокую прочность КМ. При двухслойном покрытии из карбида кремния и хрома прочность ленты ЛУ, пропитанной силумином [$V_f = 50\%$ (объемн.)], достигла 900 МПа в диапазоне изменения давления пропитки от 10^6 до $3 \cdot 10^6$ Па даже при 900 К. Повышение температуры пропитки до 940 К позволяет снизить давление пропитки до $5 \cdot 10^5$ Па.

Покрытия из SiC, W, Mo требуют более высоких температур или давлений. Для углеродных волокон, покрытых карбидом кремния, лучшие результаты получены при 940 К и $3 \cdot 10^6$ Па. Применение этих технологических покрытий повышает сдвиговую прочность КМ с 15 до 50 МПа и позволяет получить КМ с прочностью, приближающейся к рассчитанной по правилу смесей.

Исследование tantalовых покрытий позволило получить непрерывной пропиткой углеалюминиевые композиции с более высокими механическими свойствами. Волокна Торнел-25 с tantalовым покрытием протягивали в вакууме через расплав алюминия при 1373 К,

скорость протягивания составляла 0,25–0,5 мм/с [190]. Прочность КМ, армированных такими волокнами, составляла 90 % расчетной. Однако эти композиции сравнительно дороги и имеют повышенную плотность.

Непрерывная пропитка углеродных волокон с покрытиями из диборида титана также позволила получить материалы с высокими значениями прочности [166]. Углеродные жгуты проходили через реактор, в котором на них осаждалось покрытие, состоящее из титана, бора и диборида титана, а затем поступали в ванну с расплавленным алюминиевым сплавом и пропитывались им (рис. 23). Осаждение

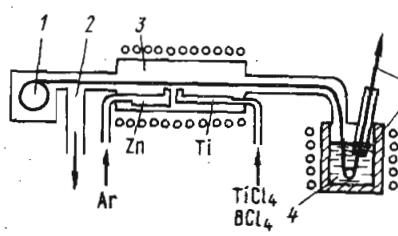


Рис. 23. Схема нанесения покрытия диборида титана на углеродные волокна и получения углеалюминиевого КМ методом непрерывной пропитки жгутов:

1 – катушка с углеродным волокном; 2 – отвод газов; 3 – реактор; 4 – ванна с алюминиевым расплавом; 5 – керамическая волока; 6 – углеалюминиевый жгут

покрытия осуществлялось в результате восстановительного синтеза при 873–1073 К из смеси газообразных хлоридов титана и бора и паров цинка. Это покрытие хорошо смачивается алюминием, обеспечивает надежную пропитку жгутов и препятствует образованию карбива алюминия. КМ из алюминиевого сплава 202 с 27 и 32 % (объемн.) волокон Торнел-75 и Торнел-50 имели $\sigma_b = 780\text{--}800$ МПа, что составляет более 90 % теоретически рассчитанной величины. Из этих материалов непрерывной пропиткой изготавливали трубы и другие непрерывные профили.

Свойства КМ, полученных пропиткой под давлением и непрерывной пропиткой, близки между собой.

Физико-механические свойства углеалюминия с односторонним расположением волокон вдоль направления армирования приведены ниже [37, 38]:

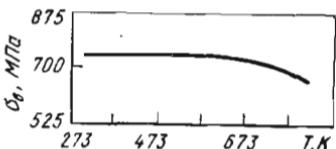
σ_b , МПа, при 375–673 К	800–1000 (30–60)
E , ГПа	150–250 (30–40)
σ_{100} , МПа, при 473–673 К	650–550
σ_{-1} на базе 10^7 циклов МПа	400
a , кДж/м ²	0,8–1,0 (0,2–0,3)
τ , МПа	40–50
δ , %	0,3–1,4
λ , Вт/(м · К)	104–107
$\alpha \cdot 10^6$, 1/К при 293–673 К	1–2 (15–25)

П р и м е ч а н и е. В скобках указаны свойства в направлении, перпендикулярном армированию.

По прочности, жесткости, циклической прочности эти КМ превосходят алюминиевые сплавы как в абсолютном, так и в удельном измерении, однако уступают бороалюминию. Углехластики по удельной прочности превосходят углеалюминий при низких температурах, однако при повышенных (500–750 К) они теряют свои преимущества и уступают КМ на металлической основе.

Температурная зависимость временного сопротивления КМ силумин – 28 % (объемн.) Торнел-50, по данным Кендала и Пеппера, приведена на рис. 24 [55]. В интервале 293–673 К его величина

Рис. 24. Температурная зависимость временного сопротивления КМ (Al–13Si) – 28 % (объемн.) Торнел-50



практически не изменяется, а при 813 К, которая всего на 40 К ниже температуры плавления матрицы, временное сопротивление КМ составляет 680 МПа.

Высокотемпературный отжиг при 773 К в течение суток не вызывает заметного изменения механических свойств КМ, однако отжиг при более высоких температурах приводит к резкому падению временного сопротивления из-за образования карбида алюминия на межфазных границах. Термоциклирование от 293 до 773 К вызывает после первых 10 теплосмен снижение остаточной прочности на 20 %, после 20 теплосмен дальнейшего ее изменения не наблюдается [195].

Испытания на выносливость показали довольно высокую работоспособность КМ алюминий – углеродные волокна в условиях знакопеременного нагружения. Их циклическая прочность при изгибе на базе 10^7 циклов достигает 50–60 % от временного сопротивления и приближается к циклической прочности титановых сплавов и легированных сталей, причем чем равномернее распределены волокна в матрице, тем выше усталостная прочность [167].

Углеалюминий имеет хорошие демпфирующие характеристики, обеспечивающие вибропрочность изделий из него, низкий коэффициент термического расширения, позволяющий гарантировать стабильность размеров при изменении температуры, высокие тепло- и электропроводность ($\lambda = 105 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, $\rho = 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$), позволяющие отводить теплоту и статическое электричество при эксплуатации КМ [39, 193].

Зависимость скорости установившейся ползучести углеалюминия от напряжения, приложенного вдоль оси волокон, выражается соотношением вида $\dot{\epsilon} = A\sigma^n$, где A и n – константы, зависящие от температуры (при $T > 0,75T_{\text{сол}}$ матричного сплава $n \approx 7$, а при $T <$

$< 0,75 T_{\text{соп}} n \approx 20$). Энергия активации процесса ползучести (33–36 кДж/моль) близка к энергии активации ползучести алюминиевых сплавов, т.е. ползучесть КМ контролируется ползучестью матрицы, но ее скорость у односторонних КМ в направлении армирования намного меньше, чем у матрицы. При этом, однако, следует отметить, что в поперечном направлении скорость ползучести у КМ больше, чем у неармированной матрицы [202].

Углеалюминий имеет низкую чувствительность к надрезам и другим концентраторам напряжений – трещины в нем тормозятся за счет расслоения межфазных границ. Критическая длина трещины у КМ Al–С вдвое больше, чем у КМ Al–В [189].

Углеалюминиевые детали можно соединять между собой и с другими алюминиевыми сплавами аргонно-дуговой и точечной сварками, пайкой. В последнем случае в качестве припоя целесообразно использовать силумины эвтектического состава, а пайку производить в инертной атмосфере.

Серьезным недостатком алюминиевых сплавов, армированных углеродными волокнами, является их низкая коррозионная стойкость. Алюминий и углерод образуют пару с высоким электрохимическим потенциалом, что приводит к интенсивной коррозии при проникновении влаги на межфазные границы. Эти границы в углеалюминии обычно имеют микропоры из-за островкового роста карбидных включений.

Скорости коррозии КМ сплав Al 356 – 25 % (объемн.) Торнел-50 и алюминиевого сплава Al 356 (мкм/год) при времени экспозиции 1000 ч приведены ниже [55]:

	Сплав Al 356	КМ Al 356 – 25 % (объемн.) Торнел-50
Дистиллированная вода . . .	0/0	30/30
3,5 %-ный раствор NaCl . . .	27,5/122,5	117,5/245

П р и м е ч а н и е. В числителе – при 296, а в знаменателе – при 323 К.

Надежные защитные покрытия на волокнах, не допускающие непосредственного контакта между углеродом и алюминием, могут значительно повысить коррозионную устойчивость углеалюминия. Важно также предотвратить выход углеродных волокон на поверхность деталей, для чего на последние наносят покрытия или защитные фольги, например титановые [6, 7]. Применение углеалюминия в широких масштабах возможно только после решения проблемы его коррозионной стойкости и стабильности свойств. Пока известны попытки использования труб и различных профилей из этих КМ в космической и военной технике: в конструкциях управляемых снарядов и спутников [186], ракетах "Трайдент", торпедах [215] и др. Высокая размерная стабильность углеалюминия в направлении армирован-

ния позволяет изготавливать из него конструкции, сохраняющие точные размеры при колебаниях температуры, например антенны космических аппаратов, опоры солнечных батарей и т.п. [207].

Композиции Al-B

Растворимость бора в расплавленном алюминии уменьшается от 2 % при 1573 К до 0,35 % при 1223 К; 0,17 % при 1060 К и 0,09 % при 1000 К. В твердом алюминии растворимость бора ничтожно мала. Несмотря на это, взаимодействие расплавленного алюминия с борными волокнами происходит достаточно интенсивно. При 1173 К в течение 1 ч вокруг борного волокна, находящегося в алюминии, образуется зона взаимодействия, имеющая толщину около 20 мкм, отчетливо видимая в оптическом микроскопе. Эта зона состоит, главным образом из боридов AlB_2 и AlB_{12} [170, 206]. При 950–973 К минутная выдержка в расплавленном алюминии приводит к образованию реакционной зоны толщиной 3 мкм и разъеданию поверхности борных волокон (рис. 25, а), а за 15 мин эта зона успевает вырасти до 5 мкм [206].

Взаимодействие борных волокон с расплавленным алюминием приводит к снижению их прочности еще до появления непрерывного слоя новой фазы на границе раздела, но особенно интенсивное ее снижение начинается, когда этот слой имеет толщину более 1 мкм. Поэтому время контакта расплавленных алюминиевых сплавов с борными волокнами должно быть строго ограниченным. Уменьшение времени контакта до нескольких секунд (это время может быть выдержано при получении КМ методом непрерывной пропитки) позволяет сохранить поверхность волокна практически неповрежденной (рис. 25, б)

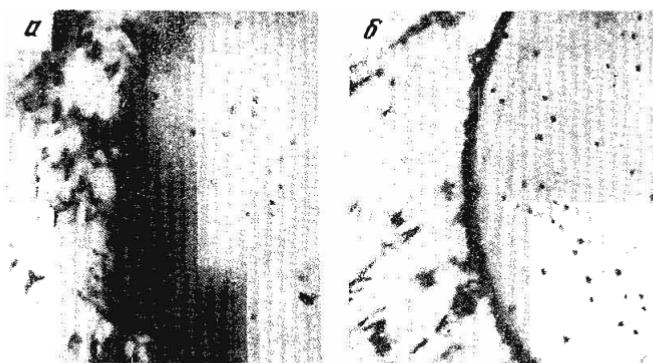


Рис. 25. Взаимодействие между волокном бора и алюминием при 973 К в течение 60 (а) и 3 с (б)

и обеспечить достаточно высокий уровень прочности. Именно поэтому метод непрерывной пропитки является наиболее приемлемым среди жидкокофазных методов для изготовления бороалюминия.

Однако следует отметить, что свойства КМ, полученных этим методом, остаются ниже, чем у КМ, изготовленных по твердофазной технологии (вакуумная пропитка, как и другие методы пропитки под давлением, приводят к получению КМ с более низкими механическими свойствами из-за большего времени контакта волокон с жидкой фазой). Если горячим прессованием удается получить бороалюминий с времененным сопротивлением 1400–1700 МПа при концентрации борных волокон 40–50 % (объемн.), то КМ такого же состава, полученный непрерывной пропиткой, имеет $\sigma_b = 650 \div 1150$ МПа [37]. Модули упругости КМ, полученных по жидкокофазной и твердофазной технологиям, примерно одинаковы.

На рис. 26 приведены зависимости временного сопротивления и удельной прочности от состава бороалюминия, полученного непрерывной пропиткой. В интервале 293–673 К временное сопротивление бороалюминия мало изменяется с температурой. При 473 К наблюдается даже повышение σ_b по сравнению с его значением при комнатной температуре, связанное с увеличением временного сопротивления борных волокон, вызванным снятием и перераспределением внутренних напряжений в них. При 673 К временное сопротивление бороалюминия составляет 85–90 % σ_b при комнатной температуре [85].

Методом непрерывной пропитки получают бороалюминиевую пропитку, из которой в дальнейшем твердофазными или жидкокофазными методами изготавливают композит. Прочность такого КМ зависит от геометрии расположения волокон в матрице; при равномерной упаковке волокон их прочность в КМ реализуется более полно [129].

Покрытия из нитрида бора надежно защищают борные волокна от контакта с расплавленными алюминиевыми сплавами. Пропуска-

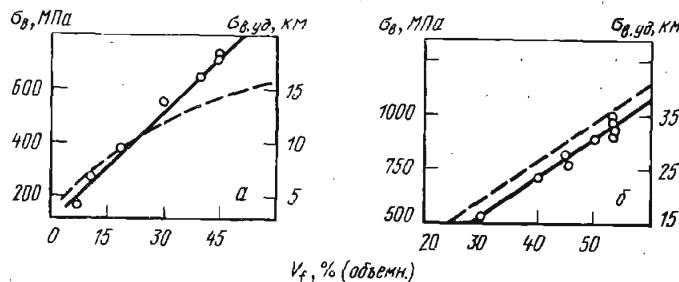


Рис. 26. Зависимость временного сопротивления (сплошные линии) и удельной прочности (пунктирные линии) КМ от объемного содержания волокон:
а – Al – 12Х18Н10Т, вакуумная пропитка; б – Al–В, непрерывная пропитка [85]

ние борных волокон диаметром 142 мкм с покрытиями из нитрида бора через ванну с расплавленным алюминием легло в основу получения бороалюминиевой ленты нитборал, содержащей до 75 % (объемн.) волокон. Средняя прочность такой ленты 1670 МПа, а средний модуль Юнга 3035 ГПа. Если концентрация волокон в ленте ниже 48 % (объемн.), то $\sigma_b = 1200$ МПа и $E = 2230$ ГПа, причем дисперсия этих свойств невелика [214].

Более стабильно ведут себя в расплавленных алюминиевых сплавах борные волокна с покрытиями SiC и B_4C , однако и в этом случае прочность КМ, полученных пропиткой, обычно ниже, чем полученных твердофазными методами. Это, конечно, не означает, что нужно полностью отказаться от жидкофазной технологии применительно к бороалюминию, поскольку в ряде случаев, например при изготовлении изделий овальной формы, она может оказаться технологически предпочтительней, несмотря на более низкую прочность получаемых материалов.

Композиции Al-SiC

Взаимодействие волокон карбида кремния с расплавленным алюминием сопровождается образованием карбида алюминия и раствора кремния в алюминии. При 1473 К в течение 10 мин на волокнах образуется переходной слой толщиной около 2 мкм [206]. При температурах ниже 1273 К чистый алюминий не смачивает карбидокремниевые волокна, но уже при 1373 К краевой угол смачивания становится равным 30° [171]. Краевой угол смачивания при 1473 К уменьшается за первые шесть минут контакта волокон карбида кремния с алюминиевым сплавом АЛ5 (4,5–5,5 % Si, 1–1,5 % Cu, 0,35–0,6 % Mg, остальное – Al) со 120 до 54° , а в дальнейшем остается неизменным [109].

Свободная пропитка алюминием пучка волокон из карбида кремния возможна при 1323–1373 К, однако при столь высоких температурах из-за взаимодействия с расплавленным металлом волокна SiC резко разупрочняются и КМ имеет низкие механические свойства. Нанесение на волокна покрытия из меди, никеля, вольфрама позволяет снизить температуру пропитки до 973 К, однако самопроизвольная пропитка происходит сравнительно медленно, и авторам работы [172] удалось получить КМ с прочностью всего 240 МПа при концентрации волокон 15 % (объемн.). Прочность исходных карбидокремниевых волокон составляла 3500 МПа, а матрицы 30 МПа. Сопоставление с расчетом по правилу смесей показывает, что в КМ прочность волокон не была использована даже на 50 %.

А.А. Заболоцкий, С.Е. Салибеков, И.А. Канцевич и др. [40] изучали влияние давления пропитки на механические свойства КМ (Al-11Si) – 65–75 % (объемн.) SiC. Экспериментально установлено, что давление

пропитки 0,05 МПа обеспечивает заполнение всего межволоконного пространства. В зависимости от давления, температуры и времени пропитки получают КМ с резко различными характером разрушения и механическими свойствами. При давлении пропитки 0,05–0,2 МПа и невысоких температурах поверхность разрушения имеет развитый характер, наблюдаются вырывы отдельных волокон на длине 2–5 мм, $\sigma_b \leq 400$ МПа, а прочность на сдвиг $\tau = 15 \div 30$ МПа. При давлении пропитки около 0,5 МПа КМ имеет $\sigma_b = 500 \div 550$ МПа, $\tau = 60 \div 80$ МПа, излом имеет щеповидное строение с большим количеством сколов в направлении приложения нагрузки (вдоль волокон). При давлениях 0,9–1 МПа и высоких температурах пропитки получаются КМ с $\sigma_b \leq 250$ МПа при сравнительно высокой сдвиговой прочности $\tau = 70 \div 90$ МПа, для них характерна гладкая поверхность разрушения, локализованная в плоскостях, расположенных под углом $0 \div 45^\circ$ к направлению нагрузки.

Зависимость временного сопротивления КМ (Al–11Si) – SiC от давления пропитки приведена на рис. 27 [40]. В этих композициях

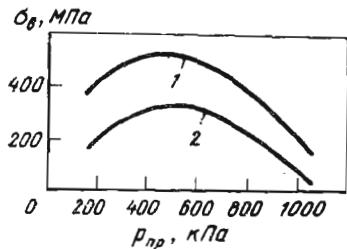


Рис. 27. Зависимость временного сопротивления КМ (Al–11Si) – SiC от давления пропитки (p_{pr}) при 293 (1) и 473–573 K (2)

прочность волокон реализуется неэффективно, ее уровень у КМ при комнатной температуре не выше, чем у стандартных алюминиевых сплавов. Волокна существенно разупрочняются в процессе пропитки под давлением, так как давление активирует их взаимодействие с матрицей. Механизм этого активирования может быть связан с изменением условий контакта компонентов на межфазной границе.

Взаимодействие, с одной стороны, приводит к увеличению прочности связи волокно – матрица, а с другой – к разупрочнению волокон. По-видимому, должна существовать оптимальная технология получения КМ Al–SiC, обеспечивающая достаточно высокий уровень свойств. Не исключено, что сравнительно невысокие значения прочности при растяжении этих КМ связаны с большой концентрацией хрупких волокон в композиции, и на образцах с меньшим содержанием карбида кремния удастся получить более высокие показатели. При этом, однако, следует решить непростую технологическую задачу равномерного размещения армировки в объеме матрицы. Твердофазные ме-

тоды позволяют полнее реализовать потенциальные возможности карбидокремниевых волокон в алюминиевых сплавах.

Композиции Al-Fe, Al-(Fe-C)

Взаимодействие расплавленного алюминия с твердым железом сопровождается образованием на поверхности твердого тела трехслойного покрытия. Наружный слой – это практически материал матрицы, средний – интерметаллические соединения железа и алюминия и внутренний – твердый раствор алюминия в железе. Образование интерметаллидного слоя наблюдается через несколько секунд контакта железа с жидким металлом, основной его компонент – Fe_2Al_5 [183]. Скорость роста слоя интерметаллидов уменьшается с увеличением содержания углерода и кислорода в стали. Легирование железа хромом, медью, никелем, молибденом и кремнием замедляет скорость образования Fe_2Al_5 . К уменьшению взаимодействия стальных волокон с расплавленным алюминием ведет легирование алюминия хромом и особенно кремнием [183].

В местах, где присутствуют интерметаллиды, происходит зарождение микротрещин. Особенно сильно интерметаллические прослойки снижают пластичность и усталостную прочность сталеалюминиевых КМ, при этом чем больше толщина переходных слоев, тем интенсивнее происходит охрупчивание и разупрочнение [210].

Известны работы [85] по армированию алюминия и его сплавов проволоками из углеродистой и коррозионностойкой стали методами непрерывной и вакуумной пропитки. Основная задача при использовании этих методов – свести к минимуму время контакта стали с расплавом алюминия. Наряду с образованием интерметаллидов в процессе межфазного взаимодействия происходит растворение стальных волокон в жидком металле. Волокна из стали 45 диаметром 0,325 мм при 10-мин контакте с расплавленным алюминием при 950 К теряют 25 %, а из стали У8А диаметром 0,25 мм – 54 % своего объема, причем в течение первой минуты эти значения составляют 18 и 40 % соответственно.

Временное сопротивление волокон из стали 12Х18Н10Т уменьшается после их нагрева на воздухе выше 970 К даже в течение 1 мин (от 1800 до 1350 МПа). Увеличение выдержки до 5 мин при этой температуре вызывает снижение σ_b до 1000 МПа. Выдержка в расплаве алюминия приводит к дополнительному снижению временного сопротивления по сравнению с нагревом на воздухе. Концентрационная зависимость временного сопротивления пропитанных КМ Al – 12Х18Н10Т при испытаниях на растяжение и сжатие в интервале 293–823 К носит линейный характер (рис. 28) [85]. Повышение температуры вызывает более интенсивное снижение прочности при сжатии, чем при растяжении. Это свидетельствует о том, что матрица вносит существен-

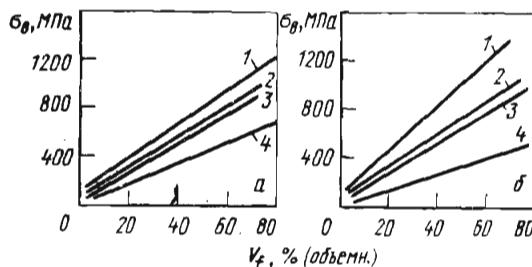


Рис. 28. Зависимость временного сопротивления КМ Al – 12Х18Н10Т от объемного содержания волокон при растяжении (а) и сжатии (б) при температуре испытаний 293 (1); 573 (2); 723 (3) и 823 К (4)

ный вклад в поведение КМ под действием сжимающих нагрузок, тогда как при растяжении основную роль в несущей способности КМ играют волокна.

В результате частичного растворения стальных волокон в алюминиевой матрице и образования интерметаллидов электросопротивление у матрицы становится больше, чем у чистого алюминия. Это необходимо учитывать при расчете электросопротивления КМ. Электросопротивление сталеалюминиевых композитов зависит не только от концентрации волокон, но и от их диаметра (рис. 29) [8⁵]. Чем меньше диаметр, тем больше электросопротивление. Объясняется это более интенсивным растворением волокон малого диаметра. Суммарная поверхность тонких волокон больше, чем толстых при их одинаковой концентрации в КМ. Это создает условия для более интенсивного растворения тонких волокон в расплавленном алюминии, повышает электросопротивление матрицы и КМ в целом. Уровень механических свойств у КМ Al-(Fe-C), полученных пропиткой, ниже, чем у композитов, изготовленных твердофазальными методами.

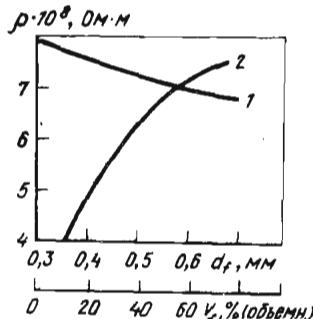


Рис. 29. Зависимости удельного электросопротивления композиции Al – 30 % (объемн.) 12Х18Н10Т от диаметра волокон (1) и матрицы этой композиции от объемного содержания волокон (2)

Композиции Al-Al₂O₃

Волокна из оксида алюминия марки *FP* хорошо совместимы с алюминием и его сплавами. Метод пропитки позволяет достаточно полно реализовать их механические свойства в КМ на основе алюминия. Налажен промышленный выпуск лент из волокон *FP*, пропитанных органической связкой. Эти ленты укладывают в литейную форму, при нагреве которой связка удаляется, и набор волокон пропитывается расплавленным матричным материалом. По такой технологии получены КМ Al-*FP*, имеющие в продольном направлении $\sigma_b = 700$ МПа и $E = 260$ ГПа; в поперечном направлении $\sigma_b = 170 \div 210$ МПа [37, 169]. Эти композиты имеют высокую коррозионную стойкость, что выгодно отличает их от КМ Al-C.

Учитывая, что алюминий, армированный волокнами оксида алюминия, обладает достаточно низкой плотностью (< 3 г/см³), высокой усталостной прочностью, вдвое превышающей усталостную прочность лучших алюминиевых сплавов и мало разупрочняется с повышением температуры (при 573 К его прочность в 3 раза выше, чем у неармированного алюминия), его следует рассматривать как перспективный материал для авиастроения, ракетной и космической техники [187, 180].

4. АРМИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ

Метод пропитки удобен для получения армированных КМ на основе магния в силу того, что магний и его сплавы, хорошо смачивая многие виды высокопрочных волокон (стальные, борные, карбидокремниевые, титановые и другие), практически не растворяют их.

Магниевые сплавы — наиболее легкие конструкционные металлические материалы, обладающие достаточно высокими показателями прочности при комнатных температурах, ударной вязкости, демпфирующей способности. Армирование высокопрочными и высокомодульными волокнами позволяет существенно поднять жаропрочность, удельную прочность, жесткость, вязкость разрушения материалов на основе магния. В большинстве случаев применение изделий из магния и из КМ на его основе ограничивается низкой коррозионной стойкостью, однако прогресс в области создания коррозионностойких покрытий позволяет надеяться на возможности широкого использования магниевых КМ в различных областях техники.

Композиции Mg-B

Магний с бором образуют бориды MgB₂, MgB₄, MgB₆, MgB₁₂ при восстановлении борного ангидрида [43], однако при контакте жидкого магния с борными волокнами в процессе пропитки появление

боридов не обнаруживалось. Длительный контакт расплавленного магния с борными волокнами при 1023 К не приводит к заметному развитию межфазного взаимодействия, что позволяет в достаточном мере реализовать высокие механические свойства волокон в композите. Твердых растворов с бором магний не образует.

Пропитка борных волокон магниевыми сплавами может осуществляться в вакууме, инертной атмосфере, методом непрерывного литья. Вакуумной пропиткой при 973–1023 К были изготовлены КМ, содержащие 50–70 % (объемн.) армирующих волокон [176]. Пропитка осуществлялась в трубках из оксида алюминия, внутренняя поверхность которых была покрыта смазкой из диспергированного в этаноле коллоидального графита, облегчающей извлечение образцов из трубки после охлаждения. При концентрации волокон менее 65 % (объемн.) в магний было много пор и раковин. Оптимальная температура пропитки составляла 1023 К.

Регулировать содержание армирующих волокон в широких пределах позволяет метод непрерывной пропитки. При этом обеспечивается равномерное распределение волокон по сечению материала. Метод отличается высокой производительностью и экономичностью. При изготовлении прутков заготовке наряду с поступательным движением (протягиванием) сообщают вращательное движение (закрутку) [11]. Строение таких композиций сходно со строением крученого каната, в центре которого волокна расположены вдоль его оси, а на периферии под углом 10° к ней. Такое строение позволяет эффективно использовать свойства волокон и получать материалы с высокой прочностью.

При осевом растяжении указанных КМ в первую очередь разрушаются волокна вблизи оси образца, а периферийные волокна стремятся ориентироваться в осевом направлении (продольные напряжения в них меньше, чем в центральных), что приводит к увеличению длины участков волокон, на которых происходит их разрушение на отдельные сегменты. Это способствует повышению пластичности и прочности КМ.

Композиция Mg – 25 % (объемн.) В имеет $\sigma_{изг} = 1130$ МПа и

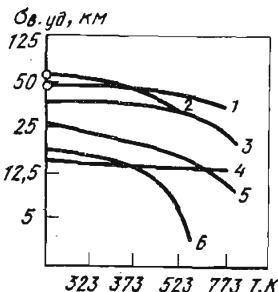


Рис. 30. Удельная прочность композиций и сплавов при повышенных температурах [43]:
1 – КМ Mg–B; 2 – КМ Al–B; 3 – сталь AFC-77;
4 – никелевый сплав Rene-1; 5 – сплав Ti–6Al–
4V; 6 – алюминиевый сплав 2024–T81

$E_{изг} = 105$ ГПа, а у КМ Mg – 75 % (объемн.) В $\sigma_B = 1300$ МПа, а $E = 340$ ГПа [43]. Наряду с чистым магнием в качестве матрицы используют различные магниевые сплавы. Из КМ Mg – В непрерывной пропиткой получают прутки, трубы, двутавры, тавры, швеллеры, пли-ты, листы длиной до 1 м.

Таблица 6. Свойства армированных КМ на основе алюминия и магния и стандартных легких сплавов [43]

Материал	$V_f, \%$	$\gamma, \text{г}/\text{см}^3$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{B,\text{уд}}, \text{км}$	$E, \text{МПа}$	$E_{\text{уд}}, \text{км}$
КМ Mg–В	75	2,4	1320	55,0	340000	14200
КМ Al–В	30	2,7	1010	37,4	180000	6660
КМ Al–SiC	22	3,1	700	22,6	230000	7410
Mg–5,5Zn–0,5Zr	–	1,8	290	16,0	45000	2500
Al–5,6Zn–2,5Mg–1,6Cu–0,3Cr	–	2,7	570	21,1	70000	2590
Ti–6Al–4V	–	4,5	1080	24,0	105000	2340
S200	–	1,9	490	25,4	308000	16200

На рис. 30 приведены температурные зависимости удельной прочности для КМ Mg–В, Al–В и ряда стандартных промышленных сплавов на основе никеля, титана, алюминия и стали, а в табл. 6 сопоставлены механические свойства некоторых КМ и промышленных сплавов. Из этих данных отчетливо видны преимущества композитов Mg–В в удельной прочности в диапазоне 273–773 К. Свойства КМ Mg–В, полученных пропиткой и твердофазными методами, близки между собой.

Композиции Mg–C

Магний менее интенсивно взаимодействует в жидкой фазе с углеродными волокнами, чем алюминий. Контакт углеродных волокон с расплавленным магнием в течение 5 мин при 930–1050 К не приводит к их разупрочнению. Однако в твердом состоянии при 723 К образуется карбид магния MgC_2 , разупрочняющий волокна и КМ в целом. В углеалюминии карбид алюминия образуется при более высоких температурах (773–823 К) [98].

Магний плохо смачивает углеродные волокна, поэтому волокна без покрытий самопроизвольно не пропитываются им [104]. Проблема пропитки решается при использовании покрытий. А. Левит с сотр. использовали титановые покрытия толщиной около 2 мкм, нанесенные вакуумным напылением. Смачивание и пропитка обеспечиваются также при применении никелевых покрытий, однако титан меньше

увеличивает плотность КМ, не образует с магнием интерметаллидов, что выгодно отличает его от никеля. В КМ, армированном волокнами с покрытием, не удается получить достаточно высокие концентрации волокон; максимально достижимая объемная доля волокон не превышает 20 % (объемн.), так как большую часть пустот занимает титан.

Технология получения КМ Mg—С с покрытиями состоит в укладке УВ в форму совместно с порошком магния, нагреве в инертной среде до температуры, превышающей температуру плавления магния (~900 К) и прессовании через жидкую фазу под давлением 0,28 МПа. Композит, содержащий 11 % (объемн.) углеродных волокон с титановыми покрытиями, имел $\sigma_b = 230$ МПа и $E = 80$ ГПа, что составляет соответственно ~75 и 88 % от расчетных значений [189].

Несмотря на плохое смачивание, углеродные волокна можно пропитать магнием под давлением. При этом удается получить большую объемную долю волокон в КМ и лучшие механические характеристики, чем в случае покрытых волокон, но коэффициент использования прочности волокон в таких КМ ниже. Например, КМ (Mg—3Al) — 42 % (объемн.) Торнел-75 имел $\sigma_b = 450$ МПа, $E = 184$ ГПа, что составляет 0,53 и 0,85 от соответствующих теоретических значений, рассчитанных по правилу смесей [184]. С увеличением концентрации волокон в КМ Mg—С увеличивается неравномерность их распределения по сечению материала и повышается доля непропитанных групп филаментов. Это приводит к тому, что при $V_f = 35 \div 40$ % прочность КМ падает с повышением содержания волокон в композиции.

Плотность КМ (1,77 г/см³) ниже, чем чистого магния. Удельная прочность такого КМ в 1,3–1,8 раза, а удельная жесткость в 4 раза выше, чем у лучших промышленных магниевых сплавов. Удельный модуль Юнга у КМ Mg—С выше, чем у бороалюминия, но удельная прочность, реально достигнутая на этих КМ, пока существенно ниже, хотя расчеты показывают, что потенциальные возможности в этом отношении у КМ Mg—С большие.

Метод пропитки является наиболее рациональным методом изготавления магниевых композитов, армированных углеродными волокнами. Для более полной реализации свойств углеродных волокон необходимо проведение дальнейших исследований, направленных на выбор оптимальных технологических режимов пропитки.

Композиции Mg—Ti

В работах В.С. Ивановой, И.М. Копьева, Ю.Е. Бусалова изучены условия получения и свойства магниеволитиевых сплавов, армированных титановыми проволоками [43]. Использовали проволоку из титанового сплава АТ3 диаметром 0,1 мм с $\sigma_b = 800$ МПа, $E = 112$ ГПа, $\delta = 5 \div 7$ % и $\gamma = 4,5$ г/см³. В качестве матрицы применяли сплав Mg—8Li, имеющий следующие характеристики: $\sigma_b = 140$ МПа,

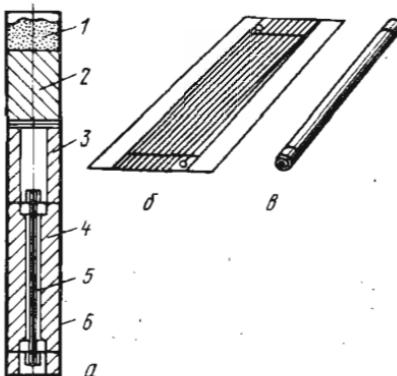


Рис. 31. Форма для пропитки (а) и схемы укладки волокон с помощью рамки (б) и скручивания (в):

1 – стекловата; 2 – магниеволитиевый сплав; 3 – графитовая насадка; 4 – графитовая форма; 5 – волокна; 6 – стальной стакан

$E = 40 \text{ ГПа}$, $\delta = 25 \div 30\%$ и $\gamma = 1,5 \text{ г}/\text{см}^3$. Титановую проволоку наматывали на рамки, скручивали, разрезали и помещали в натянутом состоянии в графитовую форму (рис. 31) [43]. Форму располагали в стальном стакане, сверху на нее укладывали штабик магниеволитиевого сплава, добавляли несколько капель расплавленного парафина для создания защитной атмосферы и плотно забивали стекловатой. Стакан в сборе нагревали в печи до $900 \div 920 \text{ К}$ в течение 20 мин. Пропитку проводили под давлением в течение 1 мин, после чего стакан переносили в ванну с холодной водой. Графитовая насадка на верхней части стакана обеспечивала вывод усадочной раковины из образца, кристаллизация носила направленный характер. Были изготовлены образцы с концентрацией волокон 1, 2, 5 и 10 % (объемн.). Композиции с 20 и 40 % (объемн.) титановых волокон получали заливкой пучка волокон.

Прочность КМ увеличивается пропорционально объемной доле волокон (рис. 32) [43]. Максимальное временное сопротивление, полученное на КМ ($Mg-8Li$) – АТЗ, составило 400 МПа, при этом модуль Юнга был равен 66 ГПа, а удельная прочность доходила до 15 км, что в 1,6 раза выше, чем у неармированной матрицы. Сравнительно невысокие значения прочности КМ связаны с низкой прочностью армирующих элементов. Использование проволок с более

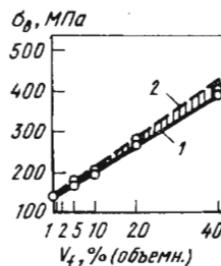


Рис. 32. Влияние объемной доли волокна на временное сопротивление КМ ($Mg-8Li$) – АТЗ:

1 – экспериментальная кривая; 2 – расчетная кривая при $\sigma_{b,f} = 850 \text{ МПа}$

высокими механическими свойствами может привести к более высокой прочности КМ, однако трудно ожидать, что прочностные показатели КМ Mg-Ti (как абсолютные, так и удельные) приблизятся к соответствующим показателям таких КМ как Mg-B или Al-B, имеющих в 3-5 раз большие характеристики. Преимущества КМ Mg-Ti: более низкая стоимость, доступность, более высокая пластичность и вязкость.

Предельное удлинение титановых волокон в КМ в 2 раза выше, чем в свободном состоянии (рис. 33) [43]. Причина этого явления – более равномерная деформация волокон в КМ по длине. Сила связи между волокном и матрицей препятствует локализации шеек на волокнах, при этом чем прочнее связь волокно – матрица и чем больше объемная доля пластичной матрицы, тем большую предельную деформацию могут испытывать волокна и тем выше пластичность КМ в целом (рис. 34).

Дополнительный вклад в увеличение пластичности может вносить заливание поверхностных дефектов на волокнах в результате присутствия на них матричного материала. Композиция (Mg-8Li) – АТЗ имеет относительное удлинение 12 %, что в большинстве случаев удовлетворяет требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам.

Армирование магниеволитиевых сплавов титановой проволокой не приводит к повышению удельного модуля упругости КМ, однако

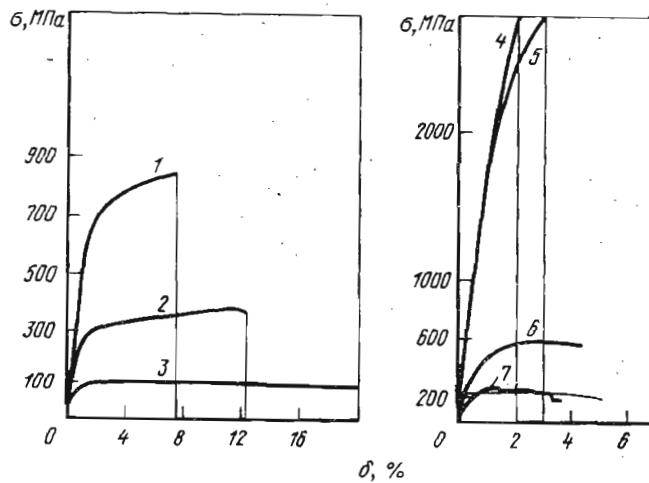


Рис. 33. Диаграммы деформации матрицы, волокна и композиции:
1 – АТЗ, отжиг 973 К, 20 мин; 2 – КМ (Mg-8Li) – 40 % (объемн.) АТЗ; 3 – Mg-8Li; 4, 5 – У8А $d = 0,8$ и $0,5$ мм соответственно; 6 – (Mg-8Li) – 14 % (объемн.) У8А; 7 – (Mg-8Li) – 4 % (объемн.) У8А

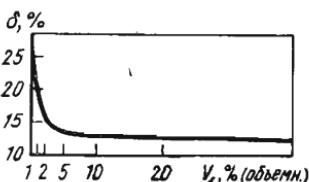


Рис. 34. Зависимость относительного удлинения композиции (Mg–8Li) – AT3 от объемной доли волокон [43]

позволяет повысить удельную прочность. Если сплав Mg–8Li имеет $\sigma_b = 140$ МПа, $\gamma = 1,5$ г/см³ и $\sigma_{b,уд} = 9,4$ км, то КМ на основе этого сплава, армированный 40 % (объемн.) титановых проволок AT3, имеет $\sigma_b = 400$ МПа, $\gamma = 2,7$ г/см³ и $\sigma_{b,уд} = 15$ км.

Введение титановых волокон позволяет также увеличить интервал рабочих температур матричного металла. Так, у КМ (Mg–8Li) – 10 % (объемн.) AT3 $\sigma_{100}^{473} = 53$ МПа, что в 26,5 раза выше, чем у матрицы. Скорость ползучести указанного КМ при 293 К и напряжении 140 МПа составляет 0,0003 %/ч. Оптимальный температурный интервал эксплуатации КМ Mg–Ti 200–470 К.

Композиции Mg–Fe, Mg–SiC, Mg–Al₂O₃

Б. Вилкокс и А. Клаузер [216] исследовали свойства КМ на основе промышленного магниеволитиевого сплава LA141A (Mg–14Li–1Al), упрочненного стальной проволокой AFC-77, имеющей в наклепанном состоянии $\sigma_b = 4100$ МПа при 293 К и 3700 МПа при 473 К, $\delta = 2\%$, $\psi = 40\%$. КМ получали вакуумной пропиткой пучка проволок. Время нахождения проволок в расплавленном матричном материале составляло 210 с. Технология обеспечивала надежное заполнение межволоконных промежутков и надежную связь между матрицей и армированной. Несмотря на то, что чистое железо не взаимодействует с магнием, металлографический анализ показал присутствие очень тонких зон взаимодействия на границе раздела волокно – матрица, образующихся в процессе пропитки. По-видимому, развитию взаимодействия способствуют легирующие добавки, входящие как в состав матрицы, так и в состав волокон. Идентифицировать химический состав этих зон авторам не удалось.

Можно предположить, что хрупкие интерметаллиды в зоне взаимодействия не образовывались, поскольку проволоки в композите разрушались не хрупко, а с образованием шейки. КМ LA141A – 32 % (объемн.) проволоки AFC-77 имел при 293 К $\sigma_b = 770$ МПа, $\sigma_{b,уд} = 23,5$ км, а при 473 К $\sigma_b = 490$ МПа и $\sigma_{b,уд} = 14,8$ км. Временное сопротивление проволоки, извлеченной после выдержки в течение 3,5 мин из расплава матрицы, температура которого составляла 973 К, снизилось до 3450 МПа при 293 К и до 3250 МПа при 473 К. Хотя абсолютная жесткость КМ Mg–(Fe–С) выше, чем КМ Mg–Ti,

значения их удельного модуля упругости примерно одинаковы. Прочностные характеристики (как абсолютные, так и удельные) выше у магниевых сплавов, армированных стальными волокнами.

В.С. Ивановой с сотр. [43] методом пропитки под давлением были получены магниево-литиевые сплавы ($Mg-8Li$), армированные стальной проволокой МС-200 диаметром 0,09 мм. Свойства этой проволоки несколько ниже, чем проволоки АФС-77 ($\sigma_b = 3400$ МПа в на-клепанном состоянии и 2200 МПа после отжига в течение 15 мин при 673 К), поэтому и свойства КМ были ниже. Композит ($Mg-8Li$) – 30 % (объемн.) МС-200 $\gamma = 3,32$ г/см³ имел $\sigma_b = 700$ МПа при 293 К и 450 МПа при 473 К.

Метод пропитки использовали для изготовления КМ на основе магния и его сплавов, упрочненных нитевидными кристаллами карбida кремния. Мат из произвольно ориентированных нитевидных кристаллов нагревался в металлической форме и пропитывался при 923 К в вакууме $13 \cdot 10^{-2}$ Па жидким магнием, который медленно кристаллизовался в форме. При концентрации нитевидных кристаллов 10 % (объемн.) КМ имел $\sigma_b = 120$ МПа, $\sigma_{0,2} = 110$ МПа, $\sigma_{cж} = 310$ МПа, а чистая матрица – $\sigma_b = 67$ МПа, $\sigma_{0,5} = 45$ МПа. Фирмой "Melpar" (США) получены КМ из магниевого сплава AZ31B ($Mg-3Al-1Zn-0,2Mn$), армированного 30 % (объемн.) нитевидных кристаллов карбida кремния, с $\sigma_b = 420$ МПа и $E = 91$ ГПа (матрица имела $\sigma_b = 250$ МПа и $E = 45$ ГПа) [43].

Магний, армированный волокнами оксида алюминия марки FP, изготавливали пропиткой под давлением. На этой композиции удалось получить $\sigma_b \sim 500$ МПа при комнатной температуре и 420 МПа при 700 К; модуль Юнга у этого КМ был равен модулю Юнга стали [37].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что армированные материалы на основе магния, изготовленные методом пропитки, обладают достаточно высокими показателями прочности и жесткости, существенно превосходящими соответствующие показатели у промышленных магниевых сплавов. Твердофазные методы применительно к большинству композиций на основе магния не имеют существенных преимуществ по сравнению с методом пропитки, а для таких систем как $Mg-C$ и $Mg-Al_2O_3$ пропитка является наиболее рациональным технологическим приемом. Основные трудности связаны с низкой коррозионной стойкостью магниевых композитов, которая определяется низкой коррозионной стойкостью магния и его сплавов. Одним из путей защиты этих КМ от коррозии является плакирование полуфабрикатов или изделий из них более коррозионностойкими материалами, например алюминием, титаном, коррозионностойкой сталью. При этом плакированию подлежат все поверхности, которые находятся в контакте со средами, вызывающими интенсивную коррозию магния.

5. НИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ, АРМИРОВАННЫЕ ВОЛОКНАМИ

Технологи, занимающиеся синтезом жаропрочных КМ, имеют в своем распоряжении ограниченную номенклатуру волокон, которые могут быть использованы в качестве упрочняющей арматуры для жаропрочных сплавов. Из выпускаемых в достаточных количествах непрерывных волокон можно назвать только проволоки из вольфрама, волокна карбида кремния и оксида алюминия. Надежды, связанные с использованием нитевидных кристаллов оксидов и тугоплавких соединений в этом качестве, пока не оправдываются.

При введении усов в металлическую матрицу, как правило, не удается избежать повреждений, приводящих к резкому падению их прочности. Кроме того, даже очень незначительное диффузионное взаимодействие с матрицей, которое невозможно предотвратить, вызывает резкое снижение механических свойств усов и армированных ими материалов.

Волокна карбида кремния имеют достаточно большой диаметр (100–200 мкм), однако и их пока не удалось эффективно использовать для упрочнения жаропрочных матриц. Хотя прочность этих волокон при 1273–1573 К достаточно высока, интенсивное растворение карбида кремния в никеле, кобальте и их сплавах препятствует получению жаропрочных композиций с высокой прочностью. Кроме того волокна карбида кремния хрупки, и это приводит к повышенной хрупкости армированных ими КМ.

Неясны пока перспективы с применением волокон оксида алюминия для армирования. Исследования, проводившиеся на системах никелевые сплавы – волокна оксида алюминия, были не очень успешными – при высоких температурах непокрытые сапфировые волокна взаимодействуют с матрицами на никелевой основе и их прочность резко падает. По-видимому, необходимо разрабатывать защитные покрытия для этих волокон [87, 46]. Волокна бора непригодны для эксплуатации при температурах, превышающих 700–800 К. Углеродные волокна также не перспективны для этих целей из-за интенсивного растворения в матрице.

Наибольшее число исследований по жаропрочным металлическим КМ посвящено никелевым сплавам, армированным вольфрамовыми проволоками, при этом метод пропитки занимает одно из ведущих мест среди технологических методов получения этих материалов, особенно когда речь идет о КМ на основе литейных жаропрочных сплавов. Вопросы взаимодействия вольфрамовых волокон с матрицей и здесь остаются не до конца решенными, но управлять этим взаимодействием за счет направленного легирования составляющих можно в довольно широких пределах (см. гл. 2).

А. Дин [178] получал вакуумной пропиткой КМ (нимокаст-258) – W. Состав никомаст-258, % (по массе): С 0,22%; Mn 0,25%; Si 0,25;

Cr 10; Co 20; Mo 5; Ti 3,7; Al 4,8; Fe 2; остальное Ni). Значения предела текучести, временного сопротивления и предельного удлинения никомаст-258, армированного 50 % (объемн.) вольфрамовых проволок, представлены ниже:

T, К	293	523	773	1023	1273	1373
$\sigma_{0,2}$, МПа . . .	300	465	630	—	328	165
σ_B , МПа	847	825	832	685	492	333
δ , %	0,4	1,7	2,4	2,2	2,8	4,0

Особенностью указанной композиции, как и ряда других жаропрочных КМ, является экстремальный характер температурной зависимости прочности. Максимальную прочность КМ имеет в интервале 570–770 К, что связано с действием термических напряжений. При охлаждении от температуры пропитки до комнатной в матрице возникают растягивающие напряжения, а в волокнах сжимающие. При сравнительно низких температурах разрушение, по-видимому, начинается в матрице, которая предварительно растянута, и запас пластичности матрицы оказывается недостаточным для эффективного нагружения волокон. В диапазоне 293–500 К в КМ прочность волокон реализуется меньше, чем на 50 %, при этом предел текучести и временное сопротивление у КМ меньше, чем у неармированной матрицы. С повышением температуры величина термических растягивающих напряжений в матрице уменьшается и нагружение волокон становится более эффективным: прочность и пластичность КМ повышаются, коэффициент реализации прочности волокон в КМ увеличивается и при 1200–1400 К приближается к 1. При этих температурах прочность КМ намного выше, чем матричного сплава. Так, если при 293 К никомаст-258 имеет $\sigma_B = 1040$ МПа, а КМ — $\sigma_B = 850$ МПа, то при 1273 К эти показатели составляют 320 и 490 МПа, а при 1373 К 132 и 333 МПа соответственно. Пластичность КМ повышается с ростом температуры, однако во всем диапазоне исследованных температур остается ниже, чем у чистой матрицы. Длительная прочность на базе 100 ч при $T > 1273$ К у КМ выше, чем у матрицы.

Сточасовая длительная прочность КМ (никомаст-258) — W, МПа [178]:

V_f , %	0	20	30	40	50
σ_{100}^* , МПа	90/25	160/67	193/88	234/109	-/129

* В числителе — при 1273 К, а в знаменателе — при 1373 К.

Высокотемпературная прочность у КМ с менее прочными матрицами существенно ниже, чем у КМ (никомаст-258) — W. Так, по данным работ [23, 61], сплав ЭИ652, имевший $\sigma_{100}^{1273\text{ K}} = 8$ МПа, в результате армирования его вольфрамовой проволокой методом заливки с последующей пластической деформацией имел в вакууме

$\sigma_{100}^{1273\text{ K}} = 90$ МПа; при этом $V_f = 14\%$ (объемн.). Если концентрацию вольфрамовых волокон доводили до 26 % (объемн.), то КМ ЭИ652 – W имел $\sigma_{100}^{1173\text{ K}} = 200$ МПа и $\sigma_{100}^{1473\text{ K}} = 20$ МПа. Армирование молибденовыми проволоками приводило к получению еще более низких свойств.

А. Дин [178] получал также вакуумной пропиткой КМ на основе никелевого сплава ЕРД16 (6 % Cr, 6 % Al, 11 % W 2 % Mo, 1,5 % Nb, остальное – никель), армированный вольфрамовой проволокой диаметром 0,254 мм.

Механические свойства проволоки, матрицы и КМ при различных температурах приведены ниже:

Проволока

$T, \text{ K.}$	293	1273	1373	
$\sigma_B, \text{ МПа}$	2310	855	750	

Матрица

$T, \text{ K.}$	273	1273		
$\sigma_B, \text{ МПа}$	740	380		

Композит ЕРД16 – 40 % (объемн.) W

$T, \text{ K.}$	273	773	1173	1273	1373
$\sigma_B, \text{ МПа}$	670	640	590	51 (26)	(133)

П р и м е ч а н и е. В скобках указана сточасовая прочность.

Сточасовая прочность указанного КМ соответственно в 1,8 и в 2,6 раза больше, чем у сплава ЕРД-16.

К.И. Портной с сотр. [95, 97] получали вакуумной пропиткой никелевый сплав ЖС6К, армированный 40 % (объемн.) вольфрамовой проволоки марки ВА диаметром 0,5 мм. Ниже приведены механические свойства этого КМ, получившего марку ВКН-1, и никелевого сплава ЖС6К [95]:

$T, \text{ K.}$	293	1373	1473	1573
$\sigma_B, \text{ МПа}$	950/580	317/538	95/385	-/29
$\sigma_0^{1/2}, \text{ МПа}$	840/-	277/500	84/365	-
$\delta, \%$	1,5/0,8	5,4/3,4	16,4/7,4	-/3,2
$\psi, \%$	1,5/6,5	8,5/11,5	32/26	-/4,5
$\sigma_{\text{уд}}, \text{ км}$	11,6/4,6	3,9/4,3	1,2/3,1	-/2,3

П р и м е ч а н и е. В числителе указаны свойства матрицы, в знаменателе – композиционного материала.

КМ ВКН-1 ведет себя подобно КМ на основе никомаст-258 и ЕРД-16: уступает в прочности неармированной матрице при низких температурах и превосходит – при высоких. Временное сопротивление у ВКН-1 больше, чем у сплава ЖС6К в 1,7 раза при 1373 К и в 4 раза при 1473 К. Длительная прочность у КМ ВКН-1 значительно выше, чем у сплава ЖС6К (рис. 35). При одинаковых значениях нагрузки и дол-

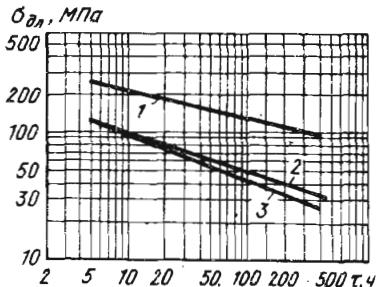


Рис. 35. Длительная прочность КМ ВКН-1 при 1373 (1) и 1473 К (3) и сплава ЖС6К при 1373 К (2) [49]

говечности КМ ВКН-1 по сравнению с неармированной матрицей имеет резерв по температуре в 100 К. Предел длительной прочности у композита ЖС6К – 50 % (объемн.) W на базе 100 ч составлял 150 МПа при 1373 К и 40 МПа при 1473 К.

Матричный сплав в жаропрочных КМ вносит существенный вклад в прочность композита, поскольку его свойства сопоставимы со свойствами упрочняющей проволоки.

Армирование вольфрамовой проволокой матриц с более низкой жаропрочностью вызывает снижение прочности КМ в целом. Об этом свидетельствует сопоставление свойств никрома и никелевых литейных суперсплавов, армированных одинаковым количеством вольфрамовых проволок [76]. Несмотря на то что при температурах выше 1373 К никелевые сплавы, армированные вольфрамовой проволокой, имеют кратковременную и длительную прочность гораздо более высокую, чем промышленные суперсплавы, вопрос их дальнейшей разработки и применения остается открытым. Главные причины этого – большая плотность и недостаточно высокая стабильность этих материалов при высоких температурах. Хотя прочность КМ при температурах выше 1373 К больше, чем суперсплавов, реализовать ее в конструкциях лопаток турбин сложно.

Чтобы создать удачную конструкцию лопаток из композитов, необходимо проведение специальных конструкторских разработок, нужен нетрадиционный подход конструкторов, что связано с определенными техническими и психологическими затруднениями. Пока неясно, можно ли создать надежные конструкции турбин, в которых рабочие лопатки были бы изготовлены из материала с плотностью 13–15 г/см³.

Есть также чисто материаловедческие аспекты, препятствующие применению КМ в реальных конструкциях, работающих при высоких температурах. Среди них можно указать на трудности, связанные с защитой волокон от окисления, с надежным управлением межфазным взаимодействием между матрицей и волокнами. Большую опасность для КМ представляют термические напряжения, возникающие при нагреве и охлаждении изделий. Температурные перепады, не пред-

ставляющие серьезной опасности для гомогенных материалов, могут приводить к катастрофическим последствиям в композитах, если разность коэффициентов термического расширения матрицы и волокон велика. За последние годы интенсивность исследований в области КМ на основе никелевых сплавов снизилась. Является ли это остановкой перед следующим штурмом или отходом от крепости, которую не удалось взять — покажет время.

6. КМ НА ОСНОВЕ МЕДИ

КМ Cu—W разрабатывают, главным образом, как материалы электротехнического назначения, обладающие наряду с высокой удельной электропроводностью повышенными механическими свойствами. Кроме того, КМ Cu—W является удобным модельным объектом, позволяющим всесторонне исследовать закономерности упрочнения волокнами, поскольку в этой системе практически отсутствует взаимная растворимость составляющих. Прочность КМ Cu—W хорошо подчиняется правилу аддитивности. Существенно повышая прочность, армирование в то же время позволяет сохранить достаточно высокий уровень электропроводности [44]. Ниже приведены свойства КМ Cu—W и медных сплавов:

	σ_B , МПа	ρ_{Cu}/ρ
Cu — 12 % (объемн.) W	200—250	0,90
Cu — 25 % (объемн.) W	450	0,85—0,90
Cu — 35 % (объемн.) W	700	0,70—0,75
Cu — 50 % (объемн.) W	850	0,55—0,60
БрБНТ1,9	750—800	0,50—0,55
БрОЦ4—3	700—750	0,55—0,60

П р и м е ч а н и е. ρ_{Cu}/ρ — отношение удельного электросопротивления меди к удельному электросопротивлению КМ или сплава.

Петрасек и Уитон [115] изготавливали бинарные сплавы меди с алюминием, хромом, кобальтом, ниобием, никелем, титаном и цирконием (табл. 7) и пропитывали этими сплавами пучки вольфрамовых волокон. Для сравнения в таких же условиях волокна пропитывали чистой медью. Все легирующие элементы активно взаимодействуют с вольфрамом. Легирование меди кобальтом, алюминием и никелем вызывает рекристаллизацию периферии волокон в результате диффузии растворенных элементов в вольфрам. Добавки к медной матрице циркония и титана приводят к выделению вторичной фазы на периферии волокон без их рекристаллизации. При легировании хромом и ниобием происходит образование твердого раствора на гарнице раздела волокно — матрица без заметной рекристаллизации.

Механические свойства при растяжении КМ со всеми легированными матрицами оказались ниже, чем с чистой медью. Падение времен-

Таблица 7. Механические свойства КМ на основе меди при комнатной температуре [114, 115]

КМ	A^* , %	σ_B , МПа	δ , %
Cu – (67–75) % (объемн.) W	0	1580–1750	—
(Cu–5Ni) – (76–79) % (объемн.) W	0,3	1530–1730	32–34
(Cu–10Ni) – (74–79,5) % (объемн.) W	0,3	360–920	0
(Cu–1Co) – 77 % (объемн.) W	0,3	1540	1,5–2,3
(Cu–5Co) – (75–76) % (объемн.) W	0,3	1200–1490	—
(Cu–5Al) – (63–76) % (объемн.) W	2,6	692–1080	0
(Cu–10Al) – 77 % (объемн.) W	2,6	970	—
(Cu–10Ti) – (72–78) % (объемн.) W	8	1540–1560	10
(Cu–25Ti) – 76 % (объемн.) W	8	1310	—
(Cu–10Cr) – (64–76) % (объемн.) W	3	1210–1790	0
(Cu–33Cs) – 76 % (объемн.) W	3	747	0
(Cr–1Cr) – (77–79) % (объемн.) W	Неограниченная	1560–1600	7–26
(Cu–2Cr) – 76 % (объемн.) W	"	1690	76
(Cu–1Nb) – 75 % (объемн.) W	"	1560–1660	20–25

*Максимальная растворимость легирующего элемента в вольфраме.

ного сопротивления при комнатной температуре составляло от 7 до 62 %, что было вызвано процессами межфазного взаимодействия. Наиболее неблагоприятно на прочность и пластичность КМ влияют элементы, интенсифицирующие рекристаллизацию волокон (алюминий, кобальт, никель). Рекристаллизованный вольфрам чрезвычайно хрупок, поэтому разрушение волокон начинается в рекристаллизованной зоне, наиболее чувствительной к концентраторам напряжений. Двухфазная зона на периферии волокон и образующийся твердый раствор значительно меньше охрупчивают и разупрочняют волокна.

Правило аддитивности применительно к электросопротивлению КМ Cu – 12X18H10T не соблюдается. Измеренная удельная электропроводность КМ существенно меньше расчетной. Это несоответствие вызвано растворением стальных волокон в расплавленной меди при изготовлении КМ методом пропитки. Медь активно растворяет железо, хром, никель, в результате КМ, содержащие 20 % (объемн.) волокон, имеют удельную электропроводность на 54 % меньше расчетной [85]. В КМ, где взаимное растворение практически отсутствует, правило аддитивности хорошо выполняется. Примером тому служит медь, армированная вольфрамовыми волокнами.

Медь, армированная углеродными волокнами, обладает высокой электропроводностью и хорошими триботехническими свойствами, что позволяет рекомендовать ее для изготовления щеток высокоскоростных генераторов тока [37].

7. КМ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Известны работы по получению методом пропитки свинца, армированного углеродными волокнами [55]. Свинец обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, хорошими антифрикционными, демпфирующими, звукоизоляционными свойствами. Он находит широкое применение в производстве аккумуляторов и батарей, узлах трения, ядерной технике и др. Основные недостатки свинца — низкие прочность, жесткость и сопротивление ползучести. Армирование более прочными и жесткими волокнами позволяет устранить эти недостатки и расширить область применения изделий на основе свинца.

КМ Pb—C получают пропиткой под давлением жгутов из углеродных волокон свинцом и последующим горячим прессованием пропитанных жгутов. КМ Pb — 35 % (объемн.) Курто-НМ имеет $\sigma_b = 500$ МПа и $E = 120$ ГПа. Зависимость временного сопротивления КМ от объемной доли углеродных волокон приведена на рис. 36 [55]. Армирование волокнами Торнел-75 позволяет получить более высокие механические свойства КМ на основе свинца, чем волокнами

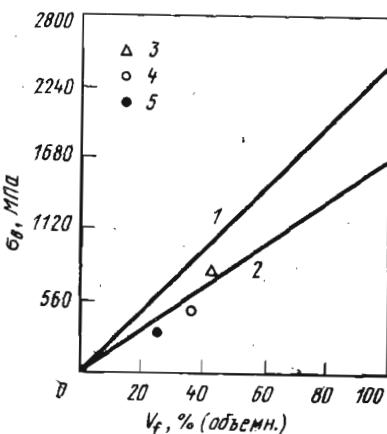


Рис. 36. Зависимость временного сопротивления КМ Pb—C от содержания армирующих волокон [55]:

1, 2 — расчетные прямые для КМ Pb — Торнел-75 и КМ Pb — Курто-НМ;
3—5 — экспериментальные данные для КМ Pb — 41 % (объемн.) Торнел-75, Pb — 35 % (объемн.) Курто-НМ и Pb — 25 % (объемн.) Курто-НМ соответственно

Курто-НМ (табл. 8). При этом снижается плотность и повышаются удельные прочность и жесткость до уровня углеродистых сталей. Широкие перспективы открываются перед исследователями при создании антифрикционных самосмазывающихся КМ типа Pb—C, так как оба компонента имеют хорошие антифрикционные характеристики.

Применение свинца, армированного волокнами оксида алюминия марки FP, в свинцовых аккумуляторах позволило повысить их ресурс работы и электрические показатели. Решетки из армированного

Т а б л и ц а 8. Механические свойства чистого свинца, сплава на его основе и КМ Pb-C [55]

Материал	σ_B , МПа	E , ГПа	γ , г/см ³	$\sigma_{B,уд}$, км	$E_{уд}$, км
Чистый свинец	14	14,1	11,3	0,127	124,5
Износостойкий сплав Pb-15Sb-10Sn	74	29,6	9,65	0,762	327
КМ Pb - 41 % (объемн.) Торнел-75	730	204	7,35	9,78	2718
КМ Pb - 35 % (объемн.) Курто-НМ	507	121	7,72	6,60	1582

свинца имели большую прочность, жесткость, сопротивление ползучести и коррозионную стойкость. Армирование материалов с высокими триботехническими свойствами позволяет существенно повысить их несущую способность. В.С. Иванова, И.М. Копьев, В.П. Волков и Ю.С. Бусалов в работе [44] исследовали КМ на основе оловянно-свинцового сплава ПОС 61, армированного сетками из бронзы БрОФ6,5-0,4 и латуни Л80. КМ получали пропиткой пакетов, состоящих из 5-11 слоев бронзовых или латунных сеток. При сборке сетки в пакете укладывали так, что волокна в соседних слоях располагались между собой под углом 45°. Ниже приведены механические свойства композиции Б1 (армированной бронзовой сеткой) и стандартного баббита марки Б83:

	Б83	Б1
σ_B , МПа	70/45	60/50
σ_{CJ} , МПа	65/40	56/45
δ , %	1,5/5	11/22
E , ГПа	45	41

П р и м е ч а н и е. В числителе – при 293 К, а в знаменателе – при 393 К.

Прочностные характеристики сравниваемых материалов близки, а пластические намного выше у композиционного материала. Коэффициент трения по стали 45 композиционного материала Б1 ниже, чем Б83 ($f_{tp} = 0,033$ у Б1 и 0,05 у Б83). Износостойкость, коррозионная стойкость, теплопроводность, обрабатываемость, прирабатываемость КМ не уступают соответствующим свойствам баббита. Усталостная прочность КМ в 2 раза выше, чем баббита.

В последние годы наметилась тенденция к расширению выпуска изделий из цинковых сплавов, получаемых литьем под давлением. Их постепенно внедряют в автомобилестроении, бытовой технике и других отраслях народного хозяйства. Однако широкое применение изделий из цинка лимитируется его низкими механическими свойствами. Армирование позволяет резко поднять уровень прочности

и жесткости цинковых сплавов. Ниже для сравнения даны механические свойства литейного цинкового сплава AG40A и цинка, армированного углеродными волокнами:

	AG40A	Zn + 35 % (объемн.) Торнел-75
σ_B , МПа	288 (4,3)	779 (14,7)
E , ГПа	70,3 (1060)	119 (2248)
γ , г/см ³	6,63	5,26

П р и м е ч а н и е. В скобках приведены удельные значения в километрах.

Несмотря на то что в КМ удалось реализовать только 88 % его теоретической прочности, армированный материал имеет временное

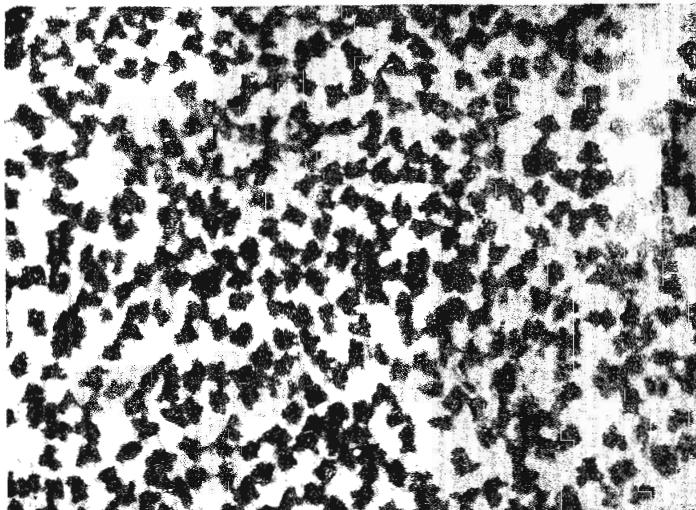


Рис. 37. Микроструктура КМ Zn–C [55]

сопротивление в 2,7, а модуль упругости в 1,7 раза выше, чем сплав. Поскольку при этом плотность КМ на 26 % меньше, чем сплава, то преимущество КМ по удельным характеристикам еще более значительно. Метод пропитки позволяет получить равномерное распределение углеродных волокон в композите (рис. 37).

8. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АРМИРОВАННЫХ КМ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Высокие показатели удельной прочности и жесткости, присущие армированным КМ, позволяют добиваться существенного снижения массы конструкций. Это особенно важно в таких областях техники как авиация и космонавтика.

Из армированных КМ на металлической основе наибольшее распространение получили КМ на основе алюминия (бороалюминий, углеалюминий и др.). Замена традиционных алюминиевых и титановых сплавов на КМ в деталях самолетов, вертолетов и космических аппаратов позволяет добиться снижения массы соответствующих конструкций на 20–66 % [130, 201]. Из алюминия, армированного волокнами бора и борсика, изготавливают панели, лонжероны, полки стрингеров и шпангоутов и другие детали [139]. Алюминиевый сплав, армированный стальной проволокой, находит применение в конструкции оперения тяжелых самолетов и системы хранения жидкого кислорода в космических летательных аппаратах [68]. Высокое сопротивление распространению трещин делает перспективным использование этого КМ в качестве накладок в местах концентрации напряжений (по краям различных люков, иллюминаторов и т.п.). Отмечается техническая и экономическая целесообразность использования бороалюминия и углеалюминия в конструкциях топливных баков самолетов и сосудов давления [201]. Большие преимущества по сравнению с традиционными сплавами дает использование КМ в качестве материала для лопаток турбин, компрессоров и вентиляторов авиационных газотурбинных двигателей.

КМ на металлической основе начинают широко применять в энергетике, электротехнике, радиотехнике. В качестве примеров можно указать сверхпроводящие проволоки из КМ Nb–Sn, Nb–Zr, Nb–Ti. Токопроводящая проволока, полученная пропусканием через расплавленный алюминий вольфрамовых нитей, оплетенных волокнами карбида кремния, успешно опробована по Франции для конструкций ЭВМ [156].

Электрические контакты из меди и серебра, армированные вольфрамовыми и молибденовыми проволоками, обладают более высокой электропроводностью и дугостойкостью, лучшими механическими свойствами, чем контакты из порошков соответствующих металлов. Пропитанные быстроиспаряющимися жидкостями войлоки из волокон никелевых, кобальтовых сплавов и коррозионностойких сталей успешно используют в системах охлаждения МГД-генераторов. КМ (в частности бороалюминий) хорошо выполняют функции фильтра звуковых частот, что позволяет использовать их в звукопередающих и записывающих устройствах [68].

Широкие перспективы имеет применение армированных КМ в ка-

честве антифрикционных материалов (КМ на основе свинца, олова и их сплавов). Хорошо зарекомендовали себя высокотемпературные уплотнения из КМ Си—Мо и Си—Фе, полученных методом пропитки.

Г л а в а 4. ПСЕВДОСПЛАВЫ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Рассмотренные в предыдущей главе армированные материалы относятся, как правило, к КМ со структурой матричного типа. В материалах с такой структурой удачно сочетаются высокая статическая и усталостная прочности с вязкостью разрушения, поэтому одно из основных применений армированных металлов связано с использованием их механических свойств в конструкциях, подверженных воздействию больших напряжений.

В композиционных материалах типа псевдосплавов не всегда удается получить высокие прочностные характеристики, однако во многих случаях это и не ставится в качестве основной задачи. Сочетание нескольких материалов с резко различными физико-механическими свойствами позволяет получать композиции, обладающие рядом уникальных и очень важных для техники свойств: высокой стойкостью при воздействии мощных тепловых потоков, самосмазываемостью при работе в условиях сухого трения, высокой демпфирующей способностью при вибрационном нагружении, дугостойкостью при работе в качестве электроконтактов и др.

В ряде случаев у псевдосплавов обнаруживаются "незапланированные" свойства, которые позволяют найти им "незапланированные" области применения. Например, основная цель начальных разработок, связанных с созданием псевдосплавов Fe—Си, состояла в повышении прочности, и эта цель была достигнута. Но дальнейшие исследования показали, что указанные псевдосплавы обладают отличными демпфирующими характеристиками, и это дало возможность использовать их в конструкциях, связанных с креплением породоразрушающего и металлорежущего инструмента, и добиться существенного повышения производительности и качества обработки за счет уменьшения вибраций. Титано-магниевые псевдосплавы также разрабатывали с целью получения материалов с повышенной удельной прочностью, однако оказалось, что наряду с высокими механическими свойствами они обладают отличным комплексом триботехнических характеристик, позволяющих широко использовать их в узлах трения, работающих без смазки в вакууме, воде, агрессивных средах.

Эти примеры свидетельствуют о необходимости широкого и всесто-

ронного изучения свойств псевдосплавов (механических, физических, химических, триботехнических, электрических и др.), не ограничиваясь узкими задачами, с которыми зачастую приходится иметь дело материаловедам при разработке новых композитов. Различные побочные эффекты, связанные с взаимодополнением компонентами характеристик друг друга и генерированием новых свойств, не присущих каждой из составляющих, могут оказаться не менее интересными и важными, чем решение той задачи, которая ставилась в начале исследований.

В зависимости от технологии и природы используемых составляющих псевдосплавы, полученные методом пропитки, могут иметь каркасную или матричную структуру.

Псевдосплавы обычно получают методом порошковой металлургии, т.е. одна из составляющих используется в виде порошка. Если из этого порошка спрессовать пористый каркас, спечь его, а затем пропитать расплавом более легкоплавкого металла, не образующим с материалом каркаса растворов и соединений или слабо взаимодействующим с ним, то образуется каркасная структура, которую схематически можно представить в виде двух взаимопроникающих каркасов. При этом открываются широкие возможности регулирования свойств за счет варьирования концентраций и химического состава фаз. В настоящее время разработана гамма композиционных материалов с каркасной структурой, в которых и тугоплавкая и легкоплавкая составляющие являются чистыми металлами или сплавами. К их числу следует в первую очередь отнести железомедные, железолатунные, вольфрамомедные, вольфрамосеребряные, молибденомедные, титаномагниевые псевдосплавы и др.

Если псевдосплавы получать методом жидкофазного спекания, то они могут приобретать матричную структуру, хотя возможны и варианты, обеспечивающие получение каркасов. Однако в нашу задачу рассмотрение этих материалов не входит. Матричная структура может быть реализована и при изготовлении порошковых КМ методом пропитки, например, когда свободно насыпанный (неспеченный) порошок тугоплавкого материала пропитывается легкоплавким металлом. Кроме того, если пропитывающий металл взаимодействует с тугоплавким с образованием растворов или химических соединений, в процессе пропитки может происходить растворение контактных участков между частицами тугоплавкой фазы в уже сформированном каркасе, и структура псевдосплава из каркасной трансформируется в матричную.

П. Шварцкопф предложил условие разрушения каркаса за счет проникновения жидкой фазы между его контактами выражать неравенством $\sigma_{AA} \geq 2\sigma_{AB}$ (35), где σ_{AA} — поверхностная граничная энергия на контактных участках частиц *A*; σ_{AB} — поверхностная межфазная энергия на границе твердое тело *A* — жидкая фаза *B*.

При пропитке каркасов диффузионно не взаимодействующими или слабо взаимодействующими с ними расплавами условие (35), как правило, не выполняется и опасность разрушения каркаса отсутствует. Если же имеет место химическое или диффузионное взаимодействие материалов A и B , то могут возникнуть предпосылки для выполнения условия (35), что приведет к разрушению контактных участков $A-A$ в твердой фазе и образованию матричной структуры [2].

Возникает вопрос – в каких случаях следует добиваться получения каркасной структуры, а в каких – матричной? Здесь все зависит от задач, которые стоят перед исследователем и от свойств материалов, используемых для изготовления композита. В псевдосплаве, полученном из порошков и состоящем из двух взаимно нерастворимых фаз A и B , существование трех типов участков различной прочности: контакты $A-A$ между частицами тугоплавкой фазы A , межфазная граница $A-B$ и легкоплавкая фаза B .

Прочность КМ будет зависеть от соотношения прочностей этих участков и их количества в материале. Если самым прочным участком является межчастичный контакт $A-A$, то для получения прочного материала целесообразно иметь каркасную структуру. В этом случае прочность КМ каркасного строения будет больше прочности КМ с матричной структурой. Например, в системах Ti–Mg, Fe–Cu, Fe–Pb и других при не очень больших концентрациях легкоплавкой и менее прочной фазы прочность связи между частицами спеченных порошков Ti и Fe больше, чем прочность границ раздела Ti–Mg, Fe–Cu, Fe–Pb и больше прочности легкоплавкого металла (Mg, Cu, Pb), поэтому для получения прочного КМ следует изготавливать псевдосплавы методом пропитки пористого тугоплавкого каркаса. При этом увеличивается доля участков с наибольшей прочностью по сравнению с матричной структурой (строго говоря в материалах с идеальной матричной структурой контакты $A-A$ вообще будут отсутствовать).

Если же контакты $A-A$ являются слабейшим участком из трех рассматриваемых, как это имеет место, например, в некоторых системах тугоплавкое соединение – металл при комнатной температуре, предпочтительным является получение матричной структуры, поскольку при этом исключаются контакты $A-A$ и, следовательно, повышается общая прочность КМ.

В тех случаях, когда от материала требуется достаточно высокая прочность при повышенных температурах, композиции с каркасной структурой, как правило, имеют преимущество.

В КМ с матричной структурой легкоплавкая матрица с повышением температуры теряет свою прочность, может даже расплываться, и сохранившуюся прочность тугоплавкой составляющей невозможно реализовать в композиции, поскольку матрица не в состоянии передать нагрузку на изолированные между собой частицы прочной фазы.

В результате жаропрочность таких КМ катастрофически падает. В материалах каркасного типа даже при полном расплавлении легкоплавкого металла тугоплавкий каркас сохраняет несущую способность, а легкоплавкий металл помогает ему противостоять высокотемпературному нагружению за счет охлаждения, связанного с затратами теплоты на плавление и испарение (например, эрозионностойкие материалы W–Cu, W–Ag, Mo–Cu и др.).

Если прочность КМ не играет решающей роли при работе КМ, выбор той или иной структуры регламентируется эксплуатационными и технологическими требованиями.

Метод пропитки для получения материалов и изделий из порошков имеет ряд преимуществ перед другими методами порошковой металлургии, в частности, спеканием: кратковременность процесса, получение практически беспористых материалов, сочетание материалов, сплавы которых нельзя получить плавлением или спеканием, применение легкоплавкой составляющей в виде литого металла или прессованной стружки, пониженная мощность прессового оборудования (поскольку заготовки для пропитки имеют пористость не ниже 15–25 % и для их получения не требуются большие давления). Спекание в присутствии жидкой фазы также позволяет получать практически беспористые композиции, однако в большинстве случаев для этого требуются более высокие температуры и более продолжительные выдержки, а иногда и дополнительные операции прессования и спекания.

Наряду с этим применение метода пропитки в порошковой металлургии связано с рядом ограничений, среди которых следует отметить следующие:

- 1) температуры плавления составляющих должны существенно отличаться;
- 2) взаимная растворимость компонентов должна быть минимальной, а взаимодействие фаз не должно приводить к снижению эксплуатационных характеристик КМ;
- 3) легкоплавкая составляющая должна смачивать тугоплавкую;
- 4) в процессе пропитки не должны образовываться новые фазы, которые, вследствие увеличения объема или повышения вязкости могли бы препятствовать перемещению пропитывающего материала в порах;
- 5) при пропитке во избежание растворения каркаса состав пропитывающего сплава должен быть равновесным по отношению к материалу матрицы при температуре пропитки;
- 6) атмосфера, в которой ведется пропитка, должна быть совместима с обеими составляющими КМ и обеспечивать максимальную степень пропитки.

Пропитка пористых металлических каркасов, обладающих разветвленной сетью пор различного размера и формы, имеет свои технологические особенности по сравнению с пропиткой пучка волокон.

В частности, если пучок армирующих волокон можно пропитывать с практически любой достижимой скоростью, то при пропитке пористого порошкового каркаса скорость подачи пропитывающего материала должна быть ограниченной. При слишком быстрой подаче жидкого металла он может полностью покрыть внешнюю поверхность прессовки и затруднить выход газов, а это будет препятствовать заполнению пор.

Часто в порошок тугоплавкой фазы перед прессованием добавляют небольшое количество порошка пропитывающего металла с целью улучшения прессуемости, процесс пропитки при этом происходит параллельно с процессом жидкофазного спекания. Если при пропитке волокон важно провести процесс с максимальной скоростью (чтобы предотвратить рекристаллизацию армирующих элементов), то при пропитке пористых порошковых каркасов в ряде случаев требуется выдержка для гомогенизации, рекристаллизация тугоплавкой фазы опасности не представляет.

Каркасной структурой обладают также КМ, полученные пропиткой жидким металлом предварительно спеченных волокон или сеток различного плетения.

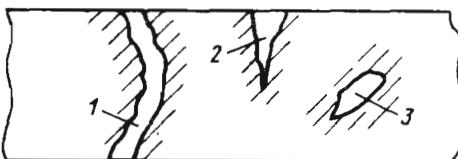
Концентрации тугоплавкой и легкоплавкой фаз в псевдосплавах каркасного строения определяются требуемыми свойствами композиции, но при этом имеются верхний и нижний пределы, связанные с пористостью исходного тугоплавкого каркаса. Верхний предел зависит от величины пористости, обеспечивающей достаточную прочность каркаса. Для порошковых объектов она редко превышает 50–60 %, а для каркасов из волокон может доходить до 90 %. Нижний предел связан с минимальной пористостью P_{min} , при которой еще сохраняются сообщающиеся поры. В пористом материале существует обычно три типа пор – открытые, тупиковые и закрытые (рис. 38).

Открытые поры сообщаются со всеми поверхностями пористого тела, тупиковые – только с одной поверхностью, а закрытые вообще не сообщаются с поверхностями тела. При пропитке жидким металлом могут заполниться только открытые и тупиковые поры.

И.М. Федорченко и Р.А. Андриевский на основании экспериментов пропитке спеченных железа, меди и серебра бензиловым спиртом установили, что при общей пористости 20–30 % на долю закрытой пористости приходится 2–3 %. Спеченные медные образцы с порис-

Рис. 38. Типы пор в пористом материале:

- 1 – открытая; 2 – тупиковая;
3 – закрытая



тостью 12 % были непроницаемыми. Это свидетельствует о том, что все поры были тупиковыми или закрытыми.

Анализ многочисленных данных по пропитке металлических порошковых каркасов показывает, что при общей пористости $P \geq 15 \div 18$ % тупиковая и закрытая пористость вместе составляют 2–5 % от общей пористости. Если $P < 18$ %, то объем закрытой и тупиковой пористости возрастает, а при $P = 7 \div 8$ % открытая пористость практически исчезает полностью, т.е. материал не может быть подвержен пропитке. Таким образом нижний предел пористости порошковых каркасов, предназначенных для пропитки, составляет в среднем 15–18 %, хотя возможны отклонения в ту или другую сторону, связанные с формой, структурой, размерами исходных частиц порошка.

Полная пропитка пористых спеченных или спрессованных каркасов из сеток или пучков волокон возможна уже при пористости 10 % и более, поскольку в таких каркасах обычно тупиковые и закрытые поры отсутствуют. Связано это с отсутствием внутренней пористости в исходных проволоках или волокнах и со специфической структурой сеток.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ КАРКАСОВ

Режимы и качество пропитки пористых каркасов в существенной мере зависят от их структуры. Основными характеристиками пористого каркаса наряду с его физико-механическими свойствами являются величина и вид пористости (открытая, закрытая, тупиковая), размеры, форма и коэффициент извилистости пор, удельная поверхность пор. От этих показателей зависит одна из наиболее важных для осуществления процесса пропитки характеристик пористого материала – его проницаемость, т.е. способность пропускать через себя жидкость под действием приложенного давления.

Пористые каркасы получают из порошков или волокон путем их уплотнения и последующего спекания. Иногда операции уплотнения и спекания могут быть совмещены по времени, как это имеет место, например, при горячем прессовании. Уплотнение может осуществляться прессованием в пресс-формах, гидростатическим или изостатическим прессованием, прокаткой, мундштучным прессованием, шликерным литьем, вибрацией. В ряде случаев уплотнение может вообще отсутствовать – порошки подвергают спеканию в состоянии свободной насыпки. Возможны случаи, когда отсутствует операция спекания – под пропитку используют спрессованный, но неспеченный каркас.

Прессование в пресс-формах осуществляется за счет сжимающих напряжений, действующих на уплотняемый порошок со стороны пuhanсонов и стенок матрицы. После снятия давления изделие выпрессовывается из пресс-формы. В процессе прессования между порошком и стенками пресс-формы возникают силы трения, которые возрастают с увеличением давления прессования. Это вызывает перепад давления по высоте прессуемого брикета. Неравномерность в распределении давления приводит к неравномерности уплотнения шихты по высоте брикета. Особенно ощутимо это проявляется в прессовках, у которых отношение высоты к диаметру больше 1. Для более равномерного распределения пористости по объему таких прессовок применяют двустороннее прессование, которое может осуществляться в пресс-формах с неподвижной или подвижной матрицей, с плавающими стержнями или матрицами и др.

На рис. 39 приведена схема прессования в пресс-форме с перемещением матрицы относительно стержня. При движении верхнего пuhanсона вниз, сила трения, действующая на матрицу со стороны уплотняемого порошка в верхней части больше, чем в нижней. Эта сила направлена вниз, что приводит к смещению матрицы вниз относительно стержня до тех пор, пока сила трения внизу не станет равной силе трения в верхней части. Тогда вновь начинает перемещаться верхний пuhanсон. Такое поочередное перемещение верхнего пuhanсона и матрицы продолжается до тех пор, пока не будет закончен процесс прессования [57]. Однако полностью ликвидировать неравномерность в распределении пористости по объему при прессовании в пресс-формах не удается. Кроме того, возникают серьезные трудности при получении тонкостенных втулок и изделий больших размеров.

Гидростатическое прессование заключается в том, что порошок или волокна засыпаются в эластичную оболочку (резина, свинец и др.) и подвергаются всестороннему гидростатическому давлению. Процесс осуществляется в герметичных камерах с использованием в качестве рабочей жидкости масла, воды, глицерина и др. Для этого вида прессования характерно отсутствие внешнего трения, прессуемые частицы перемещаются к центру заготовки. Поэтому при гидростатическом прессовании изделия плотность и физико-механические свойства практически одинаковы по всей высоте.

У цилиндрических изделий незначительное падение плотности от периферии к центру (1–2 %) обусловлено действием арочного эффекта, т.е. образованием слоя, препятствующего дальнейшему уплотнению частиц. Для получения каркасов равной плотности при гидростатическом прессовании давление должно быть в 1,5–2 раза меньше, чем при двустороннем прессовании и почти в 3 раза меньше, чем при одностороннем прессовании в пресс-форме. Недостатком этого метода является неровная поверхность прессовок, в связи с чем может потребоваться их последующая механическая обработка перед спеканием. Метод позволяет получать длинные тонкостенные трубы, изделия сложной формы и больших размеров.

Разновидностью гидростатического прессования является вариант, при котором эластичная оболочка с порошком помещается в жесткую пресс-форму и выполняет одновременно роль как оболочки, так и среды для изостатической передачи давления. Оболочки можно изготавливать из каучука, парафина, воска, эпоксидных смол, резиновой массы и т.п.

Прокатка порошков и волокон по сравнению с обычным прессованием обладает рядом преимуществ. Прокаткой можно получать изделия большой длины

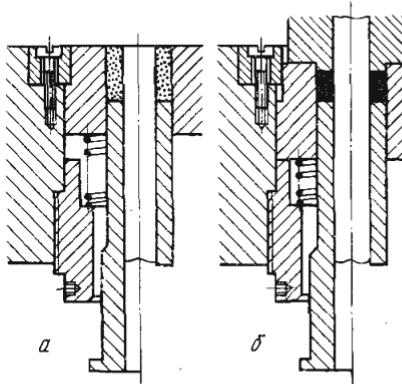


Рис. 39. Прессование втулок в пресс-форме с перемещением матрицы относительно стержня [57]:
а – заполнение матрицы порошком;
б – прессование порошка

различного профиля. Мощность станов для прокатки меньше мощности прессов, а производительность выше. Прокатка порошков характеризуется в большинстве случаев горизонтальным расположением валков и поступлением порошка в зазор между валками сверху. При прохождении через зазор между гладкими валками получается лента, пористость которой определяется характеристикой порошков, количеством порошка, поступающего из бункера, величиной зазора, скоростью прокатки и т.д. Порошок может поступать в очаг деформации под действием собственного веса или подаваться принудительно. Прокаткой можно получать многослойный прокат. Для этого различные порошки насыпают в бункер с перегородками, которые разделяют подаваемые порошки. Недостаток прокатки — ограниченность толщины ленты и невозможность получения изделий сложной конфигурации.

Устранить этот недостаток можно за счет применения циклического (шагового) прессования, сочетающего возможности прокатки с прессованием в пресс-форме. Порошок насыпается на движущийся желоб, имеющий жесткие боковые стенки, и периодически передвигается на заданный шаг в горизонтальном направлении. Прессование осуществляется скошенным пuhanсоном. Схема циклического прессования показана на рис. 40. В зависимости от профиля рабочей поверхности пuhanсона и давления можно получать различную степень обжатия. Метод позволяет изготавливать изделия с толщиной, равной ширине.

Мундштучное прессование — это продавливание через отверстие заготовок из смеси порошка с пластификатором. В качестве пластификатора используют синтетический каучук, поливиниловый спирт, крахмал, парафин, декстрин и др. Чтобы придать такой шихте нужную форму, требуется незначительное уплотнение, осуществляемое в мундштуке. Пластификатор связывает экструдируемые частицы и создает благоприятные условия для истечения формируемой массы через мундштук. Мундштучным прессованием получают прутки, трубы, уголки и другие длинномерные изделия с равномерной плотностью из плохо прессуемых материалов. После мундштучного прессования полученную заготовку нагревают до температуры, при которой происходит удаление пластификатора.

Шликерное литье позволяет формовать пористые изделия без приложения давления — заливкой шлиker'a. Шлиker — это однородная концентрированная взвесь порошка в жидкости. Ее заливают в пористую форму (чаще всего гипсовую), которая впитывает в себя жидкость и испаряет ее через свою поверхность. Далее следует сушка и спекание. Жидкостью для приготовления шлиker'a может служить вода с добавками хлорного железа, соляной кислоты, алгината аммо-

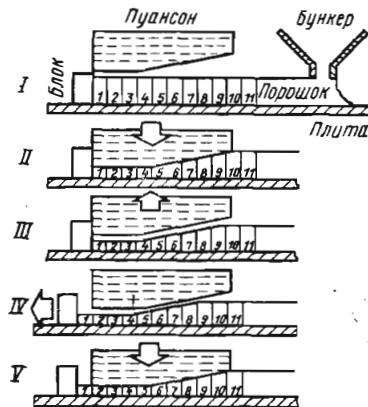


Рис. 40. Последовательность операций при получении полос большой толщины непрерывным прессованием порошка:

I — исходное положение; II, V — прессование; III — подъем пuhanсона; IV — перемещение плиты

ния и т.п. Добавки препятствуют образованию конгломератов частиц, способствуют образованию устойчивых коллоидных суспензий и улучшают условия смачивания. Для шликерного литья тяжелых порошков в качестве жидкости используют глицерин, расплавленный парафин и др. Шликерное литье можно осуществлять под давлением, в вакууме, центробежным способом.

Разновидностью способа является шликерное литье в неадсорбирующих формах с вымораживанием жидкости. Заполненную шликером металлическую форму помещают в ванну из смеси бензина и "сухого" льда (твердой углекислоты) и вымораживают при 233 К в течение нескольких минут. Замороженные отливки после извлечения из формы помещают в вакуумную камеру и высушивают сублимацией, а затем спекают.

Обычно размер частиц порошка для шликерного литья не превышает 5–10 мкм, так как частицы большего размера не дают хорошей суспензии. Метод позволяет получать пористые трубы, сосуды и изделия сферической и других сложных форм, которые трудно получить обычными методами порошковой металлургии.

К числу разновидностей шликерного литья можно отнести жидкостное войлокование – получение войлока из взвеси волокон в вязкой жидкости. Взвесь заливается в пористую форму, форма вакуумируется, жидкость отсасывается, а волокна осаждаются на внутренней поверхности формы, образуя пористую заготовку в виде войлока. Плотность войлока определяется размерами волокон, средой для войлокования и скоростью осаждения. Обычно относительная плотность войлока составляет 5–25 %, причем чем меньше отношение длины волокон к диаметру, тем больше плотность.

Жидкостное войлокование может осуществляться непрерывным методом (подача суспензии на движущуюся сетку, покрытую фильтровальной бумагой, с последующим отсосом жидкости и пропусканием войлока между валками). Перспективным является также осаждение волокон из взвеси в воздухе (воздушное войлокование).

Вибрационное уплотнение порошков и волокон осуществляется за счет применения вибрации при засыпке, утряске порошка (волокон) в прессформе или в процессе формования. Вибрационное уплотнение позволяет достичь 90–95 %-ной теоретически возможной для данного гранулометрического порошка плотности укладки частиц. Под действием вибрации облегчается взаимное смещение частиц, при этом появляется возможность разрушения арок и более плотной упаковки порошка. Наибольший эффект удается получить, если применить порошки различных фракций (мелкие частицы могут заполнять пустоты между крупными).

Приложение статического давления (0,3–5 МПа) в процессе вибрации способствует повышению плотности заготовок за счет фиксации частиц в состоянии наиболее плотной их упаковки. Существенное влияние на процесс вибрационного уплотнения оказывают частота, амплитуда и ускорение при вибрации. Этот метод рекомендуется применять для получения изделий сложной формы из малопластичных порошков, плохо поддающихся обычному прессованию.

Спекание – это операция термической обработки прессовки с целью повышения плотности и получения требуемых физико-механических характеристик. Спекание включает в себя нагрев до $T \sim 0,7 \div 0,9 T_{\text{пл}}$ и выдержку при этой температуре. Металлические порошки обычно спекают в атмосфере водорода, инертных газов, аммиака, газообразных углеводородов либо в вакууме. Основным признаком спекания является увеличение прочности межчастичных контактов. Спекание, как правило, сопровождается изменением размеров пористого тела, причем в большинстве случаев происходит их уменьшение (усадка) и связанное с этим снижение пористости. Основная движущая сила спекания – стремление пористой системы к минимуму поверхностной энергии. Под дей-

ствием сил поверхностного натяжения происходит объемная деформация прессовки, приводящая к снижению пористости и уменьшению связанной с ней поверхностной энергии. Порошки с сильно развитой поверхностью и большой концентрацией дефектов уплотняются при спекании более интенсивно, поскольку запас их энергии больше.

Со временем скорость усадки уменьшается, что вызвано уменьшением свободной поверхностной энергии порошкового материала в процессе изотермической выдержки. В некоторых случаях при спекании вместо усадки может наблюдаться распухание – увеличение объема прессовки. Это может быть связано с релаксацией упругих напряжений, возникших при прессовании, присутствием невосстановливающихся оксидов, фазовыми превращениями, выделением газов, а в двух и многокомпонентных системах с различием парциальных коэффициентов диффузии компонентов, образующих смесь.

Для спекания пористых каркасов из отрезков проволоки характерны более высокие температуры, чем для спекания порошков ($\sim 0,93\text{--}0,95 T_{\text{пл}}$).

Для снижения температуры и времени спекания порошковых прессовок или вольфака из тугоплавких материалов в них вводят присадки, активирующие спекание. Например, небольшие добавки металлов группы железа резко снижают температуру спекания вольфрама и молибдена. Активирующее влияние никеля оказывается уже при его концентрации 0,01 %. Введение никеля позволяет снизить температуру вольфрамового порошка до 1473–1573 К. Добавки меди (5–10 %) или бронзы к вольфрамовым, железным или стальным волокнам, а также олова или цинка к медным позволяют осуществлять спекание каркасов в присутствии жидкой фазы и обеспечивают получение высокопористых изделий повышенной прочности.

3. РАСЧЕТ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПСЕВДОСПЛАВОВ

Большинство псевдосплавов, полученных пропиткой, имеют структуру взаимопроникающих каркасов. Несмотря на то что экспериментальные исследования свойств систем такого рода проводят широко, методы расчета их свойств по известным характеристикам компонентов разработаны недостаточно. Остановимся на аналитических оценках свойств псевдосплавов с каркасной структурой. Расчет свойств композиций с матричной структурой читатель может найти в работах [67, 77, 151].

В реальных псевдосплавах отсутствует дальний порядок в расположении составляющих. Однако при оценке эффективных характеристик материала можно принять, что упорядоченная структура является частным случаем хаотической и что эффективные характеристики этих структур будут одинаковыми, если соблюдены условия адекватности модели, т.е. если упорядоченная структура достаточно хорошо отражает основные свойства хаотической [30]. В частности, расчетная модель должна учитывать такие свойства псевдосплавов как изотропность и геометрическое равноправие компонентов, их непрерывность в объеме композита и др. Например, в материалах с матричной структурой при одинаковой объемной концентрации фаз *A* и *B* свойства материала существенно зависят от того, является ли фаза *A* матрицей или включением, в то время как в системах с каркасной структурой перемена местами фаз *A* и *B* не должна влиять на свойства композиции в целом.

В работах Г.Н. Дульнева и Ю.П. Заричняка [29, 30] для расчета теплопроводности материалов каркасного строения использована модель, состоящая из двух упорядоченных объемных взаимопроникающих каркасов. Еще ранее такая модель была рассмотрена в работе [181] для анализа электропроводности

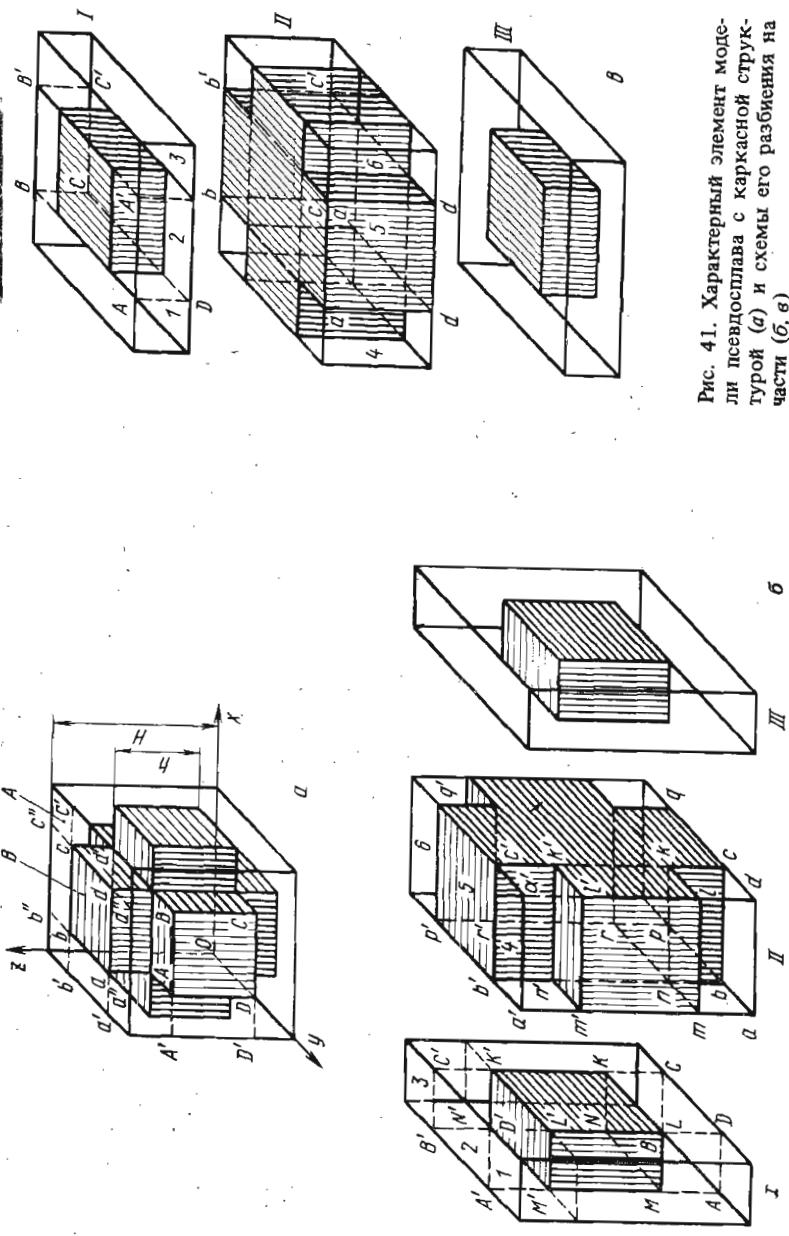


Рис. 41. Характерный элемент модели псевдоскелета с каркасной структурой (α) и схемы его разбиения на части (β, γ)

бинарных и губчатых систем, заполненных электролитом. Воспользуемся аналогичной идеализированной моделью для расчета упругих постоянных и коэффициентов термического расширения псевдосплавов с каркасной структурой.

Характерным элементом рассматриваемой модели является полый куб из материала A (моделирующий пористый каркас из материала A), полость которого, имеющая форму трехмерного креста, заполнена материалом B (рис. 41, а). Составленность таких элементов дает в пространстве два взаимопроникающих каркаса. Рассматриваемый элемент подвергается действию растягивающего напряжения σ . Обозначим через H характерный линейный размер выделенного элемента, через h – характерный линейный размер фазы B и примем $h/H = c$.

Используя очевидные соотношения

$$V_A + V_B = 1; \quad V_B = v_B/v,$$

где v_B – объем, занимаемый фазой B ; v – объем, занимаемый всем характерным элементом, легко установить связь между объемными концентрациями V_A и V_B и отношением характерных линейных размеров c .

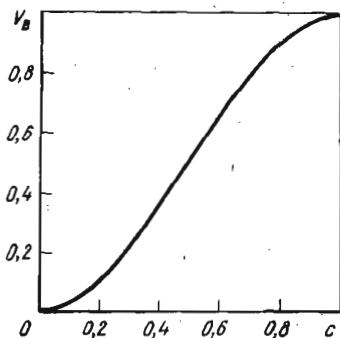


Рис. 42. Зависимость объемной доли V_B компонента B от параметра c для псевдосплава с взаимопроникающими каркасами

Как видно из рис. 41, а:

$$v = H^3 = 2(H - h)h^2 + Hh^2 = (3H - 2h)h^2.$$

Откуда

$$V_B = [3 - 2(h/H)](h/H)^2 \text{ или } V_B = (3 - 2c)c^2. \quad (36)$$

Из этой формулы по известным значениям c можно вычислить V_B . Для определения величины c по заданным значениям V_B можно воспользоваться графиком, представленным на рис. 42.

Модуль Юнга

Элемент рассматриваемого материала может быть представлен в виде совокупности трех слоев, изображенных на рис. 41, б (слой I и III одинаковы по своей структуре). При нагружении псевдосплава эти слои деформируются совместно, т.е. $\epsilon_I = \epsilon_{II} = \epsilon_{III} = \epsilon_K$ (здесь $\epsilon_I, \epsilon_{II}, \epsilon_{III}$ – соответственно деформации слоев I, II и III в направлении действия силы, а ϵ_K – деформация композиции в целом). При таком нагружении модуль Юнга всего характерного элемента можно выразить через модули Юнга слоев по правилу смесей

$$E_K = E_I V_I + E_{II} V_{II} + E_{III} V_{III} = 2E_I V_I + E_{II} V_{II},$$

где E_I, E_{II}, E_{III} – эффективные модули упругости слоев I, II и III в направлении действия внешней силы; V_I, V_{II}, V_{III} – объемные доли слоев I, II и III в композиции соответственно.

Значения V_I, V_{II} легко находятся из геометрических соображений:

$$V_I = (H - h)/2H = 0,5 (1 - h/H) = 0,5 (1 - c);$$

$$V_{II} = h/H = c; \quad V_{III} = V_I,$$

откуда

$$E_K = E_I (1 - c) + E_{II} c. \quad (37)$$

Для определения E_I разобьем слой I вертикальными плоскостями $BB'C'C$ и $AA'D'D$ на три подслоя 1, 2 и 3 (подслой 1 и 3 идентичны). Тогда по правилу смесей

$$E_1 = 2E_1 V_1 + E_2 V_2, \quad (38)$$

где E_1 и E_2 – эффективные нормальные модули упругости подслоев 1 и 2; V_1 и V_2 – объемные доли подслоев 1 и 2 в слое I.

Легко установить, что $V_1 = 0,5 (1 - c)$ и $V_2 = c$ (39).

Модуль E_1 равен модулю упругости компонента A , т.е. $E_1 = E_A$ (40). Величину E_2 можно рассчитать, если мысленно разделить подслой 2 горизонтальными сечениями на три параллелепипеда $A'B'C'D'M'N'K'L'$, $M'N'K'L'MNKL$ и $MNKLABC$. Во всех этих параллелепипедах действует одинаковое напряжение σ , а линейная деформация подслоя 2 в направлении действия силы равна сумме деформаций этих трех параллелепипедов. Как известно, в этом случае между модулем Юнга системы E_2 и модулем Юнга составляющих ее параллелепипедов существует приближенная зависимость

$$1/E_2 = V_{A2}/E_A + V_{B2}/E_B, \quad (41)$$

где V_{A2} , V_{B2} – объемные доли вещества A и B в подслое 2 соответственно; E_A и E_B – модули фаз A и B , из которых состоят параллелепипеды соответственно.

Из рис. 41, б видно, что $V_{A2} = (1 - c)$, $V_{B2} = c$, следовательно

$$1/E_2 = (1 - c)/E_A + c/E_B. \quad (42)$$

Подставляя выражения (39) – (42) в (38), получаем

$$E_1 = E_A (1 - c) + E_A E_B c / [E_A c + E_B (1 - c)]. \quad (43)$$

Аналогичным образом проведем расчет эффективного модуля Юнга слоя II. Разделив его вертикальными сечениями $bb'c'c$ и $pp'q'q$ на подслои 4, 5 и 6, запишем:

$$E_{II} = 2E_4 V_4 + E_5 V_5,$$

где E_4 и E_5 – эффективные модули Юнга подслоев 4 и 5; V_4 и V_5 – объемные доли подслоев 4 и 5 в слое II соответственно.

Так как $V_4 = (1 - c)/2$; $V_5 = c$, то

$$E_{II} = E_4 (1 - c) + E_5 c. \quad (44)$$

Разбив горизонтальными сечениями подслой 4 на три параллелепипеда $m'n'k'l'a'b'c'd'$, $mnl'm'n'k'l'$ и $abcdmnl$, выразим модуль упругости этого подслоя в виде

$$\frac{1}{E_4} = V_{A4}/E_A + V_{B4}/E_B, \quad (45)$$

где V_{A4} , V_{B4} – объемные доли вещества A и B в подслое 4 соответственно.

Так как $V_{A4} = 1 - c$ и $V_{B4} = c$, то

$$\frac{1}{E_4} = 1 - c/E_A + c/E_B. \quad (46)$$

Учитывая, что $E_s = E_B$ и подставляя (46) в (44), получаем выражение для эффективного модуля упругости слоя II.

$$E_{II} = E_B c + E_A E_B (1 - c) / [E_A c + E_B (1 - c)]. \quad (47)$$

После подстановки (43) и (47) в (37) получаем зависимость, выражающую связь модуля упругости композиционного материала с каркасной структурой с модулями упругости и концентрациями составляющих

$$\frac{E_K}{E_A} = (1 - c)^2 + \left(\frac{E_B}{E_A} \right) c^2 + \frac{2 (E_B/E_A) c (1 - c)}{c + (E_B/E_A) (1 - c)}. \quad (48)$$

Соотношение между структурным параметром c и объемной долей компонента B устанавливается зависимостью (36).

Следует указать, что характерный элемент можно разделить на слои другим способом, как это показано на рис. 41, б. Сначала горизонтальными плоскостями разбить его на слои I, II и III, при этом модуль Юнга всей композиции можно выразить через модули Юнга этих слоев в виде

$$\frac{1}{E_K} = \frac{2V_T}{E_I} + \frac{V_{II}}{E_{II}} = \frac{1 - c}{E_I} + \frac{c}{E_{II}}. \quad (49)$$

Разобьем слой I вертикальными сечениями $ABCD$ и $A'B'C'D'$ на подслои 1, 2 и 3 и рассчитаем модуль E_I по формуле

$$E_I = 2E_1 V_1 + E_2 V_2 = E_1 (1 - c) + E_2 c. \quad (50)$$

Учитывая, что $E_1 = E_A$ и $E_2 = E_A (1 - c) + E_B c$, получаем

$$E_I = E_A (1 - c^2) + E_B c^2. \quad (51)$$

Если разделить слой II плоскостями $abcd$ и $a'b'c'd'$ на три подслоя 4, 5 и 6, то эффективный модуль Юнга E_{II} этого слоя можно выразить соотношением

$$E_{II} = 2E_4 V_4 + E_5 V_5 = E_4 (1 - c) + E_5 c. \quad (52)$$

Поскольку $E_4 = E_A (1 - c) + E_B c$ и $E_5 = E_B$, то

$$E_{II} = E_A (1 - c)^2 + E_B (2 - c) c. \quad (53)$$

Подставляя выражения (51) и (53) в уравнение (49), получаем

$$\frac{E_K}{E_A} = \left[\frac{1 - c}{(1 - c^2) + (E_B/E_A) c^2} + \frac{c}{(1 - c)^2 + (E_B/E_A) (2 - c) c} \right]^{-1}. \quad (54)$$

Таким образом, в зависимости от способа разбиения характерного элемента на слои получаются различные концентрационные зависимости модуля упругости псевдосплавов с каркасной структурой.

Значения E_K , рассчитанные по формуле (54), всегда больше, чем по формуле (48). По-видимому, если рассматриваемая модель достаточно хорошо описывает поведение композиции, то фактические значения модуля Юнга должны лежать внутри области, верхней границей которой является оценка по уравнению (54), а нижней — по (48).

Отметим, что величина интервала между оценками по формулам (48) и (54) существенно меньше, чем между оценками модуля Юнга по известным приближениям Фойхта и Рейсса (рис. 43).

При оценке по Фойхту предполагается, что нагружение композиционного материала осуществляется таким образом, что в обеих его фазах имеет место одинаковое однородное деформированное состояние, а напряжения складываются по правилу смесей, при этом модуль упругости также рассчитывают по правилу смесей

$$E_K = E_A V_A + E_B (1 - V_A). \quad (55)$$

Осьдинение и Рейсса предусматривает наличие одинаковых напряжений в компонентах и суммирование по правилу смесей их деформаций. При этом модуль Юнга композиционного материала оценивают по формуле

$$1/E_K = V_A/E_A + (1 - V_A)/E_B. \quad (56)$$

Отметим, что соотношения (48) и (54) остаются справедливыми для промежуточных случаев, т.е. при $V_B = 0$, $E_K = E_A$; при $V_B = 1$, $E_K = E_B$ и при $E_B/E_A \rightarrow \infty$, $E_K \rightarrow \infty$.

В случае, когда $E_B/E_A = 0$ (т.е. когда место Фазы занимает пустота) для модуля Юнга пористого тела можно записать

$$(1 - c)^2 \leq \frac{E_K}{E_A} \leq \frac{1 + 2c^2 - c}{(1 - c)(1 - c)^2}. \quad (57)$$

Параметр c связан с пористостью каркаса θ соотношением (36), в котором вместо V_B следует писать θ .

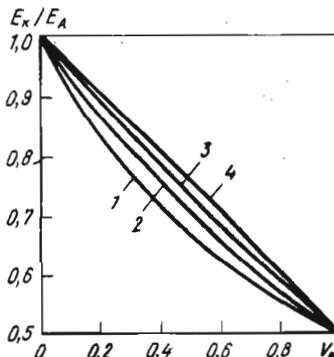


Рис. 43. Зависимости приведенного модуля Юнга псевдосплавов с каркасной структурой от объемной доли компонента B , рассчитанные по уравнениям (56) (1), (48) (2), (54) (3) и (55) (4) при $E_B/E_A = 0,5$

Коэффициент Пуассона

Можно показать, что коэффициент Пуассона двухслойной биметаллической пластины, нагруженной продольно (растягивающее или сжимающее напряжение направлено параллельно плоскости раздела слоев), оценивается по правилу смесей

$$\mu_{\text{прод}} = \mu_A V_A + \mu_B V_B, \quad (58)$$

а при поперечном нагружении такой пластины, когда напряжение направлено перпендикулярно к плоскости раздела слоев, может быть рассчитан по формуле

$$\mu_{\text{попер}} = \frac{(\mu_A V + \mu_B V_B) E_A E_B}{(E_A V_A + E_B V_B) (E_B V_A + E_A V_B)}. \quad (59)$$

Используя соотношения (58) и (59), разбивая характерный элемент так, как показано на рис. 41, б и проводя те же операции, что при вычислении модуля Юнга, приходим к соотношению, описывающему концентрационную зависимость коэффициента Пуассона псевдосплава с каркасной структурой

$$\frac{\mu_K}{\mu_A} = \frac{\mu_B}{(1-c)^2 + (\mu_B/\mu_A)c^2} + \frac{2[(1-c) + (\mu_B/\mu_A)c] E_B/E_A (1-c) c}{[(1-c) + (E_B/E_A)c][c + (E_B/E_A)(1-c)]}. \quad (60)$$

Если разбить характерный элемент на части таким образом, как изображено на рис. 41, в, то зависимость коэффициента Пуассона псевдосплава от концентрации компонентов выражается соотношением:

$$\frac{\mu_K}{\mu_A} = \frac{[1 - c^2 (1 - \mu_B/\mu_A \cdot c^2)] [1 - c (1 - m)]}{[1 - c (1 - n)] [1 - c (1 - 1/n)]}, \quad (61)$$

$$\text{где } m = \frac{(1 - c)^2 + (\mu_B/\mu_A)(2 - c) c}{1 - c^2 + (\mu_B/\mu_A)c^2};$$

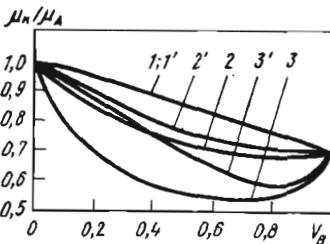
$$n = \frac{(1 - c)^2 + (E_B/E_A)(2 - c) c}{1 - c^2 + (E_B/E_A)c^2}.$$

Значения μ_K , вычисленные по формуле (61), всегда выше, чем по уравнению (60). Можно принять, что формула (61) дает верхнюю, а (60) – нижнюю оценку коэффициента Пуассона псевдосплавов с каркасной структурой. На рис. 44 в качестве примера приведены концентрационные зависимости μ_K для псевдосплавов, состоящих из компонентов A и B, для которых $\mu_B/\mu_A = 0,7$, а E_B/E_A составляет 0,1; 0,3 и 1. Из графиков видно, что чем ближе отношение E_B/E_A к 1, тем меньше интервал между верхней и нижней границами μ_K , а при $E_B/E_A = 1$ обе границы практически совпадают.

При достаточно малых и достаточно больших значениях E_B/E_A коэффициент Пуассона псевдосплавов может быть меньше, чем коэффициент Пуассона каждого из компонентов, при этом зависимость μ_K от объемной доли компонентов имеет минимум.

Уравнения (60) и (61) при предельных значениях входящих в них величин остаются справедливыми, т.е. при $V_B = 0$, $\mu_K = \mu_A$; при $V_B = 1$, $\mu_K = \mu_B$. При

Рис. 44. Зависимости приведенного коэффициента Пуассона псевдосплава от объемной доли компонента B , рассчитанные по уравнениям (60) ($1-3$) и (61) ($1'-3'$), для случая $\mu_B/\mu_A = 0,7$ при $E_B/E_A = 1$ ($1,1'$), $0,3$ ($2,2'$) и $0,1$ ($3,3'$)



$E_B/E_A = 0$ и $\mu_B/\mu_A = 0$ получаем нижнюю и верхнюю оценки коэффициента Пуассона пористых материалов с открытой пористостью

$$(1-c)^2 < \frac{\mu_K}{\mu_B} < \frac{(1-c)^2(1+c)}{1-c(1-2c)},$$

где $\theta = c^2(3 - 2c)$.

Модули сдвига и объемного сжатия

Модуль сдвига G_K можно рассчитать по известному соотношению

$$G_K = E_K/2(1 + \mu_K). \quad (62)$$

Нижняя оценка модуля сдвига псевдосплава получается в результате подстановки в формулу (62) зависимостей (48) и (60), а верхняя – зависимостей (54) и (61). В случае пористого материала с открытой пористостью нижнюю оценку модуля сдвига G_θ проводят по формуле

$$\frac{G_\theta}{G_A} = \frac{(1 + \mu_A)(1 - c)^2}{1 + \mu_A(1 - c)^2},$$

где $\theta = c^2(3 - 2c)$.

Модуль объемного сжатия K_K псевдосплава связан с модулем Юнга E_K и коэффициентом Пуассона μ_K соотношением

$$K_K = E_K/3(1 - 2\mu_K). \quad (63)$$

Нижняя оценка величины K_K получается в результате подстановки в формулу (63) соотношений (60) и (48), а верхняя – соотношений (61) и (54).

Для пористых материалов нижняя оценка получается, если в (48) и (60) принять $E_B/E_A = 0$ и $\mu_B/\mu_A = 0$

$$\frac{K_K}{K_A} = (1 - c)^2(1 - 2\mu_A)/[1 - 2\mu_A(1 - c)^2].$$

Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными можно провести для концентрационных зависимостей модуля Юнга. Для других упругих констант псевдосплавов с каркасной структурой экспериментальные зависимости в литературе, известной автору данной книги, отсутствуют.

На рис. 45 представлены расчетные значения приведенного модуля упругости псевдосплавов Fe–Pb, W–Cu, Ti–Mg, рассчитанные по уравнениям (48) и (54),

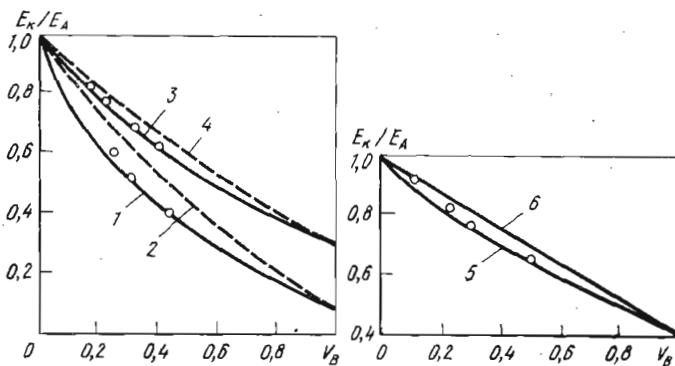


Рис. 45. Зависимости приведенного модуля Юнга псевдосплавов Fe–Pb (1, 2), W–Cu (3, 4) и Ti–Mg (5, 6) от объемной доли легкоплавкого компонента B : A – тугоплавкий компонент псевдосплава; точки – экспериментальные значения; 1, 3, 5 – расчет по уравнению (48); 2, 4, 6 – расчет по уравнению (54)

а также экспериментальные значения модуля Юнга этих псевдосплавов, полученных пропиткой тугоплавкого каркаса (из железа, вольфрама и титана) более легкоплавким металлом (свинцом, медью, магнием). Экспериментальные результаты хорошо укладываются в интервал, предсказываемый расчетом, причем зависимость (48) дает лучшее приближение к эксперименту, чем зависимость (54).

Отметим, что для комбинированных структур (каркасно-матричных) упругие постоянные можно рассчитывать по аналогичной методике, если предварительно вычислить упругие характеристики каждого из каркасов по соотношениям, полученным для матричных структур [67, 77, 151], а затем, используя полученные значения упругих констант, проводить расчет по формулам, выведенным в настоящей работе для каркасных структур.

Коэффициент термического расширения (к.т.р.)

Чтобы воспользоваться рассматриваемой моделью для расчета к.т.р. псевдосплавов с каркасной структурой, необходимо предварительно рассчитать концентрационные зависимости эффективных к.т.р. двухслойных пластин (рис. 46).

Будем считать, что пластины 1 и 2 жестко связаны между собой. При изменении температуры на ΔT деформации ϵ_{x1} и ϵ_{x2} пластин 1 и 2 в направлении оси x в соответствии с законом Гука составляют:

$$\epsilon_{x1} = [\sigma_{x1} - \mu_1 (\sigma_{y1} + \sigma_{z1})]/E_1; \quad (64)$$

$$\epsilon_{x2} = [\sigma_{x2} - \mu_2 (\sigma_{y2} + \sigma_{z2})]/E_2. \quad (65)$$

В рассматриваемом случае

$$\epsilon_{z1} = \epsilon_{x1}; \quad \epsilon_{z2} = \epsilon_{x2}; \quad \sigma_{z1} = \sigma_{x1}; \quad (66)$$

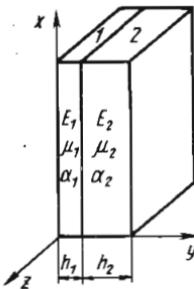
$$\sigma_{z2} = \sigma_{x2}; \quad \sigma_{y1} = \sigma_{y2} = 0.$$

Ввиду того что внешние силы отсутствуют, условие равновесия сил имеет вид

$$\sigma_{x1}V_1 + \sigma_{x2}V_2 = 0, \quad (67)$$

где V_1 и V_2 – объемные доли материалов 1 и 2 в слоистой композиции.

Рис. 46. Схематическое изображение двухслойной пластины



Наличие жесткой связи между пластинами позволяет считать их результатирующие деформации одинаковыми, в силу чего справедливо соотношение

$$\epsilon_{x1} + \alpha_1 \Delta T = \epsilon_{x2} + \alpha_2 \Delta T, \quad (68)$$

где α_1 и α_2 – к.т.р. материала пластин 1 и 2 соответственно.

Деформации ϵ_{y1} и ϵ_{y2} пластин 1 и 2 в направлении оси y рассчитывают из соотношений:

$$\epsilon_{y1} = [\sigma_{y1} - \mu_1 (\sigma_{x1} + \sigma_{z1})] / E_1; \quad (69)$$

$$\epsilon_{y2} = [\sigma_{y2} - \mu_2 (\sigma_{x2} + \sigma_{z2})] / E_2. \quad (70)$$

Совместное решение уравнений (64) – (70) позволяет получить следующие выражения для деформаций и напряжений:

$$\epsilon_{x1} = \epsilon_{z1} = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T}{\frac{1 - \mu_2}{E_1} \cdot \frac{V_1}{E_2} \cdot \frac{V_1}{V_2} + 1};$$

$$\epsilon_{x2} = \epsilon_{z2} = \frac{-(\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T}{\frac{1 - \mu_1}{E_2} \cdot \frac{V_2}{E_1} \cdot \frac{V_2}{V_1} + 1};$$

$$\epsilon_{y1} = \frac{-(\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T}{\frac{1 - \mu_2}{E_1} \cdot \frac{V_1}{E_2} \cdot \frac{V_1}{V_2} + 1} \cdot \frac{2\mu_1}{1 - \mu_1};$$

$$\epsilon_{y2} = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T}{\frac{1 - \mu_1}{E_2} \cdot \frac{V_2}{E_1} \cdot \frac{V_2}{V_1} + 1} \cdot \frac{2\mu_2}{1 - \mu_2};$$

$$\sigma_{x1} = \sigma_{z1} = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T}{\frac{1 - \mu_1}{E_1} + \frac{1 + \mu_2}{E_2} \cdot \frac{V_1}{V_2}};$$

$$\sigma_{x2} = \sigma_{z2} = -\sigma_{x1} V_1 / V_2.$$

Если принять эффективный к.т.р. двухслойной пластины в направлении оси x равным α_x , то в силу совместности деформаций обеих составляющих пластины в направлении x можно записать

$$\alpha_x \Delta T l_x = \alpha_1 \Delta T l_x + \epsilon_{x1} l_x = \alpha_2 \Delta T l_x + \epsilon_{x2} l_x,$$

где l_x — длина пластин в направлении оси x .

Отсюда следует, что

$$\alpha_x = \alpha_1 + \frac{\epsilon_{x1}}{\Delta T} = \alpha_2 + \frac{\epsilon_{x2}}{\Delta T} = \frac{\alpha_1 E_1 V_1 (1 - \mu_2) + \alpha_2 E_2 (1 - V_1) (1 - \mu_1)}{E_1 V_1 (1 - \mu_2) + E_2 (1 - V_1) (1 - \mu_1)}. \quad (71)$$

К.т.р. пластины в направлении оси z $\alpha_z = \alpha_x$.

Обозначим эффективный к.т.р. двухслойной пластины в направлении y через α_y , тогда

$$\alpha_y \Delta T (h_1 + h_2) = \alpha_1 \Delta T h_1 + \alpha_2 \Delta T h_2 + \epsilon_{y1} h_1 + \epsilon_{y2} h_2. \quad (72)$$

Поскольку $h_1 / (h_1 + h_2) = V_1$ и $h_2 / (h_1 + h_2) = V_2 = 1 - V_1$, имеем

$$\alpha_y = \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 + \epsilon_{y1} V_1 / \Delta T + \epsilon_{y2} V_2 / \Delta T$$

или

$$\alpha_y = \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 + \frac{2 (\alpha_2 - \alpha_1) V_1 V_2 (E_1 \mu_2 - E_2 \mu_1)}{E_1 V_1 (1 - \mu_2) + E_2 V_2 (1 - \mu_1)}.$$

Если коэффициенты Пуассона материалов пластин 1 и 2 близки между собой ($\mu_1 \approx \mu_2 \approx \mu$), преобразуем выражения (71) и (72) к виду

$$\alpha_x = \alpha_1 E_1 V_1 + \alpha_2 E_2 (1 - V_1) / [E_1 V_1 + E_2 (1 - V_1)]; \quad (73)$$

$$\alpha_y = \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 + \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) V_1 V_2 (E_1 - E_2)}{(E_1 V_1 + E_2 V_2)} \cdot \frac{2\mu}{1 - \mu}. \quad (74)$$

Перейдем теперь непосредственно к расчету эффективного к.т.р. характерного элемента КМ с каркасной структурой, изображенного на рис. 41, а, считая, что композиционный материал имеет такой же эффективный к.т.р., как и этот элемент. В силу изотропии рассматриваемого элемента он характеризуется только одним эффективным к.т.р. α_K .

Проведя разбиение характерного элемента, как показано на рис. 41, б, на основании соотношения (73) можем записать

$$\alpha_K = \frac{2\alpha_1 E_1 V_1 + \alpha_{II} E_{II} V_{II}}{2E_1 V_1 + E_{II} V_{II}} = \frac{\alpha_1 E_1 (1 - c) + \alpha_{II} E_{II} c}{E_1 (1 - c) + E_{II} c}, \quad (75)$$

где α_I , α_{II} — эффективные к.т.р. слоев I и II в направлении z , E_I и E_{II} — их эффективные модули Юнга в направлении z , определяемые соотношениями (43) и (47). Используя выражения (73) и (74), (43) и (47), можно показать [132], что

$$\alpha_I = [\alpha_A E_A (1 - c) + \alpha_0 E_0 c] / [E_A (1 - c) + E_0 c]; \quad (76)$$

$$\alpha_{II} = [\alpha_0 E_0 (1 - c) + \alpha_B E_B c] / [E_0 (1 - c) + E_B c], \quad (77)$$

где

$$\frac{\alpha_0}{\alpha_A} = (1 - c) + \frac{\alpha_B}{\alpha_A} c + \frac{2\mu}{1 - \mu} \frac{(\alpha_B / \alpha_A - 1)(1 - E_B/E_A)c(1 - c)}{(1 - \mu)(1 - c) + E_B c/E_A}; \quad (78)$$

$$E_0/E_A = (E_B/E_A) / [c + (E_B/E_A)(1 - c)]. \quad (79)$$

Подставляя (76)–(79), (43) и (47) в (75), получаем выражение для расчета эффективного к.т.р. α псевдосплава с каркасной структурой

$$\frac{\alpha_K}{\alpha_A} = \frac{(1 - c)^2 + \frac{\alpha_B}{\alpha_A} \cdot \frac{E_B}{E_A} c^2 + 2 \frac{\alpha_0}{\alpha_A} \cdot \frac{E_0}{E_A} c (1 - c)}{(1 - c)^2 + \frac{E_B}{E_A} c^2 + 2 \frac{E_0}{E_A} c (1 - c)}. \quad (80)$$

Если производить разбиение характерного элемента, как показано на Рис. 41, а, то получим другое выражение для α_K , имеющее вид [132]

$$\frac{\alpha_K}{\alpha_A} = \frac{\alpha'}{\alpha_A} (1 - c) + \frac{\alpha''}{\alpha_A} c + \frac{\left(\frac{\alpha''}{\alpha_A} - \frac{\alpha'}{\alpha_A} \right) (1 - \frac{E''}{E'}) c (1 - c)}{(1 - c) + (E''/E') c} \cdot \frac{2\mu}{1 - \mu}, \quad (81)$$

где

$$\frac{\alpha'}{\alpha_A} = \frac{(1 - c) + \frac{\alpha_n}{\alpha_A} \cdot \frac{E_n}{E_A} c}{(1 - c)(E_n/E_A)c}; \quad \frac{\alpha''}{\alpha_A} = \frac{\alpha_B \cdot \frac{E_B}{E_A} c + \frac{\alpha_n}{\alpha_A} \cdot \frac{E_n}{E_A} (1 - c)}{(E_B/E_A)c + (E_n/E_A)(1 - c)};$$

$$\frac{\alpha_n}{\alpha_A} = \frac{(1 - c) + \frac{\alpha_B}{\alpha_A} \cdot \frac{E_B}{E_A} c}{E_n/E_A}; \quad \frac{E''}{E'} = \frac{\frac{E_B}{E_A} c + \frac{E_n}{E_A} (1 - c)}{(1 - c) + (E_n/E_A)c};$$

$$E_n/E_A = (1 - c) + (E_B/E_A)c.$$

Как показывают расчеты, значения α_K , вычисленные по формуле (80), всегда больше, чем вычисленные по формуле (81). Поэтому первые значения можно рассматривать как верхнюю, а вторые – как нижнюю оценку α_K .

Из зависимостей (80) и (81) следует, что для пористых материалов ($E_B = 0$) к.т.р. не зависит от пористости и равен к.т.р. вещества, из которого изготовлен этот материал. При объемной доле одного из компонентов, равной 1, к.т.р. КМ в соответствии с (80) и (81) становится равным к.т.р. этого компонента. При $E_A \rightarrow \infty \alpha_K \rightarrow \alpha_A$; при $E_B \rightarrow \infty \alpha_K \rightarrow \alpha_B$. Таким образом полученные соотношения справедливы для всех предельных случаев. Представляет интерес сопоставление полученных оценок с известными концентрационными зависимостями α_K с экспериментальными данными.

Для КМ со структурой двухфазной статистической смеси известна формула Кинджери [197] и Тирнера [212]

$$\alpha_K = \frac{\alpha_A k_A V_A + \alpha_B k_B V_B}{k_A V_A + k_B V_B}, \quad (82)$$

которая для случая $\mu_A = \mu_B$ приводится к соотношению (73). Если КМ моделируется совокупностью сферических включений B , каждое из которых окружено шаровым слоем матрицы (A), то в соответствии с формулой Рабкина и Козловой [99]

$$\alpha_K = \bar{\alpha} - V_A V_B \frac{(\alpha_A - \alpha_B)(k_B - k_A)}{\bar{k} + k_B (1 + \mu_A)/2 (1 - 2\mu_A)}, \quad (83)$$

где k_B , k_A – модули объемного сжатия компонентов B и A соответственно; $\bar{\alpha} = \alpha_A V_A + \alpha_B V_B$; $\bar{k} = k_A V_A + k_B V_B$; $V_A + V_B = 1$.

При $\mu_A = \mu_B \approx 0,3$ выражение (83) преобразуется к виду

$$\alpha_K = \bar{\alpha} - V_A V_B \frac{(\alpha_A - \alpha_B)(E_B - E_A)}{E_A V_A + E_B V_B + 1,6 E_B}. \quad (84)$$

На рис. 47 представлены графики зависимостей приведенного к.т.р. псевдосплавов с каркасной структурой Ti–Mg (пористый титановый каркас, пропитан-

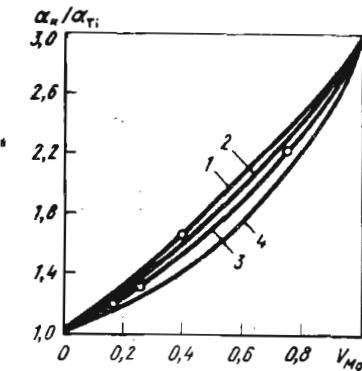


Рис. 47. Зависимость приведенного к.т.р. (α_K/α_{Ti}) псевдосплава Ti–Mg от объемной доли магниевого сплава (V_{Mg}) при $\alpha_{Mg}/\alpha_{Ti} = 3$; $E_{Mg}/E_{Ti} = 0,4$. Точки – экспериментальные значения; линии – расчет по формулам (80) (1), (84) (2), (81) (3) и (82) (4).

ный магниевым сплавом МЛ5) от объемной доли магниевого сплава МЛ5, рассчитанные по формулам (80), (81), (82) и (84). Здесь же приведены экспериментальные данные для рассмотренных псевдосплавов. Результаты экспериментов хорошо укладываются в интервал, задаваемый оценками по формулам (80) и (81), и достаточно хорошо согласуются с расчетом по формуле (84), которая для данной системы дает значения, лежащие между оценками (80) и (81). Однако для КМ со структурой взаимопроникающих каркасов использование формулы (84) не имеет достаточных физических оснований. Соотношения (82) и (83) дают значения к.т.р. псевдосплавов, существенно отличающиеся от экспериментальных, причем с увеличением объемной доли легкоплавкой составляющей это отличие увеличивается.

Полученные зависимости можно рекомендовать для оценки к.т.р. КМ с каркасной структурой по известным составам и свойствам компонентов. В первом приближении величина к.т.р. может быть принята равной средней арифметической оценок (80) и (81). Область применимости этих зависимостей ограничена областью упругого поведения компонентов при нагреве или охлаждении. При достаточно больших изменениях температуры одна из фаз может переходить в упругоупругое состояние, при этом будут изменяться ее эффективные упругие характеристики, что должно учитываться при выполнении расчетов.

Тепло- и электропроводность

Тепло- и электропроводность псевдосплавов (λ_K и ρ_K) с каркасной структурой можно рассчитать по зависимостям, аналогичным соотношениям (48) и (54), в которых вместо модулей Юнга E_A и E_B компонентов нужно подставить теплопроводности λ_A и λ_B или электропроводности ρ_A и ρ_B составляющих [30]. Разница между верхней и нижней оценками с ростом отношений λ_B/λ_A и ρ_B/ρ_A уменьшается. Например, при $\lambda_B/\lambda_A = 0,5$ эти оценки расходятся менее чем на 7 %.

4. ПСЕВДОСПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Первые сведения о псевдосплавах на основе железа появились в американских патентах 1916–1918 гг., детальное изучение их было начато в 40–50-х годах и с тех пор интерес к этим композициям не угасает [25]¹.

В настоящее время наиболее детально изучены и нашли промышленное применение псевдосплавы системы Fe–Cu. Наряду с ними разработаны композиции Fe–Pb, Fe–Ag, Fe–Mg и др.

Псевдосплавы Fe–Cu

Взаимодействие в системе Fe–Cu характеризуется образованием неограниченных растворов в расплавленном состоянии. Максимальная растворимость меди в твердом железе по данным различных авторов [18, 150, 160] составляет, % (по массе): 8–8,5 при 1367 К, 1,4–3 при

¹ Заявка 1580687 (Англия). – Опубл. 3.12.1980. Заявка 56–22928 (Япония). МР Индастриз. Инк. – Опубл. 28.05.1981. Пат. 1580686 (Англия), 1980.

1123 К, 0,9 при 1073 К и 0,3 % при 973 К, а железа в меди: при 1373 К, 2,5 при 1300 К, 1,5 при 1173 К, 0,9 при 1073 К и 0,5 при 973 К. При комнатной температуре взаимная растворимость компонентов в системе Fe—Cu незначительна. Легирование железа медью повышает температуру рекристаллизации железа и уменьшает величину получаемого после рекристаллизации зерна.

Смачивание железных подложек расплавленной медью хорошее. Краевой угол смачивания железа медью и сплавом Cu—6Mn при 1373 К и латунью при 1273 К в водороде близок к 0 [140].

Взаимодействие твердой и жидкой фаз при пропитке пористого железа чистой медью и предельно насыщенным сплавом Cu—Fe протекает по-разному.

В первом случае в результате активного диффузионного взаимодействия железа с медью происходит эрозия железного каркаса сопровождающаяся, раствориванием и разрыхлением межчастичных контактов. Во втором случае эрозия каркаса не наблюдается, поскольку пропитывающий медный сплав не способен растворять железо. Однако при этом сохраняется возможность растворения меди в железе, что также может привести к нежелательным явлениям, например, к образованию диффузионной пористости вследствие различных парциальных коэффициентов диффузии меди в железе и железе в меди. Полностью ликвидировать такую угрозу позволяет использование пористого каркаса и пропитывающего сплава из взаимнонасыщенных сплавов. Например, если пропитка производится при 1373 К, то в качестве тугоплавкой фазы следует применять сплав Fe—8Cu, а в качестве легкоплавкой — сплав Cu—4Fe. Однако следует учесть, что если пропитку производить при других температурах, то эти сплавы уже окажутся не взаимнонасыщенными. При более высокой температуре возможна эрозия каркаса, а при более низкой — на поверхности пор будет выделяться железо. Таким образом, для взаимнонасыщенных систем Fe—Cu для каждого состава существует узкий температурный интервал пропитки, при котором отсутствует опасность эрозии каркаса или осаждения железа в порах.

Обычно пропитку железа медью производят при 1373—1473 К. В промышленных условиях пропитку рекомендуется проводить в печах с двумя высокотемпературными зонами и одной зоной предварительного нагрева [93]. Выдержка в зоне предварительного нагрева ($T = 820$ К) и в первой высокотемпературной зоне ($T = 1345 \div 1355$ К) должна обеспечить полное удаление всех смазочных веществ как с каркаса, так и с пропитывающего материала и нагрев составляющих до температуры, близкой к температуре плавления меди. Выдержка во второй высокотемпературной зоне ($T = 1393 \div 1403$ К) обеспечивает полноту пропитки. Для этого необходима дегазация каркаса и пропитывающего сплава до расплавления последнего. После выхода из зоны пропитки детали поступают в зону выдержки, которая имеет

длину, не меньшую, чем длина высокотемпературной зоны. Эта зона не нагревается, но имеет хорошую теплоизоляцию. Далее следует водоохлаждаемый холодильник, длина которого должна обеспечить охлаждение до температур, позволяющих производить вручную выгрузку изделий на выходном конце. При получении псевдосплавов, не содержащих углерода, в качестве защитной атмосферы можно использовать водород, диссоциированный аммиак, экзотермический генераторный газ. Если в железном каркасе содержится углерод, то используют эндотермический газ, не приводящий к выгоранию углерода.

Важную роль в формировании свойств псевдосплавов играет равномерность распределения пор в каркасе. Объемы с пониженной пористостью обладают лучшими капиллярными свойствами и поглощают большую часть меди, а остальные объемы остаются недопропитанными, имеют остаточную пористость, что приводит к снижению прочности. Полная пропитка позволяет выровнить по объему физико-механические свойства изделий сложной конфигурации, плотность которых до пропитки в разных местах заготовки была неодинаковой.

Структуру железомедных псевдосплавов, полученных из чистых компонентов и из взаимнонасыщенных, изучали О.К. Теодорович и И.Н. Францевич [127]. Прессовки из железного порошка и из порошка сплава Fe–8Cu спекались при 1373 К в течение 8 ч до пористости 20–25 %, а затем пропитывались соответственно медью или сплавом Cu–5Fe при 1373 К в атмосфере водорода в засыпке из прокаленного оксида алюминия. Полученные образцы размером 170 × 15 × 15 мм нагревались в атмосфере водорода до 1273 К и выдерживались при этой температуре 8 ч, а затем закаливались в воде. Часть образцов

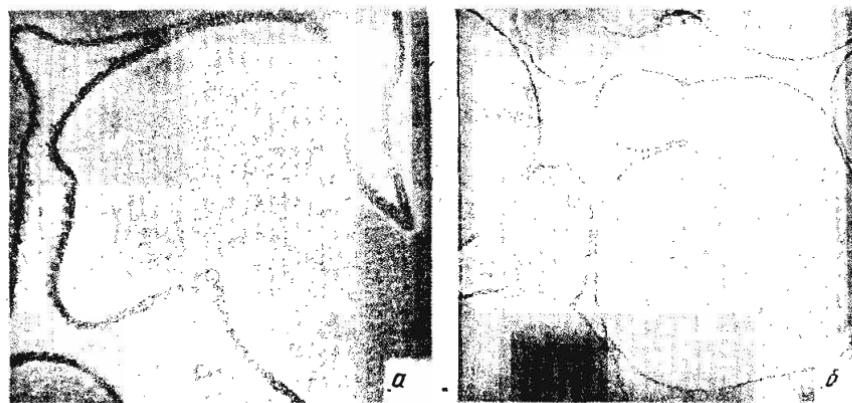


Рис. 48. Микроструктуры пропитанных псевдосплавов Fe–Cu, изготовленных из чистых Fe и Cu (a) и взаимновесных твердых растворов железа в меди и меди в железе (б)

после закалки подвергалась старению при 700 К в течение 4 ч в соляной ванне. Структуры псевдосплавов, полученных из чистых железа и меди и из взаимно насыщенных сплавов, различны (рис. 48). В образцах, полученных из чистых компонентов, в процессе пропитки медь успевает насытиться железом до предельной концентрации, а процесс насыщения железа медью за время пропитки не заканчивается — содержание меди в железном каркасе далеко от насыщения. Различие в парциальных коэффициентах диффузии Fe в Cu и Cu в Fe (меди диффундирует в железо быстрее, чем железо в меди) приводит к накоплению и коалесценции вакансий на межфазных границах и образованию микропор вблизи этих границ.

Псевдосплавы, изготовленные из взаимноравновесных фаз, обладают совершенным строением межфазных границ, состав обеих фаз после пропитки и закалки в среднем близок к равновесному. После старения равномерность в распределении компонентов в фазе на основе железа нарушается, в отдельных участках некоторых зерен железа его концентрация снижается до 10–15 %, диаметр областей, обогащенных медью, составляет 5–7 мкм. По-видимому эти области являются выделившимися в железных кристаллитах включениями, содержащими медь. Распределение компонентов в фазе на основе меди после старения остается равномерным.

Наряду с применением только двух компонентов для получения псевдосплавов Fe—Cu в качестве составляющих используют сплавы железа и меди с другими компонентами. В частности, тугоплавкий пористый каркас получают спеканием смеси порошков железа и графита, железа и марганца.

Таблица 9. Микротвердость псевдосплавов (Fe—C)—Cu
после термообработки (ТО), МПа

Вид термообработки	Стальная матрица		Медный наполнитель		
	непосредственно после ТО	через 500 ч	непосредственно после ТО	через 120 ч	через 500 ч
Отжиг 1093 К 10 мин	1950	—	820	1100	1250
Закалка 1093 К	8340	8980	980	1370	1370
Закалка 1133 К	6740	7080	970	1420	1310
Закалка 1173 К	6070	—	960	—	—
Закалка 1173 К + отпуск 873 К 1 ч	2920	—	1390	—	—

П р и м е ч а н и я: 1. Сталь углеродистая, содержание углерода 0,67 %.
2. Стальная матрица после ТО имела H_b 2600 МПа, а медный наполнитель 1330 МПа.

После пропитки при 1423 К медью, полученного из смеси порошков Fe + 0,67 С стального каркаса, сталь имела квазиэвтектоидную структуру.

После 10-мин отжига при 1093 К структура стали состояла из феррита и перлита, при этом наблюдалось снижение микротвердости с 2660 до 1950 МПа. После закалки псевдосплава сталь имела мартенситную структуру, причем с увеличением температуры закалки возрастали размеры мартенситных игл, мартенсит из бесструктурного становился мелкоигольчатым, а при закалке с 1173 К крупноигольчатым. Твердость обеих фаз псевдосплава с повышением температуры нагрева под закалку снижалась (табл. 9). Последующее старение при комнатной температуре приводило к повышению твердости обеих фаз¹.

И.Н. Францевич и Е.Б. Бойко [140] изучали структуру псевдосплавов, в которых в качестве тугоплавкой фазы использовали сплав Fe–Mn, а пропитывающими фазами служили чистая медь, сплавы Cu–6Mn и Cu–32Zn. Пористые каркасы из сплавов Fe–Mn с концентрацией марганца 5,5 и 12,1 % получали спеканием прессовок из смеси порошков железа и марганца в осущенном водороде при 1423 К в течение 10 ч. Другим вариантом получения каркасов было термодиффузионное насыщение [141]. Пористость каркасов составляла 20–22 %. Пропитку осуществляли при 1120–1230 °С методом наложения пластинок легкоплавких сплавов. Все три сплава полностью пропитывали спеченные заготовки, закупорки поверхностных пор замечено не было.

Взаимодействие трех пропитывающих металлов с поверхностью каркаса происходит по-разному. При пропитке чистой медью наблюдается существенная эрозия поверхности каркаса, причем более глубокое разъедание имеет место у образцов Fe–12,1Mn, чем у образцов Fe–5,5Mn. При пропитке латунью происходит эрозия поверхности пластин из сплава Fe–12,1Mn, причем только при длительных выдержках и высоких температурах, в псевдосплавах с каркасом из Fe–5,5Mn разъедание не обнаруживается. При использовании в качестве пропитывающей составляющей сплава Cu–6Mn видимая эрозия поверхности тугоплавкого каркаса отсутствует, что объясняется значительным ослаблением направленного диффузионного переноса марганца из железной фазы в медную в результате уменьшения разности химических потенциалов марганца в жидкой и твердой фазах при их легировании марганцем.

Кратковременная пропитка даже при значительном перегреве расплавленной составляющей не вызывает существенных изменений

¹ Зуев В.С. Исследование и разработка композиционных псевдосплавов с высоким уровнем демпфирования: Автореф. канд. дис. Киев, 1977.

в структуре псевдосплавов. Однако длительная пропитка даже при сравнительно невысоких температурах приводит к проникновению жидкой фазы между контактирующими частицами тугоплавкой фазы и их разобщению.

Состояние межфазных границ в образцах, пропитанных медью и медно-марганцевой лигатурой, отлично. У образцов, пропитанных чистой медью, они изрезаны и расплывчаты, существуют довольно глубокие переходные зоны, тогда как у образцов, пропитанных сплавом Cu—6Mn, межфазные границы тонкие и совершенные. При использовании в качестве пропитывающей фазы сплава Cu—6Mn взаимодействие жидкой фазы с железомарганцевым каркасом хотя и замедляется, однако полностью не подавляется. Повышение твердости фазы на основе железа с увеличением времени пропитки свидетельствует о таком взаимодействии, обусловленном, по-видимому, растворением меди в железомарганцевом сплаве. Об этом же говорит возрастание твердости обеих фаз псевдосплавов с увеличением времени пропитки в системах (Fe—Mn)—Cu. Повышение твердости меди при этом связано с диффузией марганца из железа в жидкую медь, поэтому интенсивнее оно происходит в псевдосплавах, в каркасе которых содержится 12,1 % Cu.

Свойства псевдосплавов Fe—Cu зависят от состава. Временное сопротивление железного каркаса с пористостью 20—40 % составляет 65—40 МПа. После пропитки медью прочность каркаса резко возрастает. По данным В.С. Зуева с уменьшением объемной доли меди в псевдосплаве от 0,42 до 0,22 временное сопротивление образцов, не прошедших дополнительной термообработки, увеличивается от 360 до 500 МПа, при этом пластичность (δ) уменьшается с 25 до 10 %.

О.К. Теодорович и И.Н. Францевич в работе [127] приводят прочностные характеристики псевдосплавов Fe—Cu, полученных из чистых компонентов и из взаимно насыщенных растворов (Fe + 8Cu и

Таблица 10. Механические свойства псевдосплавов Fe — 24 % (объемн.) Cu при различных температурах испытания [134, 127]

$T_{\text{исп}}, \text{К}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$a_H, \text{Дж/см}^2$
293	702/760	2,8/2,0	10,0/2,0	9,3/5,0
523	576/574	4,5/1,3	13,3/4,6	10,8/5,7
623	492/532	2,8/1,5	11,2/5,0	12,3/9,2
723	310/412	2,0/1,5	4,6/2,4	6,6/5,3
823	226/244	3,0/—	4,9/3,1	—
923	146/176	3,0/—	12,0/4,0	—

П р и м е ч а н и е. В числителе — свойства псевдосплавов, полученных из взаимно насыщенных растворов, а в знаменателе — из чистых железа и меди.

$\text{Cu} + 5\text{Fe}$), подвергшихся дополнительной закалке при 1273 К и старению при 700 К 4 ч. Температура пропитки составляла 1373 К (табл. 10).

Различная степень дефектности структуры в исследованных псевдосплавах оказывает слабое влияние на прочность этих композиций, однако приводит к существенному различию в их пластичности и вязкости. Материалы из взаимно равновесных фаз обладают более высокими показателями удлинения, поперечного сужения, ударной вязкости. При комнатной температуре ударная вязкость псевдосплавов с совершенным строением межфазных границ почти вдвое выше, чем с дефектным.

Наличие микропор в структуре псевдосплавов, изготовленных из чистых компонентов, приводит к тому, что они имеют более низкую усталостную прочность, чем композиции из взаимно насыщенных растворов, поскольку усталость очень чувствительна к концентратограммам напряжений.

Псевдосплавы Fe—(Cu—Zn) после пропитки при 1273 К в засыпке из размолотой оgneупорной глины или в графитовой форме имеют меньшую прочность, чем псевдосплавы Fe—Сu при одинаковом содержании легкоплавкой фазы. Ниже приведены свойства псевдосплавов Fe—(Cu—Zn) после пропитки при 1273 К:

$V_{\text{Cu-Zn}}$, % (объемн.)	20	31	39
σ_b , МПа	402	220	145
δ , %	8	8	4
ψ , %	38,0	38,3	30,0

При концентрации латуни 20 и 31 % (объемн.) псевдосплав имеет каркасное строение, медная составляющая располагается в ячейках каркаса из железной составляющей, при этом основной вклад



Рис. 49. Микроструктура псевдосплава Fe — 39 % (объемн.) (Cu—Zn)

в прочность псевдосплава вносит железный каркас. Увеличение концентрации латуни до 39 % (объемн.) приводит к тому, что при пропитке контакты Fe—Fe разъединяются латунью в результате межфазного взаимодействия, и структура псевдосплава становится матричной (рис. 49). В таком псевдосплаве главную ответственность за прочность несет латунная матрица.

Наиболее высокими показателями прочности и пластичности из железолатунных композиций обладает псевдосплав Fe — 20 % (объемн.) (Cu—Zn). Были предприняты попытки повысить его механические свойства двумя способами: 1) заменой железного каркаса на сплав Fe—8Cu, 2) введением в железный порошок графита. Эти псевдосплавы при 1073—1123 К закаливали в воду и отпускали при 623—673 К в течение 4 ч. Термообработка существенно повышала прочностные показатели псевдосплавов. В табл. 11 приведен химический состав исследованных композиций, содержащих 20 % (объемн.) латуни, а в табл. 12 — их механические свойства после пропитки и термообработки [126].

Таблица 11. Химический состав псевдосплавов Fe—(Cu—Zn), %
(по массе) [126]

Марка псевдосплава	Cu	Zn	C	Нерастворимый в HCl остаток
АЖЛ-20	14,8	6,1	0,07	0,2
АЖМЛ-20	14,7	7,0	0,07	0,15
АЖМЛ-20-3	15,2	4,7	0,15	0,15
АЖМЛ-20-5	14,9	5,8	0,2	0,2
АЖМЛ-20-10	14,0	7,3	0,93	0,1

Примечания: 1. Остальное — железо. 2. У псевдосплава АЖЛ-20 каркас из железного порошка, а у остальных — из сплава Fe—8Cu.

Таблица 12. Механические свойства псевдосплавов

Марка псевдосплава	γ , г/см ³	σ_B , МПа					$\sigma_{0,2}$, МПа
		I	II	III	I	II	
АЖЛ-20	7,79	385	500	642	259	407	—
АЖМЛ-20	8,0	515	563	740	405	—	—
АЖМЛ-20-3	8,0	512	550	673	400	470	—
АЖМЛ-20-5	7,93	500	570	678	442	430	—
АЖМЛ-20-10	7,58	643	610	890	—	—	—

Примечание. I — после пропитки, II — после закалки с 1123 К в воду,

Таблица 13. Механические свойства псевдосплавов (Fe—C)—Cu
после пропитки [93]

$V_{\text{Cu}}, \%$ (объемн.)	C, % (по массе)	$\gamma, \text{г}/\text{см}^3$	$\sigma_{\text{B}}^*, \text{МПа}$	HRB	$\psi, \%$	$\delta, \%$	$a, \text{Дж}/\text{см}^2$
<i>Пропитка чистой медью</i>							
25	0	8,10	406/511	78	4,5	6,0	5,65
25	1,00	8,07	484/615	100	4,0	2,5	1,38
15	1,00	7,93	748/848	110	2,0	1,1	0,83
<i>Пропитка сплавом Cu—5Fe—5Mn</i>							
25	0	8,02	372/478	74	13,0	8,0	6,90
	0,25	7,94	469/585	78	6,3	5,0	2,76
	0,50	7,89	512/657	87	5,2	4,0	2,07
	0,75	7,90	519/728	90	5,0	4,0	1,66
	1,00	7,96	513/735	93	4,8	4,0	1,38
15	0	7,90	490/525	82	5,5	5,0	4,42
	0,25	7,89	525/674	86	5,0	6,0	3,04
	0,50	7,87	574/728	100	5,1	4,0	1,79
	0,75	7,91	616/798	102	4,0	4,0	1,79
	1,00	7,93	749/854	110	1,0	2,0	1,38

* В числителе — при сжатии, а в знаменателе — при растяжении.

После закалки сплавов Fe—Cu образуется пересыщенный твердый раствор меди в железе; при последующем отпуске при 623–673 К происходит выделение дисперсных включений, содержащих медь, приводящее к упрочнению железного каркаса.

Использование предварительно насыщенных медью порошков железа приводит к повышению прочности псевдосплавов Fe—(Cu—Zn) по сравнению с псевдосплавами, имеющими каркас из чистого железного порошка. Это связывается с более равномерным распределением

Fe—(Cu—Zn) [125]

$\delta, \%$				$\psi, \%$			
III	I	II	III	I	II	III	
558	8,4	2,8	2,0	20,8	5,3	5,2	
620	4,7	3,2	2,0	12,6	7,5	4,2	
—	7,9	8,3	7,0	25,0	20,0	10,1	
820	9,0	7,8	8,0	32,0	24,6	12,0	
—	0,5	0,25	2,0	2,0	0,95	0,95	

III — после закалки с 1123 К в воду и отпуска при 673–693 К.

меди по объему материала и отсутствием разъединения каркаса при пропитке.

Сырье для производства железо-латунных композиций с целью экономии материалов могут служить отходы производства штамповочных, прокатных и механических цехов. В частности, можно использовать для пропитки предварительно спрессованную в брикеты латунную стружку. На псевдосплавах, тугоплавкая составляющая которых выполнена из сплава Fe-Mn (6-7Mn), после пропитки медью и термообработки (отжиг, закалка в воде с 1273 К, отпуск при 573-723 К) удается получить $\sigma_{\text{B}} = 980 \div 1000$ МПа при концентрации меди 18-20 %, однако пластичность таких композиций низкая. Нетермообработанные КМ, содержащие 3-4 % Mn, имеют $\sigma_{0,2} = 430 \div 490$ МПа, $\sigma_{\text{B}} = 540 \div 590$ МПа, $\delta = 1,5 \div 2 \%$, $a_{\text{H}} = 9,8 \div 14,7$ Дж/м².

Существенного повышения прочностных характеристик удается достичь за счет введения в железо углерода. После пропитки предварительно спеченных железоуглеродных каркасов медью или сплавом Cu-5Fe-5Mn псевдосплавы имеют механические характеристики, приведенные в табл. 13. С повышением концентрации углерода прочность увеличивается.

Таблица 14. Механические свойства псевдосплавов (Fe-1C)-(Cu-5Fe-5Mn) после термообработки [93]

Концен- трация меди в сплаве, %	γ , г/см ³	σ_{B} , МПа	HRB	ψ , %	δ , %	a_{H} , Дж/см ²	$T_{\text{зак}}^{*3}$	$T_{\text{отп}}$, К
25	7,95	294/419	71	20,5	18	15,6	—	773 *4
	7,97	661/875	106	3,3	5	1,52	1168	—
	8,01	294/408	70	44,3	25	20,6	—	773 *5 и 978
25	7,98	681/1113	108	3,7	3,2	1,38	1118	—
	7,96	655/1134	110	3,9	3,0	1,66	1118	478
	7,94	721/1071	109	4,1	3,1	2,48	1118	588
	7,97	854/973	106	4,7	4,0	3,18	1118	773
	7,95	374/510	80	10,3	10,0	11,30	—	923 *6
15	7,90	691/1309	116	1,8	1,5	0,69	1063	—
	7,93	707/1316	115	2,1	2,2	0,69	1063	478
	7,96	728/1274	112	2,5	3,0	1,38	1063	588
	7,89	805/1162	109	4,7	4,0	1,66	1063	868
	7,89	381/615	90	7,8	11,0	9,51	—	923 *6

*1 Во всех случаях на первой стадии ТО проводили нормализацию при 1253 К. *2 В числителе — при сжатии, а в знаменателе — при растяжении. *3 Закалка в воде. *4 Отпуск 4 ч. *5 Отпуск 2 ч. *6 Отпуск 18 ч.

Термообработка по режиму: отжиг при 1253 К в нейтральной атмосфере в течение 1 ч, закалка в воде или масле с 1063–1168 К и отпуск при 478–978 К 1 ч приводят к дополнительному росту прочности псевдосплавов (Fe–С)–Cu (табл. 14).

С увеличением концентрации углерода в стали температура закалки, обеспечивающая получение максимально прочных псевдосплавов, снижается. Наибольшие значения временного сопротивления и износостойчивости удалось получить на псевдосплавах, содержащих 1 % (объемн.) С в стали (0,7 % связанного) и 15 % меди, после закалки с 1063 К в воду и отпуска при 478–588 К [93].

Износстойкость псевдосплавов на стальной основе, включающих 15 % медного сплава, достаточно высока в паре с контролем из стали и из такого же псевдосплава. При концентрации меди 25 % износстойкость при трении по стали снижается. Повысить антифрикционные свойства можно путем химического вытравливания меди хромовой кислотой из поверхностного слоя глубиной 0,05–0,1 мм. В образованных порах будет задерживаться смазка, и это приведет к повышению срока службы.

Псевдосплавы Fe–Си имеют более высокую коррозионную стойкость в растворах солей и во влажной атмосфере, чем литая сталь, не говоря уже о порошковых материалах из железного порошка, в которых остаточная пористость способствует внутренней коррозии, приводя со временем к снижению механических свойств.

Особо следует остановиться на демпфирующих характеристиках псевдосплавов типа Fe–Си. У большинства металлов, получаемых традиционными способами, высокий уровень демпфирующих характеристик связан с низкими прочностными свойствами. Эффективное использование ферромагнитных материалов как демпфирующих ограничено температурой нагрева или уровнем рабочих амплитуд напряжений. Использование метода пропитки открывает широкие возможности для получения материалов, сочетающих высокие демпфирующие характеристики с достаточно высокими прочностными показателями.

Логарифмические декременты колебаний псевдосплавов на основе чистых железа и меди и равновесных сплавов (Fe–Cu)–(Cu–Fe) существенно различны [24].

Повышение степени совершенства межфазных границ в системе (Fe–Cu)–(Cu–Fe) приводит к значительному снижению внутреннего трения, в то время как микроскопическая неоднородность вызывает повышение демпфирующих характеристик. Декремент колебаний композиций из чистых компонентов составляет 1–2 % при комнатной температуре и при амплитудах напряжений 100–200 МПа.

В исследованиях, выполненных В.С. Зуевым¹, проведен детальный анализ влияния состава псевдосплавов на показатели их внутреннего трения. В псевдосплавах Fe—Cu и Fe—(Cu—Zn) с увеличением концентрации легкоплавкого компонента декремент колебаний повышается. Пропитка железа медью подавляет эффекты затухания, обусловленные магнитной природой железа. В интервале малых амплитуд напряжений затухание колебаний в пропитаном железе интенсивнее, чем в пропитанном; при $\sigma \geq 20-30$ МПа оно примерно одинаковое, а при $\sigma \geq 60$ МПа декремент колебаний в пропитанной композиции выше, чем в армко-железе даже при сопоставлении с максимальными значениями декремента в последнем.

С повышением температуры демпфирующие характеристики псевдосплавов повышаются. Горячая прокатка псевдосплава Fe—Cu приводит к появлению волокнистой структуры и снижению уровня декремента колебаний, который практически не восстанавливается при отжиге до 973 К. По-видимому, это является следствием изменения строения межфазных границ и формы частиц, образующих псевдосплавы.

В псевдосплавах (Fe—C)—Cu также наблюдается повышение декремента колебаний с ростом температуры, которое особенно интенсифицируется при температурах более 673—773 К.

Закалка псевдосплава (Fe—0,67C)—Cu от 1033 К в соленую воду снижает декремент колебаний во всем интервале напряжений по сравнению с исходным состоянием. Вероятной причиной этого эффекта может быть образование крупноигольчатого мартенсита. Интересно, что отпуск псевдосплава при 373—473 К приводит к повышению декремента колебаний, в то время как такой же отпуск обычной закаленной стали У7 снижает ее демпфирующие свойства. Это является следствием того, что в пропитанном материале более интенсивно протекает микропластическая деформация стали из-за меньшего препятствия осуществлению объемных изменений, протекающих при отпуске стали.

Применение псевдосплавов Fe—Cu связано с различными областями техники. Г. Цапф, изучая возможности использования псевдосплавов Fe—Cu в качестве конструкционных материалов, установил, что композиции, содержащие 15—25 % (объемн.) Cu, можно успешно применять для изготовления крупных деталей машин, подверженных ударным нагрузкам [10]. Неоднородность в распределении пор после пропитки устраняется, на детали можно наносить гальванические покрытия.

¹ Данные по внутреннему трению псевдосплавов на основе железа и тугоплавких металлов взяты из работы В.С. Зуева "Исследование и разработка композиционных псевдосплавов с высоким уровнем демпфирования" (Автореф. канд. дис. Киев, 1977).

Сообщается об изготовлении в США из псевдосплавов Fe—Cu компрессорных лопаток для работы при 648 К. Псевдосплавы имели временное сопротивление до 600 МПа и относительное удлинение 6 %. Технология изготовления лопаток включала прессование железного порошка с добавкой пластификатора, спекание в жестко пригнанных приспособлениях, защищающих от коробления, подпрессовку после спекания до точных размеров и пропитку медным сплавом [10].

Было изготовлено 40 млн. штук турбинных лопаток, работающих в условиях высоких нагрузок и по качеству не уступающих лопаткам из коррозионностойкой стали. Многие предприятия — поставщики ввели псевдосплавы Fe—Cu в свою постоянную номенклатуру. Например, ежегодный выпуск втулок из Fe—Cu для муфт центрифуг мощностью 3 кВт составляет 50 млн. штук [93].

Из псевдосплавов Fe—Cu изготавливают вкладыши седел клапанов, поршневые кольца, уплотнительные кольца, зубчатые колеса, кронштейны, детали роторов турбин, фильтры и др.

Перспективным методом борьбы с вибрациями является изготовление деталей буровых устройств из материалов с высокими демптирующими свойствами. В частности, существенный эффект дало изготовление переходников и колец для компоновок буровых снарядов из псевдосплавов Fe—Cu. По данным В.С. Зуева пиковые нагрузки и амплитуда колебаний были резко снижены, стоимость 1 м бурения уменьшилась на 15 %. Применение в резцовых коронках корпусов из псевдосплавов Fe—Cu при бурении скважин в перемежающихся по твердости сканированных мраморах повысило стойкость инструмента на 35 %, а производительность бурения на 25 %.

Как известно, вибрации возникают также при резании металлов, что вызывает снижение точности обработки и повышенный износ инструмента.

Изготовление державок резцов и корпусов фрез из псевдосплавов Fe—Cu взамен стали 45 позволило повысить стойкость инструмента при определенных режимах резания на 30–40 %. Продольное точение проводили на токарно-винторезном станке, а торцевое фрезерование — на вертикально-фрезерном станке. В качестве инструментальных материалов использовали твердый сплав ВК8 и быстрорежущую сталь Р18, а в качестве обрабатываемых материалов — труднообрабатываемые стали 12Х13, 12Х18Н10Т и сплав ЭИ 654. Установлено, что температура державки проходного резца, изготовленной из псевдосплава, на 25–30 % ниже температуры державки из стали 45. Сопоставление износа режущих пластин при державках из псевдосплава и стали 45 выявило существенные преимущества первых. Стойкостные испытания при фрезеровании торцевой фрезой с корпусом, изготовленным из псевдосплава и оснащенным четырехгранными режущими пластинками из ВК8 показали, что при постоянном машинном времени средний износ режущих пластинок по задней поверхности

составил 1,5 мм, а средний износ пластинок фрезы с корпусом из стали 45–2,15 мм.

Из псевдосплавов Fe–Cu изготавливают электрические контакты КМК-ЖМ30 (30 % Cu, 70 % Fe), имеющие плотность 7,8 г/см³, удельное сопротивление 0,045 мкОм · м и твердость по Бринеллю в отожженном состоянии 1200 МПа. Эти контакты имеют хорошую пластичность, термостойкость, прирабатываемость. Электроэррозионная стойкость их невелика, низкая прочность сварившихся мостиков исключает затруднения при размыкании контактов [122].

Псевдосплавы Fe–Pb

Железо со свинцом не образует твердых растворов и соединений в жидким и твердом состояниях.

Чистый свинец не смачивает железо при температурах, близких к его температуре плавления (600 К), однако с повышением температуры краевой угол смачивания уменьшается и уже при 900 К становится меньше 90°. Добавки олова в свинец способствуют улучшению смачивания и тормозят его испарение; добавки серебра до 20 % мало влияют на смачивание [35] :

Свинец					
<i>T</i> , К	600	973	1173	1273	1373
<i>θ</i> , град	133	67	50	27	10
Сплав Pb–2,5Ag					
<i>T</i> , К	593	689	853	973	1093
<i>θ</i> , град	142	119	87	73	54
Сплав Pb–10Ag					
<i>T</i> , К	633	773	873	1073	1173
<i>θ</i> , град	127	83	67	60	52
Сплав Pb–20Ag					
<i>T</i> , К	873	973	1073	1173	1273
<i>θ</i> , град	75	57	54	50	38

Пропитка пористого железа свинцом практически осуществима при $T > 1000$ К. При более низких температурах свинец не проникает в поры порошкового железа из-за сравнительно большого угла смачивания; при температурах выше 1273 К пропитка идет достаточно быстро, но при этом происходит интенсивное испарение свинца. Оптимальный интервал пропитки 1073–1173 К.

Кинетические закономерности пропитки в изотермических условиях подчиняются уравнению $l^2 = kt$, где l – длина пропитанного слоя; t – время, k – константа скорости пропитки. Температурная зависимость константы скорости пропитки имеет экспоненциальный характер, энергия активации процесса пропитки железа свинцом 170 Дж/моль [35]. Свойства псевдосплавов существенно зависят от

степени заполнения пор пропитывающим металлом, которая, в свою очередь, тесно связана с состоянием поверхностей в порах каркаса, поэтому обработка этих поверхностей различными реактивами может иметь большое значение. Например, при пропитке железного каркаса жидким сплавом Pb—50Sn без предварительной обработки степень заполнения пор составляла всего 20 %; после обработки железного порошка четыреххлористым углеродом — 32 %, этиловым спиртом — 58 %; толуолом — 82 %, а хлористым цинком, гидроокисью алюминия или техническим ксиолом — 100 % [28].

Пропитка пористых железных или стальных заготовок свинцом и его сплавами может осуществляться в вакууме [66], азоте и водороде¹.

Псевдосплавы Fe—Pb можно получать и жидкофазным спеканием [86, 208], однако при спекании в интервале 1173—1473 К происходит вытекание свинца из железных прессовок, что приводит к уменьшению содержания свинца по сравнению с исходным более чем на 50 %, увеличению пористости, ухудшению антифрикционных свойств². Метод пропитки лишен этого недостатка, однако для удовлетворительного заполнения пор свинцом исходная пористость спеченного железного каркаса должна быть более 18—20 %. Полной пропитки добиться сложно, обычно свинец заполняет с обеих сторон поверхностные объемы пористого железного каркаса примерно на 1/3 их высоты, центральная часть при этом остается пропитанной не полностью.

Свойства псевдосплавов Fe—Pb зависят от концентрации легкоплавкой составляющей. Их прочностные характеристики существенно ниже, чем у композиций Fe—Cu и Fe—(Cu—Zn). Временное сопротивление сплава Fe — 20 % (объемн.) Pb составляет 64—115 МПа, а относительное удлинение 4—8 %. В работе [66] исследовали свойства сплавов на основе железа, пропитанных сплавом свинца С05 и баббитом Б83 при 673 К в вакууме 133 Па с последующим приложением давления 10 МПа в течение 45 мин. Сравнительные характеристики полученных псевдосплавов представлены в табл. 15.

Пропитка свинцом повышает твердость, временное сопротивление и электросопротивление пористого железа, однако это повышение сравнительно невелико. Пропитка баббитом приводит к более высоким значениям HV и σ_в, но при этом повышается и электросопротивление.

Испытания на износ и дугостойкость изученных псевдосплавов в паре с медным проводом МФ-85 и сталеалюминиевым проводом

¹ Пат. 5220924 (Япония), 1974; пат. 3495957 (США), 1974.

² Заявка № 51-48828 (Япония). Кудо Комонори, Масую Гэцум. — Опубл. 5.11.1977; заявка № 52-37731 (Япония). Куничицу Сиро, Мидзуно Юкинобу. — Опубл. 11.10.1977.

Таблица 15. Сравнительная характеристика псевдосплавов на основе железа, пропитанных свинцовыми сплавом C05 и баббитом B83 [66]

Состав каркаса, % (по массе)	Пропитывающий материал	V^* , % (объемн.)	HV , МПа	σ_B , МПа	ρ , $\Omega \cdot \text{мм}^2/\text{м}$
Fe-23Cu-1Ni- 5Pb-2BN	Без про- пички	—	850	158	0,210
	C05	8,4	1150	164	0,240
	B83	7,1	1350	182	0,260
88,5Fe-5Cu- 1,2C-0,5S-5Pb	Без про- пички	—	500	102	0,352
	C05	20	650-750	178	0,340
	B83	23	1020-1090	193	0,278

* Концентрация легкоплавкой составляющей.

ИКС-80/180 показали, что пропитка легкоплавкими сплавами существенно улучшает их антифрикционные свойства и повышает дугостойкость. Пропитка сплавом C05 более эффективна, чем баббитом B83.

Повышение дугостойкости пропитанных сплавов по сравнению с непропитанными связано с ростом теплопроводности в результате заполнения пор теплопроводным металлом, что способствует улучшению теплоотвода и уменьшению нагрева пластины при воздействии электрической дуги. При использовании пропитанных контактных материалов снижается вероятность пережогов контактных проводов в гололедный период эксплуатации, так как влага не имеет возможности проникать внутрь материала, вызывать внутреннюю коррозию, образовывать лед в порах и тем самым увеличивать контактное сопротивление.

Псевдосплавы Fe-Pb обладают высоким уровнем затухания колебаний. Например, по данным В.С. Зуева железный каркас с исходной плотностью 4,5 г/см³ после пропитки свинцом при амплитуде напряжений 60 МПа имеет декремент колебаний $\delta_K = 16\%$. С повышением температуры величина δ_K возрастает. При 673 К и амплитуде напряжений 30 МПа $\delta_K = 16\%$, а при 773 К такое же значение δ_K достигается при амплитуде напряжений 10 МПа. Псевдосплавы с исходной плотностью пористой матрицы 5,5 и 6 г/см³ имеют несколько меньший декремент колебаний. Характерным для всех псевдосплавов Fe-Pb является резкое увеличение δ_K при температурах, превышающих температуру плавления свинца.

Высокие демпфирующие характеристики этих псевдосплавов обусловлены интенсивной пластической деформацией свинца и взаимодействием фаз. Композиция Fe-Pb ферромагнита, однако на амплитуд-

ных зависимостях $\delta_K = f(\sigma)$ не наблюдается максимумов, связанных с магнитострикционным эффектом, характерным для ферромагнетиков. Микропластическая деформация свинца при нагружении псевдосплава настолько велика, что связанное с ней рассеяние энергии маскирует магнитоупругий максимум, так как значительно превосходит его по величине. Для объективной характеристики демпфирующих свойств различных материалов их сопоставление следует проводить

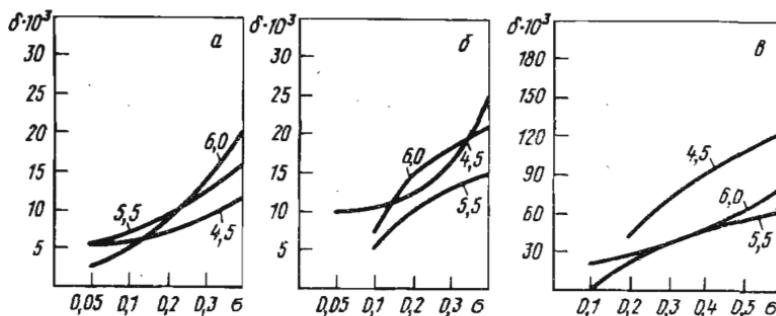


Рис. 50. Влияние гомологических напряжений на логарифмический декремент колебаний псевдосплавов Fe–Cu (а), Fe–(Cu–Zn) (б) и Fe–Pb (в). Цифры у кривых – плотность каркаса после спекания, г/см³

при одинаковых гомологических напряжениях и температурах. На рис. 50 приведены величины декрементов колебаний псевдосплавов Fe–Cu, Fe–(Cu–Zn) и Fe–Pb при гомологических напряжениях $\sigma_{\text{гом}} = \sigma/\sigma_{\text{в}}$ (данные В.С. Зуева). Из графиков видно, что наиболее высокими значениями логарифмического декремента колебаний обладают псевдосплавы Fe–Pb. Однако низкие прочностные характеристики ограничивают их применение в качестве конструкционных материалов.

Использование псевдосплавов Fe–Pb связано в основном с их достаточно высокими антифрикционными свойствами. Свинец, размягчаясь при трении, образует на поверхности разделительную пленку, препятствующую схватыванию и образованию задиров. Из псевдосплавов Fe–Pb изготавливают контактные пластины токоприемников электротранспорта, поскольку они сочетают хорошие антифрикционные свойства с высокой электропроводностью и дугостойкостью. Срок службы вставок троллейбусов, изготовленных методом порошковой металлургии и пропитанных легкоплавкими сплавами, выше, чем вставок из других материалов в 25–30 раз при эксплуатации в сухую погоду и более чем в 100 раз – в дождливую погоду. Пробег вставок составляет 8–10 тыс. км [66].

Псевдосплавы Fe-Mg

Железо с магнием не образует растворов и соединений в твердом и жидким состояниях. Пропитка пористых железных и стальных каркасов расплавленным магнием и его сплавами по данным работы [196] может быть осуществлена без приложения внешнего давления контактным методом¹. Оптимальная температура пропитки 1073–1123 К для чистого магния и 1053–1103 К – для магниевых сплавов AZ81 (Mg–8Al–1Zn–0,3Mn), AZ63 (Mg–6Al–3Zn–0,3Mn), ZnZr31 (Mg–3Zn–1Zr), ZnZr41Ce3 (Mg–4Zn–1,2Zr–3Ce). При более низких температурах оксидные пленки на поверхности расплава препятствуют нормальному прохождению пропитки, при 1073–1123 К они разрушаются под действием давления паров магния, а при более высоких температурах магний интенсивно испаряется. Пропитку следует проводить в атмосфере чистого водорода без следов воды и кислорода (для очистки водорода можно использовать магниевую стружку в качестве геттера). При этом удается получать псевдосплавы с остаточной пористостью около 1 %, которая может быть устранена последующей пластической деформацией.

Механические свойства псевдосплавов Fe–Mg после пропитки существенно выше, чем исходных пористых каркасов (табл. 16), однако их временное сопротивление ниже, чем у псевдосплавов Fe–Cu.

Значения твердости у псевдосплавов выше, чем у их составляющих, что связано с влиянием усадочных напряжений. Псевдосплавы могут быть подвергнуты холодной деформации. Максимальная степень деформации, обеспечивающая отсутствие трещин при прокатке, составляет 88–90 % для системы Fe – 25 % (объемн.) Mg и 10–20 % для систем на основе стали 12X18H9, пропитанных 39–40 % (объемн.) магния или магниевого сплава.

Коррозионную стойкость некоторых псевдосплавов характеризуют приведенные ниже данные:

Псевдосплав	Fe–Mg	12X18H9 – Mg	12X18H9M – Mg
Δm , г/($m^2 \cdot$ сут) в:			
H ₂ O* ¹	> 10	> 10	1
10 %-ном Na ₂ CO ₃ * ²	5	5	2–10
3 %-ном NaCl* ¹	1	1	1

*¹ При 298 К. *² При температуре кипения раствора.

Коррозионная стойкость псевдосплавов Fe–Mg зависит от их состава. Композиции имеют низкую коррозионную стойкость в 3 %-ном растворе NaCl, причем чем выше концентрация магния, тем ниже

¹ Пат. 297072 (Австрия), 1972.

Таблица 16. Механические свойства псевдодсплавов Fe-Mg [196]

Материал каркаса	Пропитывающий материал	V_{Mg} , % (объемн.)	γ , г/см ³	HB, МПа	σ_b , МПа	δ , %
Fe	Mg	25,3	6,22	700-750	225-240	9-13
	AZ81	40,5-41,5	5,30-5,35	700-1000	180-260	2-12
12X18H10	Mg	39,6	5,37	1100-1200	210-260	0,3-0,8
	AZ81	39-40	5,35-5,40	1300-2000	180-300	0,2-1,0
		39,1	5,46	1400-1550	280-300	0,4-0,8
		27,9	6,07	1600-1800	290-330	1,0-1,4
		24,5	6,28	1500-1700	320-340	1,1-1,5
		19,0	6,61	1400-1500	360-380	1,4-1,8
12X18H10M	Mg	38,8	5,42	1200-1400	180-230	0,6-0,8
	AZ81	38,7-39,2	5,40-5,46	1200-1900	170-270	0,3-1,2
Fe (24,6 % пор)	-	0	-	259	25-35	0,8-1,4
12X18H9 (30 % пор)	-	0	-	460-480	135-145	1-2
12X18H9 (41 % пор)	-	0	-	380-410	80-90	1-2

сопротивление коррозии. Применение в качестве тугоплавкого каркаса коррозионностойких сталей позволяет существенно повысить устойчивость псевдосплавов в агрессивных средах, в частности, в растворе NaCl и Na_2CO_3 .

Состав пропитывающего магниевого сплава практически не влияет на сопротивление коррозии. Стойкость псевдосплавов в кислых средах значительно ниже, чем в растворах солей. Композиция на основе чистых компонентов (Fe и Mg) обладает достаточно высокой стойкостью в 10 %-ном кипящем растворе соды.

Одно из возможных применений псевдосплавов Fe–Mg – расходуемые аноды для электрохимической защиты конструкционных материалов [196]. В качестве таких анодов применяют чистый магний, однако вследствие его разрушения при коррозии коэффициент использования металла не поднимается выше 30 %. Пропитанные сплавы, особенно с каркасами из коррозионностойкой стали, позволяют довести его до 80–90 %, при этом оставшиеся после растворения магния пористые каркасы вновь можно пропитывать и использовать многократно.

Другие псевдосплавы на основе железа

В.Н. Еременко и Н.Д. Лесник [35] исследовали закономерности пропитки пористого железа жидким серебром и его сплавами. Взаимная растворимость компонентов в системе Fe–Ag мала, компоненты не сплавляются вплоть до 1873 К. Краевой угол смачивания уменьшается от 23° при 1234 К до 10° при 1373 К. Достаточно хорошее смачивание позволяет производить пропитку порошкового железа серебром и его сплавами. Однако для достижения равновесного значения краевого угла смачивания необходимо довольно длительное время (30–40 мин при температуре плавления серебра и 5–10 мин при 1373 К), поэтому если требуется оценить время произвольной пропитки, следует ориентироваться не на равновесное значение θ , а на величину $\theta_{\text{нт}}$, реализуемую при кратковременном контакте серебра с железом.

Кинетика пропитки серебром железных каркасов пористостью $67 \pm 2\%$ хорошо описывается уравнением

$$(\Delta m/D^2)^2 = k\tau,$$

где Δm – увеличение массы образца в результате пропитки за время τ , D – диаметр пропитываемого образца, k – константа скорости пропитки, связанная с температурой зависимостью $k = A \exp(-Q/RT)$. Энергия активации процесса пропитки равна ~ 400 кДж/моль [35].

На практике пропитку проводят в восстановительной атмосфере при 1323–1423 К в течение 20–80 мин [211]. В качестве основы вместо железа также используют порошковую сталь, а в качестве

пропитывающего металла наряду с чистым серебром — его сплавы со свинцом, оловом, медью, цинком и другими металлами. Основное назначение этих материалов — работа в узлах трения. У псевдосплавов сталь 43 — 30 % (объемн.) ($\text{Ag}-30\text{Cu}-25\text{Zn}$) при трении без смазки в вакууме по контролю из закаленной стали 38ХМЮА коэффициент трения составляет 0,15—0,22. Если вместо стали 45 использовать сталь Р18, то коэффициент трения снижается до 0,14—0,18 при удельной нагрузке 48—52 МПа и скорости скольжения 1 м/с [135]. При работе в воздушной атмосфере со смазкой несущая способность этих псевдосплавов повышается до 50—70 МПа, а коэффициент трения уменьшается до 0,04—0,08 [63].

Кифферг, Янг и Чесч [196] предприняли попытку пропитать железный порошковый каркас алюминием и столкнулись с рядом трудностей, связанных с наличием оксидных пленок на поверхности алюминиевого расплава и активным диффузионным взаимодействием в системе Fe—Al. Образование интерметаллических соединений (в частности, FeAl_3 с температурой плавления 1433 К) приводит к закупорке пор и прекращению пропитки. Поэтому самопроизвольной пропиткой получить псевдосплав не удалось даже при погружении железного каркаса в расплавленный алюминий и использовании флюсов.

Задача была решена путем применения пропитки под давлением в автоклаве. Железный каркас нагревали до температуры пропитки (1173—1223 К), вакуумировали, быстро погружали в расплавленный алюминий и сразу прикладывали давление 10 МПа, запуская в автоклав сжатый аргон. Под действием приложенного давления жидкий металл быстро заполнял поры, после чего образец извлекали из расплава и охлаждали. При исходной пористости железного каркаса 40—45 % остаточная пористость после пропитки составляла 15—18 %. В структуре металла (в порах) имелись выделения FeAl_3 , имеющие микротвердость 7300 МПа. Твердость псевдосплава по Бринеллю составляла в среднем 3000 МПа, материал был хрупким. Подавить интенсивное взаимодействие фаз не удалось ни заменой чистого железа на сталь 12Х18Н9, ни применением вместо чистого алюминия сплава Al—50Mg. Области применения этих материалов неясны.

Пропиткой железных каркасов баббитом Б83 удалось получить псевдосплавы с достаточно высокими механическими характеристиками и долгостойкостью, позволяющими рекомендовать эти материалы для контактных пластин токоприемников и токосъемников электротранспорта (электровозов, троллейбусов и др.) [66].

5. ПСЕВДОСПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Псевдосплавы W–Cu и W–Ag

В соответствии с исследованиями авторов ряда работ [71, 150 и др.] взаимодействие вольфрама с медью отсутствует. Однако И.Н. Францевич и О.К. Теодорович [147] на основании рентгенографического исследования псевдосплавов W–Cu установили, что при комнатной температуре вольфрам может растворять до 0,019 % меди. В большинстве случаев столь малая растворимость не оказывает заметного влияния на структуру псевдосплавов.

Применение метода радиоактивных изотопов при изучении взаимодействия жидкого серебра с твердым вольфрамом показало, что при длительных выдержках серебро проникает в вольфрам, однако этот процесс не диффузионного характера, так как количество серебра линейно зависит от времени выдержки. Скорость проникновения при 1353 К постоянна и равна $7,62 \cdot 10^{-8}$ г/(см² · с), энергия активации процесса ~ 340 кДж/моль. Учитывая, что при этом происходит диспергирование вольфрама жидким серебром при отсутствии химического взаимодействия, резкое падение прочности вольфрама при длительном отжиге, а в ряде случаев и его разрушение, можно считать, что ответственным за проникновение серебра в вольфрам является процесс вытравливания границ зерен вольфрама жидким серебром. В образующиеся при этом поры проникают атомы серебра [103, 150].

Смачивание в системах W–Cu и W–Ag улучшается с повышением температуры. Краевой угол смачивания вольфрама расплавленной медью уменьшается от 50° при 1373 К до 12° при 1523 К и до 0° при 1623 К. Краевой угол смачивания расплавленным серебром вольфрамовой подложки составляет 50° при 1273 К, 28° при 1523 К и 12° при 1623 К [88].

С. Столарц [209] исследовал влияние температуры пропитки в интервале 1373–1673 К на свойства псевдосплавов W–Cu и установил, что при времени пропитки 20 мин наилучшее заполнение пор и, следовательно, наиболее высокая плотность обеспечиваются при 1473–1573 К. В этом же температурном интервале композиция имела максимальную электропроводность.

Пропитка предварительно спеченного вольфрама медью и серебром происходит гораздо лучше, чем пропитка неспеченных заготовок. В результате пропитки реализуется каркасная структура. При 1473 К время пропитки медью пористой вольфрамовой заготовки высотой 10 мм составляет $\sim 1,3$ с, а заготовки из вольфрам-никелевого сплава $\sim 1,04$ с [103].

Пропитку крупногабаритных вольфрамовых каркасов медью и серебром рекомендуется осуществлять путем подачи легкоплавкого металла сверху или снизу порциями [84]. Если пропитывать сразу

всем необходимым количеством серебра или меди, то жидким металлом может полностью покрыть внешнюю поверхность заготовки, препятствуя выходу газов из пор и ухудшая условия пропитки. При порционной подаче расплавленный металл вытесняет газ из внутренних объемов прессовки и выходит наружу на противоположном конце заготовки.

При правильно выбранной температуре пропитки заготовка впитывает в себя медь (серебро) с такой скоростью, с какой их добавляют. Например, для пропитки изделия массой 68 кг требуется время пропитки 30–60 мин, при этом чем меньше размер исходного порошка вольфрама, тем выше температура пропитки.

Скорости нагрева под пропитку и охлаждения после нее должны быть достаточно низкими, чтобы избежать растрескивания вольфрамового каркаса. По достижении требуемой температуры каркас выдерживают не менее 30 мин в водороде с точкой росы 240 К или ниже для восстановления оксидов вольфрама.

Для облегчения пропитки в пропитывающий металл вводят кремний в количестве 0,25 % или менее. Кремний способствует восстановлению оксидов, образуя стекловидный шлак, который при пропитке равномерно распределяется по заготовке.

Введение в вольфрам никеля (1–5 %) путем совместного восстановления водородом оксидов вольфрама и карбоната никеля приводит к образованию на каждом вольфрамовом зерне оболочки из твердого раствора вольфрама в никеле. Последующая пропитка вызывает перераспределение никеля между компонентами псевдосплава, связанное с его частичным растворением в меди. Взаимная растворимость никеля и меди облегчает пропитку пористой заготовки, так как при легировании никелем краевой угол смачивания вольфрама медью при 1373 К снижается с 40° до 0. Введение такого же количества никеля методом механического смешивания порошков вольфрама и никеля не приводит к положительным результатам, поскольку в тех местах, где имеются частицы никеля, скалываются легкоплавкие твердые растворы меди и никеля, а в других местах остаются незаполненные пустоты¹.

Легирование никелем по оптимальной технологии повышает коррозионную стойкость псевдосплавов в воздушной атмосфере, что заставляет отдавать предпочтение легированным псевдосплавам по сравнению с вольфрам-медными при выборе материалов для контактов высоковольтных коммутирующих аппаратов.

В СССР изготавливают вольфрам-médный псевдосплав ВНДС-1 на основе вольфрамового каркаса, легированного 0,1 % Ni. Никель

¹ Левченко Г.В. Металлокерамические контакты с повышенной отключающей способностью: Автореф. канд. дис. Киев, 1964.

активирует процесс спекания, снижая температуру спекания каркаса до 1723–1823 К. Это облегчает получение круглых тонкостенных деталей при сравнительно невысоких температурах. Добавки никеля, а также железа и хрома уменьшают термостойкость и высокотемпературную прочность вольфрамового каркаса, однако перераспределение никеля в процессе пропитки между вольфрамом и медью снижает его вредное влияние на свойства композиции.

Введение ~1 % Ni позволяет снизить температуру спекания вольфрамовых каркасов, используемых для изготовления псевдосплавов W–Cu и W–Ag для электрических контактов, до 1173–1273 К. Время спекания в зависимости от размеров заготовки составляет 30–60 мин. Никель (железо, кобальт) уменьшает скорость испарения меди из пор каркаса, что ведет к ухудшению рабочих параметров электрических контактов [103]. Наиболее характерный режим получения псевдосплавов (W–Ni)–Cu – для электрических контактов: прессование вольфрамового порошка с добавками никеля под давлением 400–600 МПа, спекание при 1223–1273 К и пропитка в водороде при 1373–1473 К.

Для получения псевдосплавов, содержащих 15–50 % Cu или Ag, целесообразно использовать метод пропитки. Для композиций, содержащих < 15 % легкоплавкой составляющей, единственным возможным методом изготовления беспористых изделий является жидкофазное спекание, а для композиций, в которых концентрация меди или серебра > 50 %, – твердофазное спекание с допрессовкой и отжигами.

На рис. 51 приведена схема получения составного контакта, внутренняя часть которого состоит из меди, а внешняя (облицовочная) – из псевдосплава. Пористую вольфрам-никелевую заготовку 2 требуемой формы, вкладывают в графитовый стакан 1. Туда же помещают медную заготовку 3. Стакан нагревают в восстановительной атмосфере, медь расплывается и пропитывает вольфрам-никелевый каркас, образуя облицовочное покрытие 4 и одновременно формируя внутреннюю медную часть 5. Поскольку графитовый стакан имеет утолщение в верхней части, а нижняя часть интенсивно охлаждается, усадочная раковина выводится в верхнюю часть медной отливки [103].

В.В. Скороход, С.М. Солонин, Л.И. Чернышев и Г.С. Хурцидзе раз-

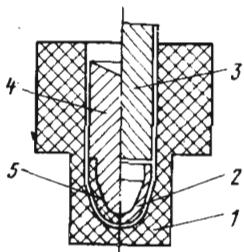


Рис. 51. Схема получения составного контакта [103]:

1 – графитовый стакан; 2 – вольфрам-никелевая заготовка; 3 – медная заготовка; 4 – медное тело контакта; 5 – облицовочное покрытие

работали технологию получения пористых псевдосплавов W–Cu для сопел плазмотронов плазменной сварки [119]. В частности, ими был использован метод частичной пропитки медью высокопористого вольфрамового каркаса, спеченного с улетающимся наполнителем (порообразователем). Образцы пористостью 68 % частично пропитывали медью при 1523 К в течение 15 мин с таким расчетом, чтобы



Рис. 52. Пористая структура проницаемого псевдосплава W – 20 % (объемн.) Cu; пористость составляет 40 %. X 150

после пропитки сохранялась пористость 26–62 %. Полученные псевдосплавы имели каркасное строение. В пористом вольфраме, спеченном с наполнителем, имеются мелкие поры (5–10 мкм), образованные частицами порошка вольфрама, и крупные поры (50–100 мкм), образованные улетающимся наполнителем (двууглекислым аммонием). При пропитке в первую очередь заполняются мелкие поры, поскольку в них действуют большие капиллярные силы, а крупные поры остаются не заполненными медью. На рис. 52 показана такая бипористая структура [118]. Белая фаза это вольфрамовый каркас, серая — медь, заполнившая мелкие поры, а черные включения — крупные поры, не заполненные медью.

Пропитку композиций W–Cu можно совмещать с жидкофазным спеканием, причем ее можно осуществлять как из внешних, так и из внутренних источников [117]. Пропитка из внешнего источника производится из медных таблеток, помещенных на пористые вольфрамовые прессовки, содержащие крупные частицы порообразователя. При нагреве порообразователь улетающийся, а медь, расплавляясь, заполняет мелкие поры. (Ее массу рассчитывают таким образом, чтобы были заполнены только мелкие поры). Поскольку усадка брикетов с бипористой структурой определяется уплотнением участков с мелкими (естественными) порами, то заполнение этих пор

меди до начала интенсивной усадки резко тормозит уплотнение материала. В результате удается получить псевдосплав с высокой пористостью.

Еще более удобен метод пропитки из внутренних источников. Смесь тонкодисперсных порошков вольфрама и грубодисперсных сферических частиц меди диаметром 150 мкм с добавками порообразователя прессуют и нагревают до 1473–1573 К. Количество меди подбирают таким образом, чтобы оно могло заполнить только требуемую часть пор прессовки. При расплавлении крупных частиц меди жидким металлом всасывается мелкими порами, а на месте частиц меди и порообразователя остаются крупные сферические поры, которые, не влияя на усадку, резко увеличивают газопроницаемость пористого материала. Таким образом происходит перераспределение меди, внутренняя пропитка мелких пор и торможение усадки.

Следует учитывать, что внутренними источниками могут быть только крупные частицы меди. Если применить мелкие частицы, соизмеримые с частицами вольфрама, перераспределение меди произойти не будет, так как капиллярные силы, удерживающие мелкодисперсную расплавленную медь на месте, велики. В результате произойдет большая объемная усадка за счет незаполненных мелких пор.

В качестве активатора спекания в вольфрам вводят небольшие добавки никеля. Хотя пористые псевдосплавы W–Cu имеют более высокую окалиностойкость, чем пористый вольфрам, ее величина не всегда достаточна для их использования в качестве сопел и межэлектродных вставок мощных сварочных, плазмохимических и металлургических плазмотронов. Для повышения сопротивления окислению проводят хромирование пористых псевдосплавов. Авторы работы [121] осуществляли хромирование при 1523 К в течение 2 ч в среде водорода в засыпке, состоящей из 50 % Cr, 49 % Al₂O₃ и 1 % NH₄Cl. Хромирование псевдосплава W–Cu идет интенсивнее, чем чистого вольфрама такой же пористости, что вызвано влиянием межфазных границ, способствующих прохождению реакции твердое тело – газ в объеме материала.

Дополнительное активирование процесса хромирования достигается введением 1 % Ni в вольфрам. Соответственно повышается и окалиностойкость псевдосплава. Хромированные псевдосплавы W–Cu дали меньший привес при окислении на воздухе при 923 К в течение 30 мин, чем нехромированные, причем первые с добавкой никеля окислялись меньше, чем без никеля. Объемные изменения, вызванные окислением, были минимальными у хромированных образцов; у образцов из хромированного вольфрама с никелем они были практически нулевыми, тогда как у нехромированного пористого псевдосплава W – 20 % (объемн.) Cu обнаружилось существенное распускание. Предел прочности при сжатии после окисления хромированных

псевдосплавов W–Cu с активирующей добавкой никеля была в 1,5 раза выше, чем пористых нехромированных псевдосплавов.

Свойства псевдосплавов W–Cu и W–Ag можно изменять в широких пределах, варьируя состав композиций. На рис. 53 представлена концентрационная зависимость механических свойств псевдосплавов

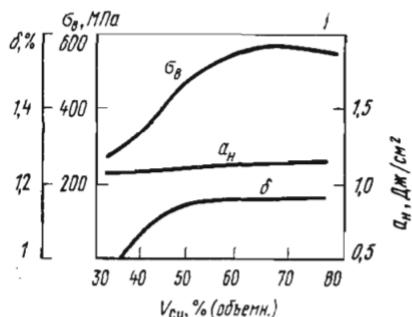


Рис. 53. Зависимость механических свойств псевдосплава W–Cu от концентрации меди (данные В.С. Зуева)

W–Cu, полученных пропиткой и имеющих каркасную структуру. Временное сопротивление псевдосплавов увеличивается от 270 до 560 МПа при повышении концентрации меди от 30 до 65 % (объемн.); при дальнейшем увеличении содержания меди до 80 % (объемн.) наблюдается незначительный его спад. Предельное относительное удлинение псевдосплавов в широком диапазоне концентраций составляет 0,9–1,1 %, ударная вязкость практически не зависит от состава и равна 1–1,2 Дж/см. Некоторые свойства псевдосплавов W–Ag приведены в табл. 17 [9].

Псевдосплавы W–Cu, содержащие до 3 % Ni, имеют более высокую прочность, чем псевдосплавы без добавок. Физико-механические свойства ряда контактных материалов из псевдосплавов с добавками никеля и без них, получаемых методом пропитки, приведены в табл. 18 [122].

Таблица 17. Свойства псевдосплавов

Псевдосплав	γ, г/см ^³	HB, МПа	α, м/(Ом · мм ^²)
W – 70 % (объемн.) Ag	12,1	500–600	47–51
W – 50 % (объемн.) Ag	13,5	900–1000	39–41
W – 40 % (объемн.) Ag	14,4	1100–1200	35–37
W – 35 % (объемн.) Ag	14,7	1200–1400	33–35
W – 25 % (объемн.) Ag	15,8	1600–1800	28–30
W – 20 % (объемн.) Ag	16,3	2000–2200	26–28
W – 15 % (объемн.) Ag	17,0	2100–2300	24–25

Т а б л и ц а 18. Состав и свойства контактов из псевдосплавов W—Cu, полученных пропиткой

Марка контакта	Страна из- готовитель	Псевдосплав, % (объемн.)	$\gamma, \text{г}/\text{см}^3$	$\rho, \text{мкОм} \cdot \text{м}$	HB , МПа	σ_b , МПа
KMK-B20	СССР	W-48Cu-2Ni	12,0	0,07	1400	510
KMK-B21		W-27Cu-3Ni	14,0	0,08	2100	600
KMK-B23		W-17Cu-3Ni	15,5	0,10	2400	680
MCB		W-28Cu-2Ag	14,3	0,048	1856	...
BM-70	Болгария	W-30Cu-3W	13,5	0,07	1600	...
CuW-80T	ФРГ	W-20Cu	14,2	0,071	1300	...
CuW-90T		W-10Cu	16,2	0,050	3300	...
Cuwodur 70		W-30Cu	14,3	0,055	250*	
Cuwodur 50		W-50Cu	12,2	0,045	200*	
Elkonite 1W3	США	W-44Cu	12,6	0,032	79**	
Elkonite 3W3		W-32Cu	14,0	0,034	92**	
Elkonite 10W3		W-25Cu	14,9	0,036	98**	

* HV. ** HRB.

Свойства электрических контактов из пропитанных псевдосплавов W—Ag приведены в табл. 19 [122].

Прочность и ударная вязкость частично пропитанных пористых псевдосплавов W—Cu существенно выше, чем чистого вольфрама с той же пористостью (рис. 54) [119]. Прочность при изгибе компози-

Т а б л и ц а 19. Состав и свойства контактов из псевдосплавов W—Ag, полученных пропиткой

Марка контакта	Страна из- готовитель	Псевдосплав, % (объемн.)	$\gamma, \text{г}/\text{см}^3$	$\rho, \text{мкОм} \cdot \text{м}$	HB (HRB), Mila
KMK-A60	СССР	W-48Ag-2Ni	13,5	0,040	1200
KMK-A61		W-27Ag-3Ni	15,5	0,045	2000
BC-50	Болгария	W-50Ag-2Ni	12,5	0,041	1100
BC-75		W-25Ag-2Ni	14,6	0,045	2000
Matthey 20S	Англия	W-27Ag	15,6	0,030	—
Matthey 35S		W-35Ag	14,8	0,030	—
Matthey 50S		W-50Ag	13,6	0,020	—
Elkonite 20S	США	W-27,5Ag	15,5	0,030	(90)
Elkonite 35S		W-35Ag	14,7	0,030	(85)
Elkonite 50S		W-49Ag	13,4	0,020	(55)
Elkonite 4050	США	W-49Ag-1C	13,4	0,020	(65)
Elkonite 2050		W-48Ag-0,25C	12,9	0,030	(85)
AgW-80	ФРГ	Ag-80C	16,5	0,040	2300
AgW-90		Ag-90C	17,6	0,047	2600

ций W–Cu, изготовленных обычной пропиткой сверху и пропиткой из внутренних источников, практически одинакова в диапазоне пористостей 35–75 % и концентраций меди 20–50 % (объемн.) [118].

Псевдосплавы W–Cu имеют лучшую тепло- и электропроводность, чем чистый вольфрам. Например, при 1273 К теплопроводность чистого вольфрама составляет 120 Вт/(м · К), а псевдосплава W – 20 % (объемн.) Cu 135 Вт/(м · К). Коэффициент термического расширения псевдосплава W–Cu в интервале 293–2273 К равен $7,5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, а вольфрама – $6,5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Испарение меди при температурах выше 2300 К приводит к уменьшению различия в свойствах чистого вольфрама и псевдосплава, однако выравнивание эксплуатационных характеристик не достигается во всем рабочем диапазоне температур. Затраты теплоты на испарение меди в псевдосплаве и наличие пограничного слоя, обогащенного парами меди, существенно понижают тепловой поток и эрозионное воздействие продуктов сгорания топлива на материал, облегчая условия эксплуатации вольфрамового каркаса [31].

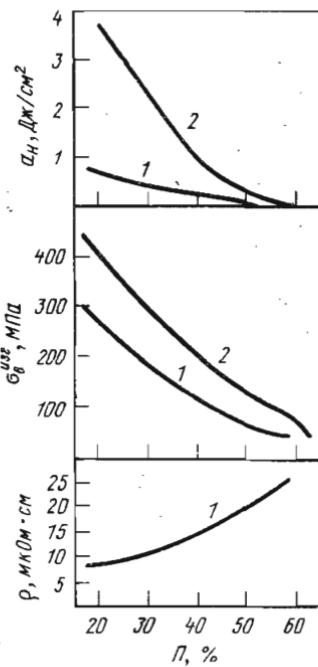


Рис. 54. Зависимость физико-механических свойств проницаемых вольфрамовых (1) и вольфраммедных (2) материалов от пористости. Исходная пористость вольфрама перед пропиткой 68 %

Легирование меди кремнием (0,5–1,0 %) приводит к незначительному снижению электрических и механических свойств псевдосплавов W–Cu, но при этом существенно увеличивает их технологичность (снижает вязкость и повышает жидкотекучесть меди). Увеличение электросопротивления, твердости и контактного сопротивления за счет введения кремния находится в допустимых пределах для ряда электроконтактных материалов, но при этом снижается брак изделий по пористости, снижается температура пропитки.

В работе [116] исследовано влияние легирования меди кремнием и цирконием на прочность и характер разрушения вольфрам-медных псевдосплавов. Добавки кремния оказывают рафинирующее воздействие, образуя силикаты с оксидами вольфрама и меди, и улучшают свойства псевдосплавов W–Cu. При этом изменяется характер разрушения композиции — вместо межкристаллитного излома появляется транскристаллитный. Если в псевдосплаве W–Cu доля межкристаллитного излома составляла 90–100 %, то в композиции W–(Cu–Si) она уменьшается до 0–50 %. Временное сопротивление псевдосплава W – 20 % (объемн.) (Cu–Si) составляло 560 МПа по сравнению с 460 МПа у псевдосплава W – 20 % (объемн.) Cu. Добавки циркония (в виде гидрида) меньше влияют на свойства псевдосплава, чем добавки кремния, что связывают с его высокой реакционной способностью и образованием оксидов.

В псевдосплавах W–Cu с ростом амплитуды напряжений и температуры логарифмический декремент колебаний медленно растет вплоть до 873 К. При 293 К величина δ_k составляет 1–2 % при амплитуде напряжений 50–150 МПа, при этом концентрация легкоплавкой пластичной фазы (меди) не является основным фактором, обуславливающим высокий уровень затухания колебаний. До 673 К разница в величинах декремента для композиций, содержащих от 25 до 40 % (объемн.) Cu невелика. Демпфирующие свойства псевдосплавов зависят не только от содержания меди, но и от формы образующихся при спекании пор, их дисперсности и плотности заполнения.

Псевдосплавы W–Cu и W–Ag применяют в ракетной технике и электротехнике. Из них изготавливают сопловые вкладыши ракетных двигателей, работающих на твердом топливе, и ряд других деталей, эксплуатируемых в условиях воздействия мощных тепловых потоков [84]. Плавление и испарение легкоплавкого металла сопровождается значительным эндотермическим эффектом, предупреждающим перегрев тугоплавкого каркаса. Пока в порах содержится жидкий металл, температура псевдосплава не может подняться выше его температуры кипения независимо от величины теплового потока, действующего на материал.

Из псевдосплавов W–Cu и W–Ni–Cu изготавливают контакты для высококольятных выключателей, работающих в неокислительной среде или масле, электроды контактных сварочных машин для сварки тугоплавких и цветных металлов, газоохлаждаемые сопла и межэлектродные вставки мощных сварочных, плазмохимических и металлургических плазмотронов. Пористые сопла для сварочных плазмотронов из вольфрам-медных псевдосплавов с пористостью 50 %, содержащих 10 % (объемн.) Cu, при рабочем токе 200 А в течение 10 мин практически не изменяют свою массу, тогда как масса пористых вольфрамовых сопел уменьшается на 2,2 %. Повышенная стойкость пористых

псевдосплавов связана с образованием на рабочих поверхностях пленки окиси меди, защищающей вольфрам [119].

Изменяя состав псевдосплава, можно регулировать коэффициент его термического разрушения. Например, псевдосплав W – 41 % (объемн.) Cu имеет к.т.р. $9 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ и пригоден для изготовления спаев со стеклом. Псевдосплавы W–Cu, как и тяжелые сплавы, можно использовать для защиты от действия рентгеновского излучения [9].

Из псевдосплавов W–Ag изготавливают электроконтакты для сварочных машин, световых выключателей, авиационного оборудования, кассовых машин, выключателей бытовых приборов, стартеров, вибраторов, преобразователей тока. В качестве электроконтактных материалов используют также псевдосплавы на основе вольфрама, в которых роль пропитывающей фазы выполняют сплавы Cu–Ti–Sn. Имеются сведения о подшипниках, спеченных из вольфрамового порошка и пропитанных серебром, золотом, оловом, сплавом Вуда. Эти подшипники предназначаются для работы в вакууме [41].

Псевдосплавы Mo–Cu и Mo–Ag

В современном материаловедении наметилась тенденция к замене вольфрама молибденом, что связано со стремлением снизить стоимость и массу изделий, изготавливаемых из псевдосплавов. Технология получения псевдосплавов Mo–Cu и Mo–Ag практически не отличается от технологии получения композиции W–Cu и W–Ag.

Расплавленные медь и серебро смачивают молибден. Краевой угол смачивания молибдена медью составляет 18° при 1373 К и $4-5^\circ$ при 1523 К [88]. Механические свойства пропитанных псевдосплавов Mo–Cu представлены на рис. 55, а свойства псевдосплавов Mo–Ag – в табл. 20.

В псевдосплавах Mo–Cu зафиксированы более высокие значения внутреннего трения, чем в W–Cu. Так, по данным В.С. Зуева при амплитуде напряжений 100 МПа и 273 К декремент колебаний псевдо-

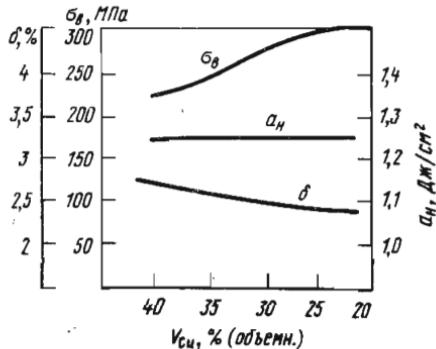


Рис. 55. Зависимость механических свойств псевдосплава Mo–Cu от концентрации меди (данные В.С. Зуева)

Таблица 20. Свойства псевдосплавов Mo—Ag [9]

V_{Ag} , % (объемн.)	γ , г/см ³	HB , МПа	q , м/(Ом · мм ²)
40	10,32	1250—1500	36—38
35	10,29	1500—1600	34—36
30	10,28	1000—1800	32—34
25	10,27	1750—1900	30—32
20	10,25	1800—2100	28—30

сплава Mo—Cu составляет 4—5 % при плотности молибденового каркаса после спекания 6,4—7,6 г/см³.

В СССР из псевдосплавов Mo — 50 % (объемн.) Cu и Mo — 20 % (объемн.) Cu методом пропитки изготавливают контакты КМК-БMo50 ($\gamma = 9,5$ г/см³, $\rho = 0,0028$ мкОм · м; $HB = 1300$ МПа) и КМК-БMo80 ($\gamma = 10,1$ г/см³; $\rho = 0,047$ мкОм · м; $HB = 2200$ МПа), а из псевдосплавов Mo — 50 % (объемн.) Ag и Mo — 20 % (объемн.) Ag — электрические сильноточные контакты марок КМК-AMo50 и КМК-AMo80.

В ФРГ производят псевдосплавы Mo—Ag марок Silmodur 65 и Silmodur 50, содержащие 65 и 50 % (объемн.) Mo соответственно, в США — Elkonite G-17 и Elkonite G-18, содержащие 60 и 50 % (объемн.) Mo, а также Gibbsloy M-14 и Gibbsloy M-16, содержащие 70 и 80 % (объемн.) соответственно. Все эти псевдосплавы изготавливают методом пропитки. Контакты из псевдосплавов Mo—Ag обладают более низким и устойчивым переходным электросопротивлением, чем контакты из псевдосплавов W—Ag, но последние более долговечны в тяжелых условиях работы. В качестве добавок, легирующих псевдосплавы Mo—Cu, используют никель и кобальт.

Для получения псевдосплавов (Mo—Ni)—Cu смешивают порошки молибдена, меди и никеля, смесь прессуют и спекают в присутствии жидкой фазы при 1523 К, а затем дополнительно пропитывают расплавом Cu—12Ni в среде водорода. Эти псевдосплавы используют для создания вакуум-плотных спаев с оксидной керамикой [62]. Псевдосплавы (Mo—Co)—Cu для сильноточных контактов получают смешиванием молибденового порошка с азотокислыми солями меди и кобальта, выпариванием смеси, совместным восстановлением оксидов кобальта и меди в две стадии при 723 К и 1123 К, прессованием под давлением 290—490 МПа, спеканием при 1273 К и пропиткой медью при 1523 К в восстановительной атмосфере [36].

Увеличение концентрации кобальта в псевдосплаве Mo—Cu повышает его твердость, электросопротивление, адгезию компонентов. Оптимальное содержание кобальта, придающее максимальную эрозионную стойкость и стабильное переходное сопротивление электрическим kontaktам, составляет 1—3 %.

Если в однофазных материалах при размыкании цепи под действием локальных разрядов происходит выброс металла из зоны разряда и образование микрократеров, то в псевдосплавах тугоплавкий каркас препятствует образованию таких выбросов, обеспечивая высокую эрозионную стойкость композиции в целом. Следует отметить определенный интерес, который представляет применение легкоплавких материалов — цинка, олова, свинца, магния и их сплавов с медью и серебром в качестве пропитывающего материала для вольфрамовых и молибденовых каркасов. Такие псевдосплавы можно успешно применять в качестве самоохлаждающихся при работе в области высоких температур и интенсивном эрозионном воздействии высокоскоростных газовых потоков, поскольку основной вклад в тепловую разгрузку рабочих поверхностей вносит теплопоглощение при переходе жидкой фазы в газообразную (т.е. испарение при кипении). Как показывают расчеты А.В. Васильева с сотр. [17], при одностороннем нагреве пластины из псевдосплава по мере перемещения фронта кипения внутрь каркаса нивелируется влияние энталпийных свойств наполнителя на температуру рабочей поверхности, определяющую работоспособность материала.

В процессе испарения цинка в псевдосплаве W—Zn температура "холодной" поверхности стенки растет значительно медленнее, чем в псевдосплаве W—Cu. Расчетные оценки высокотемпературного поведения различных систем на основе тугоплавких металлов приведены в работе [27].

Псевдосплавы W—Ga и Mo—Ga

Эти материалы отличаются от традиционных псевдосплавов тем, что легкоплавкая составляющая в процессе эксплуатации находится в жидком состоянии, поэтому их иногда называют жидкometаллическими. Температура плавления галлия составляет 303 К, а некоторых его сплавов еще ниже, поэтому даже при комнатной или чуть более высокой температуре галлий и его сплавы переходят в жидкое состояние.

А.В. Иванов, Т.С. Иванова, Л.И. Костенецкая с сотр. [42] исследовали смачиваемость вольфрама и молибдена галлием в водороде, вакууме и гелии. Для всех трех сред установлен температурный порог смачивания $T_{\text{п}}$, ниже которого смачивание отсутствует. При температурах, превышающих $T_{\text{п}}$, галлий хорошо смачивает W и Mo. Для обеих систем значения $T_{\text{п}}$ лежат в диапазоне 900–1100 К, причем $T_{\text{п}}$ возрастает в ряду водород — вакуум — аргон. Для системы W—Ga резкий переход от несмачивания к смачиванию в атмосфере водорода происходит при 900 К, в вакууме — при 950 К и в аргоне — при 1100 К. Примерно такие же значения $T_{\text{п}}$ зарегистрированы для системы Mo—Ga.

Зависимость $T_{\text{п}}$ от среды связана с различным воздействием этих сред на процесс очистки межфазных границ. Водород интенсивно восстанавливает оксиды вольфрама, молибдена и галлия при температурах выше 800 К, обеспечивая самый низкий температурный порог смачивания. В вакууме очистка поверхности галлия от оксидов происходит главным образом за счет их испарения. Оксиды вольфрама и молибдена могут восстанавливаться жидким галлием по реакции $3\text{MoO}_2(\text{т}) + 4\text{Ga}(\text{ж}) = 3\text{Mo}(\text{т}) + 2\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{т})$; $\Delta G = -193,7 \text{ кДж}$ при 973 К.

Гелий не восстанавливает оксиды галлия и тормозит их испарение по сравнению с вакуумом, поэтому порог смачивания в гелии выше, чем в вакууме.

Пропитка пористого вольфрама не вызывает затруднений при температурах, выше пороговых, при этом не обнаруживается заметных структурных изменений пористого каркаса. Пропитка молибдена жидким галлием затрудняется интенсивным взаимодействием компонентов, сопровождающимся образованием интерметаллидов Mo_3Ga . Кроме того, растекание галлия по поверхности молибденовых образцов активирует спекание поверхностных слоев каркаса на глубину до 1 мм, пористость этих слоев становится меньше 10 % (при исходной пористости каркаса 44 %). Протекание этих процессов препятствует пропитке молибдена галлием.

Псевдосплавы W–Ga можно рассматривать как перспективный материал для жидкокометаллических электрических контактов. Такие контакты находят все большее применение в различных электрических аппаратах – реостатах с малыми величинами регулируемых сопротивлений, токосъемных устройствах, различных реле и герконах, контакторах и сильноточных выключателях, предохранителях многократного действия и др. Их преимущества перед традиционными контактами – малое переходное сопротивление, отсутствие электродинамических сил Двайта, возможность надежной работы при слабых контактных нажатиях, отсутствие свариваемости и залипания, отсутствие вибраций при замыкании, долговечность.

6. ПСЕВДОСПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

В отличие от псевдосплавов на основе железа, вольфрама, молибдена, которые известны довольно давно и детально изучаются на протяжении многих лет, псевдосплавы на основе титана были получены сравнительно недавно и их возможности выяснены еще далеко не в полной мере. Интерес к ним обусловлен возможностью получения композиций малой массы с высокими показателями удельной прочности.

Известно, что магний и легкоплавкие металлы обладают хорошими

антифрикционными свойствами, поэтому псевдосплавы, содержащие их, должны иметь высокие триботехнические характеристики. По аналогии с системами W–Cu, W–Ag система Ti – легкоплавкий металл должна обладать повышенным сопротивлением воздействию высокотемпературных газовых потоков за счет эффекта самоохлаждения.

Литературные данные о псевдосплавах на титановой основе пока немногочисленны [3–5, 34, 142–146].

Псевдосплавы Ti–Mg

Взаимодействие в системе Ti–Mg характеризуется образованием весьма ограниченных твердых растворов. Взаимная растворимость титана и магния по данным различных авторов различна [150]. Представляющиеся наиболее достоверными данные К.Ф. Ауста и Л.М. Пиджеона свидетельствуют о том, что растворимость титана в магнии составляет 0,0025 % при 924 К, 0,0066 % при 973 К, 0,011 % при 1048 К и 0,015 % при 1123 К.

Г. Айзенрайх установил, что в твердом состоянии при 773 К магний может растворить до 0,045 % Ti. Растворимость магния в титане больше. Предельная концентрация магния в α - и β -Ti \sim 1,5 %. Промежуточные соединения в системе отсутствуют.

Смачивание титановой подложки жидким магнием в вакууме хорющее; при температурах выше 1000 К краевой угол близок к 0° [143]. Растекание капли по подложке происходит практически мгновенно, процесс заканчивается за 0,5–1 с.

Пропитка пористых титановых каркасов магниевыми сплавами происходит без затруднений. Куски магниевых сплавов, используемые для пропитки, обычно покрыты поверхностными слоями оксидов, которые разрушаются при температуре \sim 1023 К. В связи с этим пропитку проводят в диапазоне 1023–1123 К. Ввиду того, что титан и магний активно взаимодействуют с кислородом, пропитку рекомендуется проводить в среде осущенного инертного газа, например аргона с точкой росы 210–200 К. Как показано в работе [143], скорости пропитки каркасов из различных титановых порошков (ПТС и ПТЭМ-2) магниевыми сплавами Мл5 и ИМВ-3 практически одинаковы при одинаковой пористости каркасов. Для образцов с исходной пористостью 80 и 40 % во всех случаях пористость после пропитки равна нулю, при исходной пористости 25 % незаполненными после пропитки остаются 1–2 % пор. Временные зависимости продвижения фронта пропитки описываются известным уравнением капиллярной пропитки $(\Delta m/D^2)^2 = kt$, где Δm – увеличение массы цилиндрического образца диаметром D в результате пропитки за время t , k – константа скорости пропитки за время t .

В табл. 21 представлены константы скорости пропитки титановых каркасов различной пористости магниевыми сплавами. С увеличением

Таблица 21. Константы скорости пропитки (k) титановых каркасов магниевыми сплавами [143]

Материал каркаса	$P_{исх}$, %	$d_{пср}$, мкм	k , (г/см ²) ² /с	
			1023 К	1123 К
ПТС	40	50	0,15	0,18
ПТЭМ-2	25	20	0,03	0,04
ПТЭМ-2	40	55	0,17	0,20
ПТЭМ-2	80	130	1,50	1,54
ПТЭМ-2	80	130	2,82	2,87
ПТЭС-1	40	140	0,30	0,34

Примечание. Каркас из порошка ПТЭМ-2 пропитывали сплавом Мл5, все остальные — ИМВ-3.

пористости, при прочих равных условиях, скорость пропитки растет. Изменение температуры в диапазоне 1023–1123 К на скорость пропитки титана магнием практически не влияет, что связано с полным смачиванием и незначительным изменением вязкости пропитывающего сплава в указанном диапазоне.

Структура псевдосплавов Ti–Mg характеризуется четкими межфазными границами. Пропитанные композиции практически беспористые, магниевая фаза равномерно распределена в титановом каркасе. Размеры магниевых включений увеличиваются с ростом начальной пористости титанового каркаса и величины частиц исходного титанового порошка.

В псевдосплавах на основе порошка марки ПТС, содержащих до 30–35 % (объемн.) магниевой фазы, последняя располагается в виде

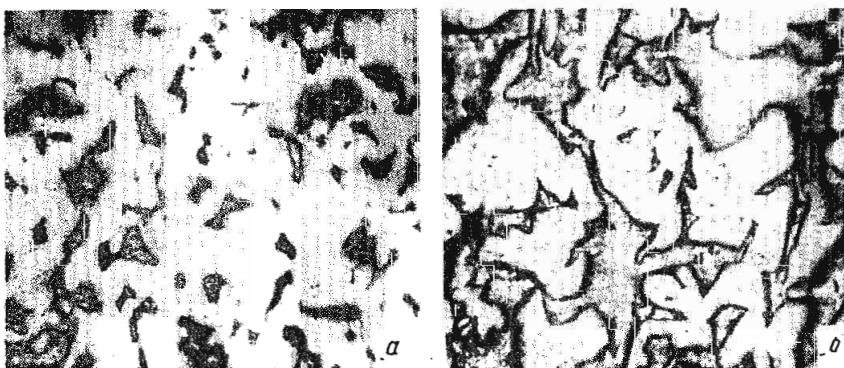


Рис. 56. Микроструктуры псевдосплавов Ti – 25 % (объемн.) Mg (а) и Ti – 45 % (объемн.) Mg (б)

изолированных включений, по форме приближающихся к равноосным (рис. 56, а). При концентрации магния более 40 % (объемн.) магниевые включения, видимые в оптическом микроскопе, большей частью соединены между собой (рис. 56, б).

Микротвердость титана в псевдосплаве определяется только маркой исходного порошка, практически не зависит от количественного соотношения компонентов и составляет в среднем 2100 МПа для композиций на основе титанового порошка марки ПТС, 1550 МПа для КМ на основе порошка ПТЭС и 1400 МПа для КМ на основе порошка ПТЭМ-2. Различие в микротвердости титана в образцах до и после пропитки находится в пределах ошибки измерений.

Микротвердость магниевой фазы составляет 550–750 МПа. Эта величина несколько превышает значение микротвердости литых сплавов, использованных для пропитки (400–500 МПа), что по-видимому, связано с напряжениями, обусловленными различием в величинах коэффициентов термического расширения компонентов, а также с взаимным растворением компонентов. С увеличением содержания магниевой составляющей микротвердость ее снижается и приближается к таковой для чистого сплава.

Фрактограммы поверхностей разрушения (рис. 57) свидетельствуют о незначительной пластической деформации, предшествующей разрушению. Характер излома кристаллический, хрупкий, материал разрушается путем ямочного отрыва преимущественно по границам зерен. Свойства титаномагниевых псевдосплавов зависят от концентрации титановой и магниевой фаз, дисперсности и качества титанового порошка.

На рис. 58 приведены концентрационные зависимости ряда пока-



Рис. 57. Фрактограмма поверхности разрушения псевдосплава Ti–Mg

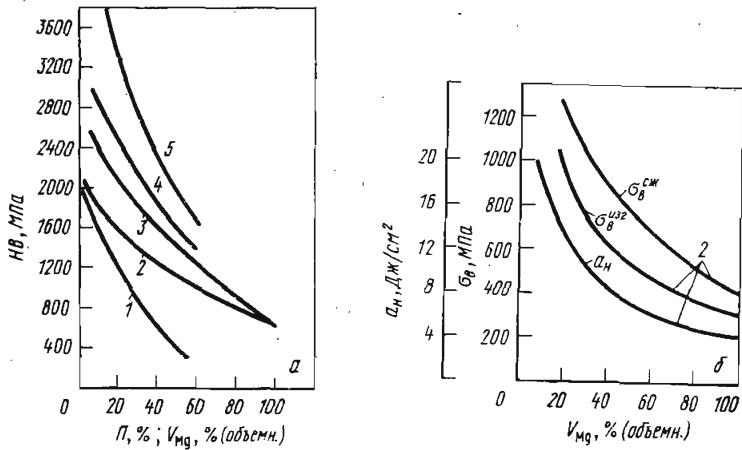


Рис. 58. Влияние объемного содержания магниевой составляющей (V_{Mg}) на твердость (а), предел прочности и ударную вязкость (б) титаномагниевых псевдосплавов:
1 – титан марки ПТС; 2 – ПТС – ИМВ-2; 3 – (Ti-6Al) – ИМВ-2; 4 – [(Ti-6Al) – 7 % (объемн.) ZrC] – ИМВ-2; 5 – [(Ti-6Al) – 18 % (объемн.) ZrC] – ИМВ-2

зателей прочности, модуля упругости и ударной вязкости псевдосплавов, включающих исходные порошки титана марок ПТС и ПТЭМ-2 и магниевые сплавы ИМВ-2.

Пропитка пористого титана магниевыми сплавами приводит к существенному повышению его абсолютной и удельной прочности. Например, временное сопротивление спеченного титана ПТС с пористостью 40 % составляет 130 МПа при удельной прочности 5,5 км, а после пропитки магниево-литиевым сплавом ИМВ-2 временное сопротивление возрастает до 380 МПа, а удельная прочность до 13 км. При одинаковой концентрации различных магниевых сплавов прочностные характеристики композиций практически одинаковы, т.е. марка сплава ощутимо не влияет на прочность КМ. Однако прочностные характеристики материалов, изготовленных из различных исходных порошков титана, заметно разнятся. Материалы из титанового порошка, полученного гидриднокальциевым методом, содержат больше примесей, чем из электролитического, и прочность псевдосплавов на их основе выше. Дополнительно повысить прочность композиций можно за счет последующей пластической деформации. Так, холодная прокатка с оптимальной степенью деформации 25–30 % увеличивает временное сопротивление псевдосплава Ti – 40 % (объемн.) ИМВ-2 с 380 до 520 МПа, а Ti – 20 % (объемн.) ИМВ-2 с 510 до 630 МПа. Псевдосплавы, содержащие 15–40 % (объемн.) магниевой фазы,

при $\gamma = 3,2 \div 4,1 \text{ г/см}^3$ имеют $\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}} = 900 \div 1300 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{в}}^{\text{изг}} = 650 \div 1000 \text{ МПа}$, $\delta_{\text{max}}^{\text{сж}} = 35 \div 45 \%$, $a_{\text{H}} = 10 \div 16 \text{ Дж/см}^3$, $E = 80 \div 105 \text{ ГПа}$, $HB = 1500 \div 3500 \text{ МПа}$.

Пластичность композиций увеличивается с повышением температуры до 12–14 % при 773 К по сравнению с 2–4 % при комнатной температуре. Скорость температурного уменьшения временного сопротивления и модуля упругости псевдосплавов с различным содержанием магниевого сплава примерно одинакова (рис. 59).

С повышением температуры увеличивается внутреннее трение псевдосплавов, которое имеет достаточно высокий уровень. Декремент колебаний изменяется для композиции Ti – 25 % (объемн.) ИМВ-2 от ~1 % при 293 К до 15 % при 823 К.

Интересные результаты получены при изучении коррозии композиций Ti–Mg [146]. Несмотря на то, что магний и особенно магниево-литиевые сплавы отличаются очень низкой коррозионной стойкостью во влажной атмосфере и морской воде, коррозионная стойкость в этих средах псевдосплавов, содержащих до 40 % (объемн.) сплава магния, соответствует 2 группе стойкости материалов при оценке по десятибалльной шкале, т.е. эти материалы относятся к весьма стойким. Величина скорости растворения в 3 %-ном растворе NaCl магниево-литиевой составляющей псевдосплава, зависит от ее концентрации в композиции. Так, за время испытаний 300 ч скорость растворения магниевой фазы в композиции Ti – 25 % (объемн.) ИМВ-3 составляла $0,03 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, в композиции Ti – 40 % (объемн.) ИМВ-3 $0,15 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, что соответственно примерно в 200 и 40 раз меньше скорости растворения чистого сплава ИМВ-3 [$5,8 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$].

Повышенная коррозионная стойкость связана с насыщением магниевого сплава титаном до предельной растворимости. Возможно также, что продукты коррозии магния, образующиеся в порах титанового каркаса в начальные моменты, способствуют закупорке этих пор и препятствуют доступу агрессивной среды к магнию.

Большой интерес представляют антифрикционные характеристики псевдосплавов Ti–Mg. Применение титана в узлах трения, для кото-

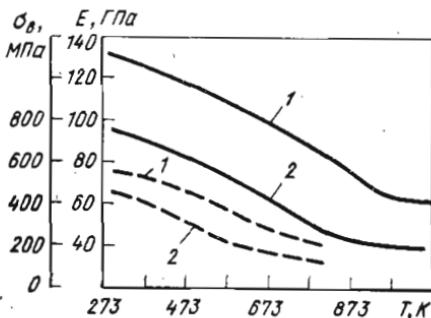


Рис. 59. Температурные зависимости модуля упругости (сплошные линии) и временного сопротивления (пунктирные линии) псевдосплавов:

1 – ПТС – 20 % (объемн.) ИМВ-2;
2 – ПТС – 30 % (объемн.) ИМВ-2

рых первостепенное значение имеет снижение массы, весьма заманчиво. Однако титан и его сплавы склонны к схватыванию и переносу и совершенно не пригодны для работы в режиме сухого трения. Структура псевдосплавов является оптимальной для формирования антифрикционных свойств. Магниевая составляющая в материале выполняет роль смазки в процессе трения, снижает коэффициент трения, препятствует схватыванию и повышает износостойкость. Дополнительно повысить износостойкость псевдосплавов можно либо за счет легирования титанового каркаса, либо за счет введения в него дисперсных включений, обладающих повышенной твердостью — карбидов, боридов, нитридов и др.

Результаты испытаний на сухое трение (контртело — сталь 45, HRC 48–50) по схеме вал — вкладыш при коэффициенте перекрытия близком к 0, показали, что материал каркаса оказывает существенное влияние на триботехнические характеристики псевдосплавов. Коэффициенты трения композиций на основе чистого титана и сплава Ti–6Al находятся на одном уровне (0,16–0,17), однако износостойкость последних существенно выше. Увеличение концентрации алюминия в титане более 7 % вызывает охрупчивание каркаса и ухудшение способности псевдосплава сопротивляться изнашиванию.

Из ряда исследованных псевдосплавов лучшими триботехническими свойствами обладают композиции, пропитанные магниево-литиевым сплавом ИМВ-3. Этот сплав обладает еще одним важным преимуществом — низкой плотностью ($1,38 \text{ г}/\text{см}^3$). Для определения оптимального содержания пропитывающего сплава в композиции в широком диапазоне нагрузок и скоростей скольжения использовали псевдосплавы на основе сплава Ti–6Al, содержащие от 7 до 40 % (объемн.) ИМВ-3 [142].

С увеличением содержания магниевой составляющей в псевдосплаве наблюдается снижение коэффициента трения f от 0,35–0,3 до 0,28–0,22; износостойкость композиции максимальна при содержа-

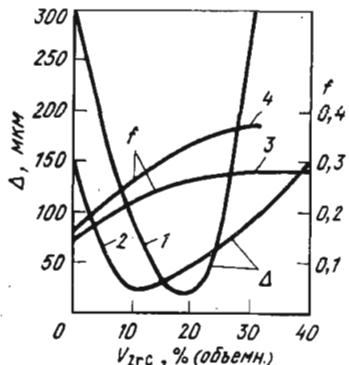


Рис. 60. Зависимость триботехнических свойств титаномагниевых псевдосплавов от объемной концентрации дисперсных включений при скорости скольжения 12 (1, 3) и 2 м/с (2, 4). Удельная нагрузка 1 МПа

нии ИМВ-3 12–18 % (объемн.). При меньшей концентрации металлп-
смазки его недостаточно для образования сплошной экранирующей
пленки на поверхности трения. Снижение износстойкости при увели-
чении содержания твердой смазки >18 % (объемн.) вызвано, в пер-
вую очередь, интенсивным разупрочнением композиции. Если по ве-
личине коэффициента сухого трения ($f = 0,14 \div 0,18$) псевдосплавы
таких составов соответствуют требованиям, предъявляемым к этому
классу материалов, то их износстойкость явно неудовлетворительна
(приведенный износ Δ превышает 200 мкм/км).

Более эффективным, чем легирование, средством повышения
износстойкости является введение в каркас на стадии смешивания
порошков твердых дисперсных включений. Эксперименты показали,
что при этом почти на порядок повышается износстойкость псевдо-
сплавов при незначительном увеличении коэффициента трения. Наи-
более эффективными добавками оказались включения карбидов
циркония и гафния.

На рис. 60 показаны зависимости фрикционных свойств исследуе-
мых материалов от содержания в них дисперсных частиц ZrC. В ин-
тервале концентраций ZrC 9–20 % (объемн.) наблюдается наиболее
высокая износстойкость композиций. Дисперсные включения по-
вышают твердость, прочность и, как следствие, сопротивление исти-
ранию. Так, твердость по Бринеллю материала (Ti–6Al) – 15 %
(объемн.) ИМВ-3 составляет 2600 МПа, а [(Ti–6Al) – 18 % (объемн.)
ZrC] – 15 % (объемн.) ИМВ-3 – 3600 МПа. При этом имеет место
некоторое возрастание работы трения (f увеличивается от 0,15–0,17
до 0,23–0,30). При содержании ZrC > 20 % (объемн.) наблюдается
снижение износстойкости композиций вследствие резкого охрупчи-
вания материала, причем коэффициент трения продолжает возрастать,
что объясняется увеличением количества твердых продуктов износа,
попадающих в зону контакта и нарушающих сплошность разделитель-
ной пленки на поверхности трения.

При более высокой скорости скольжения заметно смещение вели-
чины минимального износа псевдосплавов в сторону больших кон-
центраций упрочняющих включений: при скорости скольжения 2 м/с
оптимальное содержание ZrC составляет 9–12 % (объемн.), а при
12 м/с – 17–20 % (объемн.). Это связано с тем, что при высоких
скоростях скольжения развивается более высокая температура на по-
верхности трения и пленкообразование происходит интенсивнее.
В этих условиях менее существенно влияние охрупчивающего воздей-
ствия дисперсных частиц на износстойкость композиций.

Следует отметить, что материалы с меньшим содержанием дисперс-
ных включений [10 % (объемн.)] имеют наиболее высокую износо-
стойкость ($\Delta < 20$ мкм/км) при относительно небольших удельных
нагрузках (до 1 МПа) и скоростях скольжения (~ 2 м/с), тогда как
материал, содержащий 18 % (объемн.) ZrC, в широком диапазоне

нагрузок (0,1–6 МПа) лучше работает ($\Delta < 15$ мкм/км) при высоких скоростях скольжения (10–12 м/с). В связи с этим можно предположить, что в жестких режимах сухого трения ввиду увеличения температуры поверхности, на износостойкость титаномагниевых псевдосплавов оказывают воздействие два основных фактора. С одной стороны, имеет место разупрочнение поверхностного слоя материала, что способствует увеличению износа, а с другой — наблюдается более интенсивное пленкообразование и уменьшение вязкости магниевой смазки, что увеличивает сопротивляемость истиранию. В случае композиций с меньшим содержанием ZrC, очевидно, превалирует влияние первого фактора, и износостойкость с увеличением скорости скольжения и нагрузки уменьшается. У композиций с большим содержанием дисперсных включений поверхность разупрочняется в меньшей степени и износостойкость определяет второй фактор, в силу чего работоспособность материала при высоких скоростях скольжения увеличивается. Отсюда следует, что, варьируя концентрацию дисперсных включений, можно обеспечить наиболее выгодные условия эксплуатации разработанных композиций в различных режимах трения.

Псевдосплавы Ti–Mg применяют в узлах трения, работающих в вакууме, воде, кислых средах.

Псевдосплавы титан–легкоплавкие металлы

При 900–1000 К в α -Ti может раствориться 4,2 % Pb, 9,5 % Sn, 1 % Bi. При кристаллизации сплавов возможно образование интерметаллидов [71]. При твердофазном взаимодействии растворы и интерметаллиды не образуются.

Установлено, что за время контакта расплавленного свинца с твердым титаном в течение 2 ч при 923 К промежуточные фазы не образуются, однако наблюдается зона диффузионного взаимодействия толщиной около 1 мкм, состоящая из твердых растворов [51]. При 873 К в течение 2 ч интерметаллид Ti_3Bi образуется в системе Ti–Bi; $TiCd$ – в системе Ti–Cd и Ti_6Sn_5 – в системе Ti–Sn.

Смачивание титана легкоплавкими металлами при температурах плавления последних отсутствует из-за наличия на контактных поверхностях оксидных пленок, не удаляющихся при этих температурах. Для разрушения (или удаления) их необходим перегрев до температур, приблизительно в 1,5–2 раза превышающих температуру плавления легкоплавких металлов.

В системе Ti–Pb минимальная температура, при которой наблюдается смачивание поверхности титана расплавом свинца в атмосфере остроосущенного аргона, составляла 823 К. Равновесный краевой угол $\theta = 75^\circ$ устанавливается в этой системе к концу второй минуты контакта жидкой и твердой фаз и остается неизменным в течение

15 мин. При 923 К и выше происходит полное растекание калли свинца на титановой подложке в течение 3 мин. При 1073 К уже к концу второй минуты контакта краевой угол достигает нулевого значения.

Смачивание титана жидким оловом при 873 К наблюдается уже к концу первой минуты контакта ($\theta < 90^\circ$). По истечении трех минут контакта в системе устанавливается равновесие ($\theta = 20^\circ$). Полное растекание жидкого олова по титану происходит после минутной выдержки при 1073 К.

Для системы Ti–Bi характерно наличие смачивания при 873 К уже в начале контакта титана с расплавом висмута – при выдержке 30 с краевой угол равен 80° . С увеличением времени выдержки θ уменьшается до 22° , оставаясь постоянным в течение 15 мин.

Пропитка титановых каркасов с пористостью 22–76 % проходит при 923 К и выше. Минимальная температура, необходимая для осуществления пропитки пористого титана оловом составляет 873 К, а сплавом Вуда – 823 К. С ростом пористости и температуры скорость пропитки увеличивается. При исходной пористости каркаса 50 % константы скорости пропитки свинцом и оловом составляют соответственно 0,6 и 3 при 923 К и 3,78 и $7,94 \text{ (г/см}^2\text{)}^2/\text{с}$ при 1023 К. Значения k для случая пропитки сплавом Вуда приведены ниже:

$P_{\text{исх}}, \%$	22	33	50	67	76
$k, (\text{г/см}^2)^2/\text{с}$ при:					
823 К	0,25	1,02	2,73	5,37	10,96
923 К	0,58	2,40	6,00	12,14	25,00

Во всех указанных системах кинетика пропитки подчиняется уравнению $(\Delta m/D^2)^2 = kt$. Энергия активации процесса пропитки равна 150 кДж/моль для системы Ti–Pb, 80 кДж/моль – для Ti–Sn и 50 кДж/моль для Ti – сплав Вуда.

Процесс пропитки титанового каркаса висмутом и кадмием отличается от пропитки его свинцом, оловом и сплавом Вуда. В системе Ti–Cd, по-видимому, латентный период образования интерметаллидов больше времени пропитки высокопористого титанового каркаса, поэтому каркасы с пористостью 50 % удается пропитать. Однако пропитка малопористых каркасов протекает медленно, на поверхностях контакта успевают образоваться интерметаллиды, затрудняющие продвижение фронта жидкого кадмия и даже способствующие его оттоку, в результате самопроизвольная качественная пропитка каркасов с пористостью менее 50 % оказывается невозможной.

В системе Ti–Bi образование соединений идет со значительным увеличением линейных размеров [18]. При пропитке образцов со сравнительно низкой пористостью происходит закупорка пор образовавшимся интерметаллидом и дальнейшее свободное продвижение жидкости в глубь образца прекращается. При увеличении размера пор (пористость более 50 %) происходит полная пропитка. Однако при

криSTALLизации висмут увеличивает объем (на 3,3 %), что вызывает появление значительных напряжений, приводящих в конечном итоге к разрушению каркаса.

Таким образом, псевдосплавы Ti–Bi, получаемые пропиткой, не стабильны и не могут использоваться в качестве конструкционных материалов.

Свойства псевдосплавов Ti – легкоплавкий металл изучены еще недостаточно. Известны их некоторые триботехнические характеристики [34]. Содержание легкоплавкой составляющей, обеспечивающей наилучшее сочетание коэффициента трения и износстойкости, для всех систем практически одинаково и составляет 20–25 % (объемн.).

При малых скоростях скольжения (0,1 м/с) и сухом трении по закаленной стали 45 (HRC 42–45) псевдосплавы Ti – сплав Вуда и Ti–(Bi–Pb–Sn) имели коэффициент трения 0,1–0,13 и износ менее 20 мкм/км в диапазоне удельных нагрузок 2–16 МПа. Антифрикционные свойства двойных псевдосплавов Ti–Pb и Ti–Sn были неудовлетворительны. При скорости скольжения 10 м/с в зоне трения развиваются более высокие температуры и при давлении 4 МПа коэффициент трения псевдосплава Ti–Sn составляет лишь 0,08, однако при этом наблюдается значительный износ материала ($\Delta = 80$ мкм/км).

Система Ti – сплав Вуда сохраняет высокую износстойкость при $v = 10$ м/с и удельных нагрузках менее 3 МПа. Высокие триботехнические свойства этой системы связаны, с одной стороны, с высокой пластичностью смазочного компонента, а с другой, – с характером взаимодействия титана со смазкой в процессе изготовления композиций, обеспечивающим высокую твердость поверхностных слоев материала за счет образования диффузионных зон. Время выдержки титанового каркаса в расплаве при пропитке, обеспечивающее оптимальный уровень триботехнических свойств, составляет 60 мин. Псевдосплавы Ti – сплав Вуда можно использовать для изготовления подшипников скольжения, подвижных уплотнений и других изделий антифрикционного назначения.

7. ПСЕВДОСПЛАВЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ

По данным В.Д. Зозули [41] в вакууме краевой угол смачивания медной подложки оловом при температуре его плавления составляет 47° , эвтектическим сплавом Sn–38Pb – 27° , а сплавам Cu–34Pb–62Sn – 30° .

Эксперименты по изучению растворимости бронзы БрОФ10-1 в эвтектическом расплаве Sn–38Pb показали, что за 30 мин при 493 К в указанном расплаве растворяется 15 % бронзы, при 593 К – 26 %, при 693 К – 20 % и при 793 К – 46 %. Немонотонный характер температурной зависимости растворимости связан с образованием при

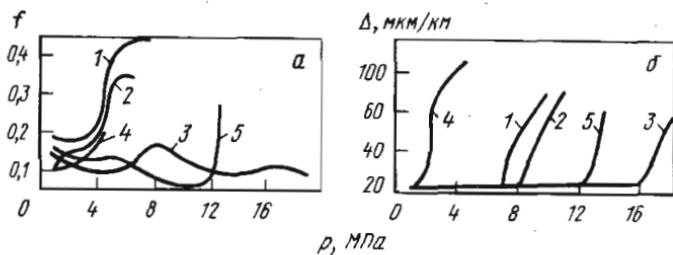


Рис. 61. Зависимость величины коэффициента трения (а) и износа (б) от удельной нагрузки и вида металлической связки:

1 – непропитанная бронза; 2 – пропитка свинцом; 3 – пропитка оловом; 4 – пропитка галлием; 5 – пропитка индием

температурах около 673 К интерметаллидов Cu_3Sn , экранирующих поверхность контакта подложки с жидким металлом. Растворимость бронзы и в сплаве Sn–34Pb–4Cu примерно в 10 раз меньше, чем в эвтектике Sn–Pb, хотя ход температурной зависимости растворимости имеет аналогичный характер. Уменьшение растворимости связывают с частичным насыщением расплава медью, вызывающим замедление диффузионных процессов.

На рис. 61 представлены зависимости коэффициентов трения и износа в вакууме бронзы БрОФ10-1, пропитанной свинцом, оловом, галлием, индием [41]. Контртелом служил азотированный титан. Пропитка свинцом улучшает антифрикционные свойства бронзы незначительно, вследствие низкой прочности сцепления компонентов, приводящей к обнажению ювелирных поверхностей при трении.

Псевдосплавы (БрОФ10-1) – In имеют низкий коэффициент трения и хорошую износостойкость при удельных нагрузках до 12 МПа, при больших нагрузках их антифрикционные свойства резко ухудшаются. Пропитка бронзы галлием вызывала снижение триботехнических характеристик по сравнению с непропитанной бронзой.

Наилучшие антифрикционные свойства в широком диапазоне нагрузок (до 200 МПа) имели псевдосплавы (БрОФ10-1) – Sn. Олово образует прочные адгезионные связи с бронзой и в процессе трения реализуется эффект самосмазываемости. При нагреве псевдосплавов при трении легкоплавкий металл выдавливается из пор, формируя смазочную пленку и предотвращая этим контакт между валом и материалом подшипника.

Дополнительного повышения антифрикционных свойств удается добиться за счет использования в качестве пропитывающего материала эвтектического сплава Sn–38Pb. Коэффициент трения этих псевдосплавов в вакууме при нагрузках 10–18 МПа составляет 0,08–0,1, при этом сохраняется высокая износостойкость. Сплав Sn–34Pb–4Cu применяли для пропитки спеченного каркаса пористостью 40 % из

сферических порошков бронзы БрОФ10-1. После пропитки при 493 К в течение 10 мин псевдосплавы имели наименее низкие коэффициенты трения (табл. 22). Повышение температуры пропитки до 593 К приводило к некоторому увеличению коэффициента трения, связанному с более интенсивным образованием интерметаллидов, обладающих абразивными свойствами, но при этом время пропитки удавалось сократить до 6 мин. При более высоких температурах пропитки коэффициент трения резко возрастал.

Таблица 22. Коэффициенты трения в вакууме псевдосплавов (БрОФ10-1) – (Sn–34Pb–4Cu) после различных режимов пропитки [41]

T, K	τ , мин	f при p , МПа								
		2	4	6	8	10	12	14	16	18
493	10	0,16	0,11	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08	0,10	0,15
593	6	0,18	0,13	0,13	0,11	0,10	0,10	0,08	0,09	0,15
693	4	0,21	0,16	0,15	0,14	0,12	0,11	0,08	0,09	0,16
793	4	0,25	0,25	0,25	0,25	0,15	0,14	0,15	0,15	0,15

Приложение. Материал контртела – азотированный титан.

Триботехнические характеристики указанного материала на воздухе ухудшаются по сравнению с вакуумом. При трении со скоростями скольжения 1–10 см/с и удельными усилиями 3,0–12 МПа коэффициент трения на воздухе составляет 0,22, а износ – $(2,8 \div 8) \times 10^{-8}$ г/см². В углекислом газе при тех же условиях коэффициент трения и износ уменьшаются до 0,13–0,16 и $(1 \div 4) \cdot 10^{-8}$ г/см² соответственно. В вакууме $7 \cdot 10^{-4}$ Па при комнатной температуре $f = 0,15 \div 0,2$; $\Delta = 8 \cdot 10^{-8}$ г/см², а при 173 К $f = 0,17 \div 0,23$; $\Delta = 9 \cdot 10^{-7}$.

Повышенные антифрикционные свойства псевдосплава в вакууме объясняются отсутствием окисления легкоплавкой составляющей в зоне трения, приводящего к образованию абразивных оксидов, способствующих увеличению работы трения [41].

8. ПСЕВДОСПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Известны работы по пропитке пористого никеля свинцом [35]. Растворимость никеля в жидким свинце составляет 0,2 % при температуре плавления свинца (600 К) и 7 % при 1613 К. В процессе пропитки при 973 К свинец успевает растворить никель до предельного насыщения, в связи с чем скорость пропитки никеля чистым свинцом и насыщенным сплавом Ni–Pb практически одинакова. Краевой угол смачивания никеля свинцом равен 52° при 673 К и 50° при 800 К.

Энергия активации процесса пропитки при 673–823 К составляет около 65 кДж/моль, а в диапазоне 973–1073 К уменьшается до 2,3 кДж/моль.

По-видимому, при низких температурах процесс пропитки контролируется скоростью растекания свинца по поверхности никеля, а при высоких – растекание осуществляется быстро и наиболее медленным процессом становится перемещение жидкости в порах пропитываемого каркаса. При этом энергия активации еще существенно больше энергии активации вязкого течения свинца. По мнению В.Н. Еременко и Н.Д. Лесник это связано с шероховатостью поверхности капилляров и их сложной конфигурацией, затрудняющими перемещение жидкости в порах.

Для электрических контактов средней мощности применяют псевдосплавы Ni–Ag, которые наряду с методами прессования-спекания и обработки давлением можно получать пропиткой серебром пористых никелевых каркасов (при 1273 К в системе Ni–Ag $\theta = 0$ [149]). Эти псевдосплавы обладают стабильным переходным электросопротивлением, устойчивы к электрическому износу, хорошо обрабатываются резанием, прокатываются, куются, протягиваются в проволоку. Их можно применять в качестве разрывных контактов в различных автоматах, контакторах, магнитных пускателях, реле тяжелого режима и др.

И.М. Федорченко, Л.В. Заболотный и сотр. [137] разработали материалы с матричной структурой, полученные пропиткой свободно насыпанных сферических частиц релита сплавом ПСр 40 и сферических частиц стеллита свинцово-оловянной бронзой. Повышенные триботехнические свойства материалов такого типа обеспечиваются за счет использования сферических частиц достаточно большого диаметра (0,65–0,9 мм). Экспериментально установлено, что интенсивность изнашивания подшипников скольжения псевдосплавов релит – ПСр 40 по контртелу из релита в глинистом растворе уменьшается с 10 мкм/км при размере частиц релита ~0,2 мм до 3 мкм/км при 0,65–0,9 мм. Увеличение среднего диаметра частиц до 1,6 мм повышает интенсивность износа до 5 мкм/км при удельных нагрузках 5–50 МПа. Применение псевдосплавов в опорных подшипниках скольжения шарошечных буровых долот вместо роликовых подшипников повысило проходку на долото в 2,3 раза, а механическую скорость бурения и стойкость в 1,5 раза [136].

Г л а в а 5. КЕРМЕТЫ И УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ

Метод пропитки позволяет изготавливать композиции из различных веществ, сочетаая в одном материале металлы с керамикой, полимерами, графитом и другими материалами и варьируя в широких пределах эксплуатационные характеристики изделий. Ограниченный объем данной книги не позволяет рассмотреть все существующие системы металлы – неметаллы, поэтому ниже будут кратко рассмотрены лишь некоторые керметы и композиции на основе углеродных материалов, получаемых пропиткой.

1. КЕРМЕТЫ

Керметы (керамико-металлические материалы) – материалы, представляющие собой композиции одной или нескольких керамических фаз с металлами [161]. Керамическую фазу в керментах обычно составляют порошки оксидов, карбидов, нитридов и других тугоплавких соединений. Следует оговорить, что формально определение керметов включает дисперсноупрочненные сплавы, однако последние относят не к ним, а к металлам, поскольку концентрация тугоплавких керамических включений в этих сплавах мала [не более 10–15 % (объем.)] и основа материала – металлическая. Считается, что объемная доля керамики в керментах может изменяться от 0,15 до 0,85 [56]. Керметы классифицируют по природе керамической составляющей (оксидные, карбидные, нитридные, боридные) и по применению (жаропрочные, износостойкие, высокогнеупорные, коррозионностойкие, для ядерных реакторов, электротехнического назначения).

Микроструктура керметов может представлять собой керамическую матрицу, внутри которой расположены металлические включения; металлическую матрицу с изолированными между собой керамическими частицами; два равноправных каркаса из металла и керамики и статистическую смесь керамических и металлических частиц. Выбор той или иной структуры диктуется назначением материала и технологией его получения.

Керметы изготавливают методами порошковой металлургии – прессованием и твердофазным спеканием, жидкофазным спеканием, пропиткой, экструзией, горячим прессованием, прокаткой и др. Выбор метода диктуется условиями эксплуатации, размерами и формой изделий, масштабом производства и свойствами исходных компонентов. Например, получение кермета прессованием и спеканием керамических и металлических порошков экономично и производительно. Однако для изделий с малой пористостью неизбежно длительное контактирование исходных компонентов при высоких температурах, которое может привести к нежелательным последствиям, например,

к появлению новых фаз на границах раздела, снижающих свойства керметов.

Горячее прессование — процесс малопроизводительный, имеющий серьезные ограничения по размерам и форме изделий. Экструзию и прокатку используют для изготовления полуфабрикатов в виде прутков, труб, листов и т.п., но они не пригодны для получения изделий сложной формы. Самый распространенный метод изготовления керметов — жидкофазное спекание. Этим методом получают наиболее широко применяемые в промышленности типы керметов — твердые сплавы на основе карбидов вольфрама, титана, хрома и др.

Попытки изготовления керметов методом пропитки предпринимают давно, однако используют его реже, чем жидкофазное спекание. Связано это с тем, что в большинстве случаев стремятся получить структуру кермета, при которой каждая частица карбида окружена слоем металла, чтобы обеспечить повышенные показатели ударной вязкости и трещиностойкости, а такую структуру легче получить жидкофазным спеканием, чем пропиткой. Тем не менее в ряде случаев целесообразно использовать метод пропитки, который позволяет получать изделия сложной формы с практически нулевой пористостью, регулировать время контактирования тугоплавкого соединения с жидким металлом (сплавом) и пригоден для выпуска деталей больших серий.

Работоспособность кермета контролируется как свойствами его составляющих и их относительной концентрацией, так и прочностью их связи, а также структурой тугоплавкого каркаса, формирующегося на стадии предварительного спекания под пропитку. На этой стадии необходимо обеспечить требуемую пористость, определенный размер пор и зерен, а также прочность самого каркаса.

Одним из наиболее важных моментов в регулировании свойств керметов является управление межфазным взаимодействием. Оптимальным в смысле обеспечения прочности является термодинамически равновесная адгезия между фазами [89].

Теоретические оценки и накопленный экспериментальный опыт по межфазному взаимодействию позволяют установить правила выбора металлических матриц для керметов [58]. В КМ, содержащих оксиды, металлическая составляющая должна иметь меньшее сродство к кислороду, чем металлы оксида, или образовывать оксиды, изоморфные основной оксидной составляющей КМ (например, оксид алюминия — хром). В КМ на основе карбидов рекомендуется в качестве металлической фазы применять металлы, которые не образуют карбидов. Металлическая связка нитридных керметов не должна образовывать стойких нитридов, а силицидных — не должна взаимодействовать с кремнием, поскольку последний в силицидах имеет практически такую же активность, как в свободном состоянии.

Прочность связи на межфазной границе можно регулировать в широких пределах при получении керметов за счет введения в расплавленный металл адгезионно-активных добавок.

КМ типа металл — тугоплавкое соединение используют в качестве фрикционных, антифрикционных, конструкционных, огнеупорных, износостойких, эрозионностойких и абразивных материалов. Ниже рассмотрены некоторые керметы, получаемые пропиткой карбидных каркасов металлическими расплавами и кремнием.

Керметы на основе карбида вольфрама

Первые патенты на изготовление керметов WC—Co методом пропитки были получены в начале двадцатых годов. В работах Киффера с сотр. сопоставлены структуры материалов, получаемых пропиткой карбида вольфрама чистым кобальтом и сплавами кобальта с карбидом вольфрама (или смесью порошков кобальта и карбида) [60].

При нагреве прессовки из карбида вольфрама, на которую сверху положен чистый кобальт (рис. 62, а), происходит частичное спекание карбидных частиц. При температурах 1550 К образуется эвтектика и в местах контакта прессовки с кобальтом появляется жидккая фаза, пропитывающая карбидный каркас (рис. 62, б). При более низких температурах растворение карбида в кобальте пренебрежимо мало. Десятиминутная выдержка при 1720 К приводит к полному расплавлению кобальта и пропитке каркаса, однако при этом верх изделия плотнее и богаче связующим металлом, чем его нижняя часть. Для выравнивания состава по всему объему требуется выдержка 2–4 ч при той же температуре (рис. 62, в). На поверхности каркаса в про-

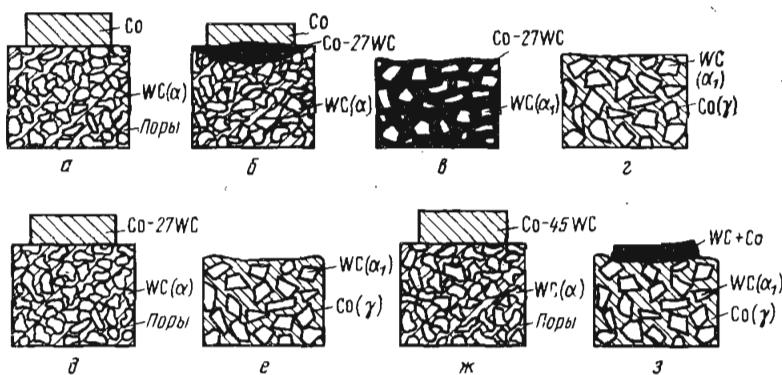


Рис. 62. Схема пропитки карбида вольфрама чистым кобальтом (а–г) и сплавами кобальта с карбидом вольфрама эвтектического (д, е) и заэвтектического состава (ж, з) [60]:

а, д, ж – 293–1553 К; б – ~1553 К; в – 1673–1753 К; г, е, з – 293 К

цессе пропитки образуются раковины глубиной 1–3 мм в результате растворения карбида вольфрама в кобальте. При охлаждении до комнатной температуры происходит выделение карбида вольфрама из раствора и рост его частиц (рис. 62, г). Структура твердого сплава состоит из частиц карбида (α_1), окружённых матрицей из кобальтовой фазы (γ). В процессе высокотемпературной выдержки происходит растворение первоначальных карбидных мостикиов и усадка материала.

При пропитке пористого карбидного каркаса сплавом эвтектического состава (Co–27WC) раковины на поверхности образца не образуются (рис. 62, д, е), наблюдается только незначительная шероховатость поверхности. Если же для пропитки используют сплав с избытком карбида (рис. 62, ж, з), то на пропитываемом изделии остается легко удаляемый слой из карбида вольфрама и кобальта. Таким образом, предварительное насыщение металла элементами, из которых состоит тугоплавкое соединение, позволяет устраниить появление раковин.

Пропиткой спрессованного карбида вольфрама медью, медноникелевым сплавом Cu–10Ni, марганцевым мельхиором МНМц60 – 20–20 и медносеребряным сплавом получали керметы, предназначенные для работы в торцевых уплотнениях насосов, перекачивающих кислоты и щёлочи. Наилучшую износостойкость в этих средах показали керметы с серебряноникелевым сплавом – в два раза большую, чем с мельхиором, в три раза большую, чем с медноникелевым сплавом и в 4,5 раза большую, чем с чистой медью. Последние два кермета могут применяться в торцевых уплотнениях, работающих в слабоагрессивных средах [91].

Керметы на основе карбида титана

Карбид титана обладает высокой окалиностойкостью, низкой плотностью, хорошо смачивается переходными металлами, менее дефицитен, чем карбид вольфрама, широко используемый при изготовлении традиционных твердых сплавов. Известны керметы на основе карбида титана, пропитанного углеродистыми, легированными, инструментальными и коррозионностойкими сталями, жаропрочными никелевыми сплавами, стеллитами. Составы некоторых из них приведены в табл. 23.

Пропитывающие сплавы, указанные в табл. 23, смачивают карбид титана, а многие компоненты, входящие в их состав, активно взаимодействуют с ним при повышенных температурах. Так, хром, являясь сильным карбидообразующим элементом, образует карбид хрома, из которого формируются мостики между зернами карбида титана, снижающие пластичность и вязкость кермета. Аналогичное влияние оказывает алюминий, который в процессе пропитки образует с нике-

Таблица 23. Составы керметов на основе карбида титана, полученных методом пропитки [56]

Пропитывающий сплав	Объемная доля TiC, %	Состав кермета, % (по массе)
Углеродистая сталь	50	Fe 65; TiC 35
	65	TiC 50; Fe 50
Низколегированная сталь	50	Fe 62; TiC 3,5; Mo 1,4; Cr 0,8; Ni 0,8
	65	TiC 50; Fe 48; Mo 1; Cr 0,5; Ni 0,5
Инструментальная сталь	65	TiC 50; Fe 46; W 3; Cr 1
	65	TiC 50; Fe 39; W 9; Cr 2; V 1
Быстрорежущая сталь	65	TiC 50; Fe 44; Cr 6
	65	TiC 50; Fe 38; Cr 12
Коррозионностойкая сталь	65	TiC 50; Fe 37; Cr 9; Ni 4
	65	TiC 47; Ni 42; Fe 3; Cr 7,5; Al 0,5
Инконель X	60	TiC 53; Ni 35; Fe 2,5; Cr 7; Al 2,5
	66	TiC 50; Ni 27; Fe 3; Cr 9; W 2; Mo 9
Хастелой-C	63	TiC 50; Ni 45; Al 2
Дураникель	66	TiC 50; Co 33; Cr 13; Ni 2; Mo 3
Стеллит 21	63	TiC 50; Co 30; Cr 12; Ni 5; W 3
Стеллит 31	63	TiC 55; Co 27; Cr 15; W 3
Стеллит 6	69	

лем хрупкие алюминиды, располагающиеся в виде перемычек между зернами карбида и охрупчивающие кермет.

За счет подбора оптимальных температуры и времени пропитки удается получить структуру с включениями карбида титана в металлической матрице. Пластичность и ударная вязкость керметов с такой структурой увеличиваются с повышением концентрации металлической фазы. При этом в материалах, содержащих жаропрочные сплавы в интервале 1250–1360 К возрастает жаростойкость, но снижается жаропрочность.

При повышенных температурах длительная прочность керметов, пропитанных кобальтовыми сплавами, выше, чем пропитанных никелевыми. Так, при 1255 К предел длительной прочности за 100 ч керметов TiC – Стеллит 31 составляет 140 МПа, TiC – Стеллит 21 – 125 МПа и TiC – Инконель X – 85 МПа. При 1366 К предел длительной прочности за 100 ч кермета TiC – Стеллит 31 составляет 56 МПа. Для сравнения укажем, что жаропрочный сплав Х-40, из которого изготавливают лопатки газовых турбин, имел $\sigma_{100}^{1255\text{ K}} \approx 70$ МПа, а его время до разрушения при 1366 К и напряжении 56 МПа составляло 3 ч.

Жаропрочные керметы имеют достаточно высокую пластичность до момента разрушения при длительных испытаниях (5–10 % при 1366 К). Однако несмотря на более высокую, чем у металлических сплавов, жаропрочность применение керметов в качестве материалов для лопаток турбин (даже сопловых) сдерживается их низкой ударной вязкостью (единицы Дж/см² в диапазоне 273–1366 К по

сравнению с десятками Дж/см² у жаропрочного сплава Х-40). За счет повышения дисперсности карбидной фазы ударную вязкость можно увеличить, однако к радикальному решению проблемы это не приводит.

Существенное повышение ударной вязкости было получено на керметах переменного состава, имеющих на поверхности обогащенные пропитывающим металлом слои, причем чем больше толщина последних, тем выше вязкость. Так, если керметы без поверхностных слоев имели ударную вязкость ~3 Дж/см², то при толщине слоя 0,3 мм она составляла 10 Дж/см², а при 0,75–1,25 мм – 15 Дж/см² [56]. При разработке лопаток газовых турбин это обстоятельство было учтено, что привело к созданию лопаток из керметов переменного состава, для получения которых наиболее удобным оказался метод пропитки.

Схема установки для получения керметов переменного состава приведена на рис. 6 [56]. Пропитка пористого карбидного каркаса 6 осуществляется в тонкостенной пористой огнеупорной оболочке 2, помещенной в графитовую форму 7. Заготовка из металла 3 помещается над графитовой задвижкой 4, которая после прогрева и расплавления металла отводится и позволяет жидкой фазе пропитать карбидный каркас. Регулирование состава по длине и сечению детали производится за счет различия в усадках каркаса и огнеупорной оболочки и образования заданного зазора между ними, который заполняется слоем пропитывающего сплава. В этом слое диспергируются включения карбида титана, причем их концентрация здесь намного меньше, чем в центральной части лопатки. Повышенное количество металлической фазы вводится в замок, поверхностные слои передней

Таблица 24. Твердость твердых сплавов TiC–Mo₂C, пропитанных хромоникелевой связкой [60]

каркаса	связки	Состав % (по массе)	Режим пропитки		HRA
			кермета		
TiC–3Mo ₂ C	Ni–20Cr	TiC–22,5Ni–5,7Cr– 2,1Mo ₂ C	1770 K, 3 мин	84,5–85	
TiC–5Mo ₂ C	Ni–17,3Cr– 10TiC	Не определен	1820 K, 3 мин	85	
TiC–10Mo ₂ C	Ni–20Cr	TiC–22,9Ni–5,5Cr– 7,1Mo ₂ C	1673 K, 15 мин	85–86	
TiC–30Mo ₂ C	Ni–20Cr	TiC–22,6Ni–5,6Cr– 21,4Mo ₂ C	1673 K, 15 мин	86–87	
TiC–50Mo ₂ C	Ni–20Cr	TiC–22,3Ni–5,7Cr– 35,8Mo ₂ C	1673 K, 15 мин	86–87	

и задней кромок и боковой части пера, а сердцевина содержит повышенную концентрацию карбидной фазы.

Таким образом, керметная лопатка имеет переменный состав, изменяющийся от обогащенного карбидом титана в середине до почти чистого металла на поверхности. Это позволяет придать внешним слоям повышенную окалиностойкость, трещиностойкость, ударную вязкость, хорошую обрабатываемость, а внутренним — повышенную прочность, а также решить проблему соединения замка лопатки с диском турбины.

Твердые сплавы на основе карбида титана с добавками карбида молибдена получали пропиткой спеченных каркасов сплавами Ni—Cr, Co—Cr и др. Для устранения эрозии поверхности в пропитывающий сплав добавляли карбид титана. Сведения о составах, режимах пропитки и свойствах этих керметов приведены в табл. 24. Эти композиции можно использовать для чистовой обработки стали резанием.

К. Гетцель и Л. Школьник [21] исследовали керметы, полученные пропиткой каркасов из карбида титана быстрорежущей сталью. Быстрорежущая сталь сама по себе — хороший инструментальный материал, обладает большей пластичностью и вязкостью, чем карбиды, и может быть использована как пропитывающий компонент при изготовлении материалов для режущего инструмента.

Технология получения керметов состояла в прессовании порошков карбида титана под давлением 550 МПа, спекании полученных прессовок в вакууме при 1673 К в течение 1 ч (пористость после спекания составляла 20–35 %). Пористый карбид титана сверху пропитывали сталью (0,8 % C, 20 % W, 4 % Cr, 1,6 % V, 12 % Co, остальное Fe) при 1753 К в течение 1 ч в вакууме. После часовой выдержки образцы охлаждались в течение 3 ч до комнатной температуры. Затем с 1273–1533 К производили закалку в масляной ванне. Твердость закаленных керметов составляла HRA 90–91. После отпуска при 973–1143 К ее величина снижалась до HRA 86–88, что находится на уровне твердости сплавов типа ВК, содержащих 13 % Co.

При температурах выше 773 К композиция TiC — 20–30 % (объемн.) быстрорежущей стали имеет более высокую стойкость против окисления, чем быстрорежущая сталь и твердый сплав ВК6. Прочность ее составляла 1300–1550 МПа. Резцы из карбида титана, пропитанного быстрорежущей сталью, позволяли обрабатывать хромомолибденовую сталь со скоростью резания, в 2 раза большей, чем резцы из быстрорежущей стали и в 1,5 раза большей, чем резцы из стеллита. Однако режущие свойства у исследованных композиций были существенно ниже, чем у обычных твердых сплавов. Повысить их, по-видимому, можно за счет применения более мелких исходных порошков карбида титана. При этом следует стремиться к получению матричной структуры, т.е. каждое зерно карбида должно быть изолировано от других стальными прослойками.

Ю.Г. Гуревич, Н.Р. Фраге и Л.М. Савиных [26] получали керметы на основе карбида титана пропиткой пористых карбидных каркасов сталью 12Х18Н10Т. Детали имели форму колец с наружным и внутренним диаметром 15–35 и 8–15 мм соответственно и высотой 5–14 мм. Пористые карбидные прессовки изготавливали при давлении прессования 40–50 МПа; содержание пластификатора (глицерина) в смеси составляло 1,5 %. Пористость полученных прессовок находилась в пределах 35–40 %. Прессовки просушивали при 250 °С в вакуумном шкафу и доводили до заданных размеров. Пропитку проводили в вакуумной печи при 1720 К и давлении 0,1 Па в течение 10–15 мин. Остаточная пористость керметов после пропитки составляла 1,5–3,5 %. Часть образцов подвергали термообработке: нагреву под закалку в соляной ванне 1490 К с промежуточными подогревами до 670 и 1170 К, выдержке 25 мин, охлаждению в масле, двукратному отпуску при 820 К в течение 1 ч и охлаждению в струе водорода.

Испытания плоских образцов на трехточечный изгиб показали, что прочность и твердость практически не зависят от термической обработки и составляют: $\sigma_{изг} = 580 \div 620$ МПа, HRC 63–67. Структура стали в кермете – аустенит и дисперсные карбиды размером 5–50 мкм. Термическое травление позволило выявить у поверхности карбидной фазы зону межфазного взаимодействия толщиной не более 1,5 мкм, свидетельствующую о частичном растворении TiC в коррозионностойкой стали во время пропитки. Из керметов были изготовлены опорные ролики для обработки серебрянки на бесцентровых токарных станках, подающие и поддерживающие прутки. Стойкость этих роликов была в 15–20 раз выше, чем роликов из быстрорежущей стали Р6М5. Последняя при сухом трении нагревается и отпускается, что приводит к резкому снижению ее твердости и износостойкости. Износ роликов из кермета был небольшой, равномерный по всей наружной поверхности с незначительным выкрашиванием в местах сосредоточения пористости. Замена роликов из стали Р6М5 на ролики из кермета TiC – коррозионностойкая сталь на одном станке обеспечивает годовую экономию 5–6 тыс. руб.

Керметы на основе карбида бора

Керметы BC – Al. Смачивание карбида бора алюминием и его сплавами отсутствует до 1380–1450 К ($\theta = 115 \div 125^\circ$). Однако выше этих температур происходит быстрое растекание расплавов по поверхности карбида бора ($\theta \rightarrow 0$), что связывается с разрушением пленки оксида алюминия на поверхности покоящейся капли. Температура растекания сплавов алюминия с кремнием ниже, чем чистого алюминия [59, 89]. Алюминий диффундирует по межзеренным границам в поверхностные слои карбида. В результате взаимодействия образу-

ются борид алюминия AlB_{12} и карбид алюминия Al_4C_3 , последний обладает большим удельным объемом, чем исходные компоненты, что приводит к возникновению внутренних напряжений, способных вызвать растрескивание образцов. Условия пропитки, структура и свойства керметов на основе карбида бора детально изучены П.С. Кислым и Н.И. Боднаруком с сотр.

Пропитка каркасов из B_4C алюминием и силуминами в интервале 1473–1573 К происходит достаточно интенсивно, однако каркасы с пористостью менее 30 % после охлаждения склонны к образованию трещин. Это связано с выделением перекристаллизованного карбида бора, легированного алюминием, из пересыщенного бором и углеродом жидкого алюминия. Рост новой фазы между частицами исходного B_4C сопровождается возникновением расклинивающих напряжений, приводящих к развитию трещин. Если карбид бора легирован боридом циркония, то трещины при пропитке не образуются, так как прочность связи между зернами такого каркаса выше, чем у чистого карбида бора, и превышает величину расклинивающих напряжений.

Структура керметов на основе карбида бора, пропитанного алюминиевыми сплавами, имеет вид двух взаимопроникающих каркасов при концентрации алюминия менее 35–40 % (объемн.). При больших значениях исходной пористости каркасов в результате растворения карбида в алюминии может образовываться матричная структура.

Прочность при изгибе кермета BC – 47 % (объемн.) ($Al-Si$), зависит от размера частиц карбида (d_r). При $d_r = 2$ мкм $\sigma_B^{изг} = 650$ МПа, при $d_r = 4$ мкм $\sigma_B^{изг} = 700$ МПа, а при $d_r = 12$ мкм $\sigma_B^{изг} = 500$ МПа. Твердость керметов уменьшается от $HRC\ 55$ при 20 % (объемн.) Al в кермете до $HRC\ 43$ при 47 % (объемн.) Al . Величина к.т.р. керметов составляет $(11,7-12,8) \cdot 10^{-6}\ 1/K$ при концентрации алюминия 47–73 % (объемн.).

Керметы $BC-Cu$. Эти материалы могут найти применение как антифрикционные, износостойкие и эрозионностойкие материалы. Краевой угол смачивания карбида бора медью составляет 67° при температуре ее плавления и 18° при нагреве до 1473 К. Сплавы меди с алюминием, содержащие до 8,3 % Al , растекаются по поверхности карбида бора при температурах выше 1473 К [59].

Взаимодействие в системе $BC-Cu$ характеризуется образованием твердого раствора бора в меди и формированием переходной зоны, через которую осуществляется связь компонентов кермета. Кинетика пропитки медноалюминиевыми сплавами пористых каркасов из карбида бора описывается уравнением вида $(\Delta m/D^2)^2 = kt$. С повышением температуры скорость пропитки растет. Значения константы скорости пропитки пористого карбида бора сплавом $Cu-4,5Al$ при различных температурах приведены ниже [59]:

	1573 K	1613 K	1643 K
$k, \text{г}^2 / (\text{см}^4 \cdot \text{с})$. . .	0,161/0,094	0,834/0,540	2,460/1,310

П р и м е ч а н и е. В числителе для каркаса пористостью 22 %, а в знаменателе – 16 %.

Зависимость прочности при сжатии от концентрации медноалюминиевого сплава в кермете приведена на рис. 63. При содержании медного сплава 16–18 % (объемн.) наблюдается максимум прочности, что связано с достижением оптимального сочетания прочности карбидного каркаса и количества пластичной составляющей, покрывающей

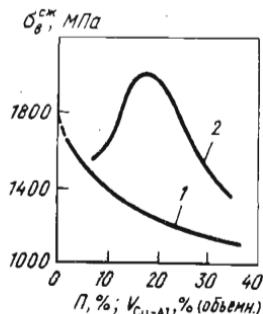


Рис. 63. Зависимость предела прочности на сжатие карбида бора от исходной пористости (1) и кермета BC – (Cu–8,3Al) от концентрации медноалюминиевого сплава (2) [59]

поверхность карбидных частиц и тормозящей развитие трещины в композиции. При концентрации медного сплава менее 16 % доля взаимных контактов карбидных частиц высока, и это создает благоприятные условия для хрупкого разрушения. Если содержание металлической составляющей больше оптимального, несущая способность карбидного каркаса падает, а прочность пропитывающего сплава недостаточна для того, чтобы компенсировать это падение.

Керметы BC-Si. Технически чистый кремний смачивает горячепрессованный карбид бора стехиометрического состава при 1690–1710 K [22]. При температурах, превышающих температуру плавления кремния, наблюдается растекание последнего по поверхности карбида бора разного состава.

Взаимодействие B₄C и Si протекает с образованием карбида кремния SiC. Если в карбиде бора содержится свободный углерод, то в процессе самопроизвольной пропитки он успевает раствориться в кремнии и затем выделяться на зернах карбида бора в виде карбидокремниевой оболочки. При этом возможно частичное растворение бора в карбиде кремния (до 8 %) и связанное с этим повышение твердости последнего.

Для образования карбида кремния из расплавленного кремния и свободного тонкодисперсного углерода в присутствии карбида бора требуется несколько секунд – карбид бора выполняет роль

"активатора" этой реакции. Как показали исследования Н.И. Боднарука, в процессе пропитки каркаса из B_4C , содержащего включения свободного углерода, происходит реакционное связывание карбида бора вторичным карбидом кремния, сопровождаемое частичным растворением поверхностных слоев карбида бора. При этом образуется непрерывный карбидокремниевый каркас, а также включения кремния и его карбида. При этом количество карбида кремния, формирующегося в виде оболочек на частицах карбида бора, составляет примерно третью часть его количества в материале. Получаемые при этом керметы имеют практически нулевую пористость, структура их состоит из трех фаз — карбида бора, карбида кремния и свободного кремния [2–4 % (по массе)].

Пропитка пористого карбида бора расплавленным кремнием проходит с большой скоростью — для пропитки образцов длиной около 100 мм достаточно несколько секунд, при этом фронт пропитки не плоский, а параболический. Если каркас из карбида бора не содержит свободного углерода, то после пропитки кремнем получают двухфазный кермет, состоящий из карбида бора и кремния, в котором частично растворен бор и диспергированы мельчайшие частицы карбида бора.

Некоторые свойства керметов, полученных пропиткой пористых каркасов из карбида бора кремнем, приведены в табл. 25. Поскольку значения коэффициентов термического расширения карбида бора, карбида кремния и кремния близки между собой, величина к.т.р. у керметов мало зависит от состава, оставаясь равной $(4,1\text{--}4,2) \times 10^{-6}$ град⁻¹ в широком диапазоне концентраций составляющих.

Испытания керметов, полученных пропиткой кремнем каркасов из карбида бора с исходной пористостью 70–75 %, показали, что они имеют низкий коэффициент трения (0,04–0,08) при трении по графиту и по одноименному контртелу в среде агрессивных жидкостей (20 %-ные растворы соляной и серной кислот, щелочи). Кроме того,

Таблица 25. Свойства керметов $BC-Si$, полученных методом пропитки (данные Н.И. Боднарука)

Состав кермета, % (объемн.)	γ , г/см ³	Диаметр зерна d_3 , мкм	σ_B^{IZG} , МПа	σ_B^{CK} , МПа
$B_4C-47Si$	2540	10–14	300–400	1900–2300
$B_{1,5}C_2-53Si$	2520	< 3	300–450	2000–2300
$B_4C-4SiC-42Si$	2610	15–25	200–280	1700–2000
$B_{1,2}C_2-26Si$	2520	10–14	350–450	1900–2200
$B_4C-22SiC-12Si$	2790	20–40	180–300	1800–2100
$B_{1,6}C-9SiC-3Si$	2640	—	600–800	2800–3100

эти керметы хорошо полируются, что позволило рекомендовать их в качестве материалов для торцевых уплотнений центробежных насосов по перекачке агрессивных жидкостей. Стойкость торцевых уплотнений в насосах, перекачивающих дихлорэтан, винилхлорид, хлористый водород при 353 К в 16–20 раз выше, чем стандартных уплотнений, используемых в тех же насосах. Использование уплотнений из пропитанных керметодов дало возможность сократить простой оборудования при замене изношенных уплотнений.

2. УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Материалы на основе углерода имеют преимущества перед жаро прочными сплавами при высоких температурах в удельной прочности. Особенностью графита является увеличение прочности с повышением температуры. Большинство конструкционных графитов имеет максимальную прочность при 2700–3100 К, при температурах выше 3300 К наступает разупрочнение и при 3500 К прочностные характеристики становятся равными таковым при комнатной температуре. Удачное сочетание низких модуля упругости и коэффициента термического расширения с высокой прочностью и теплопроводностью при повышенных температурах делает графит одним из наиболее термостойких материалов.

Искусственный графит получают из продуктов переработки нефти и угля. Измельченный и прокаленный кокс смешивают со связующим (каменноугольным пеком, фурановой или фенольной смолой), пресуют или выдавливают и обжигают без доступа воздуха при температурах до 1573 К. При обжиге удаляются летучие вещества. Обожженный материал можно многократно пропитывать связующими веществами в автоклавах и обжигать. После нагрева обожженного материала до 2673–2973 К в инертной атмосфере получают графитированный материал. В большинстве случаев углеродистые материалы имеют пористость. Для ее устранения и придания материалу износостойкости, твердости, прочности, газонепроницаемости и коррозионной стойкости его пропитывают металлами, кремнием, смолами. Большую группу пропитанных углеродных композиций используют в качестве антифрикционных самосмазывающихся материалов.

Широкое применение КМ на основе графита находят в атомной технике. Графит имеет малое сечение захвата нейтронов и является хорошим замедлителем нейтронов, что в сочетании с высокой химической устойчивостью в среде газовых и жидких теплоносителей, повышенной высокотемпературной прочностью, хорошей обрабатываемостью и сравнительно низкой стоимостью способствует расширению его использования как конструкционного материала для ядерных реакторов. Пропитка графита металлами приводит к повышению его газонепроницаемости и связанной с ней способностью задерживать газооб

разные и аэрозольные продукты распада ядерного горючего в реакторах с газообразным теплоносителем. Из большой номенклатуры пропитанных материалов на основе углерода ниже будут рассмотрены композиционные материалы углерод — углерод, силицированный графит и некоторые углеродные материалы, пропитанные металлами.

Композиции С—С

Композиции С—С — это материалы на основе углерода, армированные дискретными или непрерывными углеродными волокнами. Эти КМ относятся к системам, компоненты которых не образуют химических соединений, но растворяются один в другом. Свойства арматуры и матрицы могут существенно отличаться. Например, модуль Юнга волокна может быть на порядок выше модуля Юнга матрицы.

Для получения КМ С—С используют нити, пряжу, маты, различные объемные структуры из углеродных волокон. В настоящее время используются два основных способа получения этих материалов: 1) пропитка каркасов или пучков из углеродных волокон полимерами с последующей их карбонизацией, в процессе которой формируется углеродная матрица; 2) осаждение пироуглерода в порах [74]. При использовании обоих методов вначале необходимо сформировать

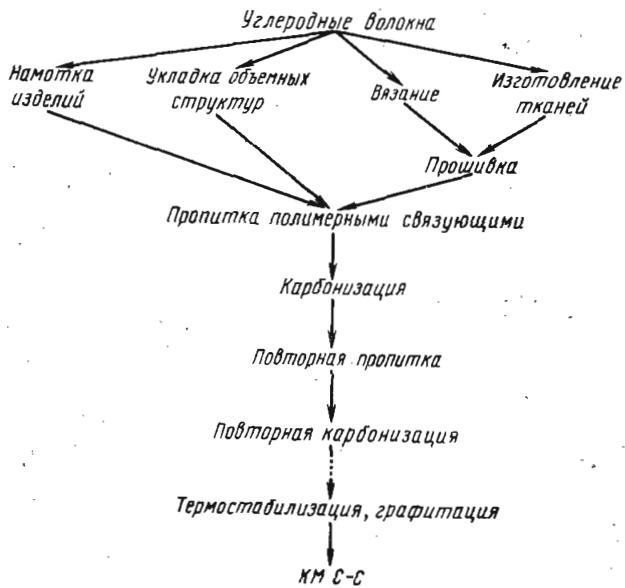


Рис. 64. Технологическая схема получения КМ С—С с использованием метода пропитки [74]

пористое изделие из углеродных волокон. Для этого производят намотку волокон на оправку, укладку или прошивку тканей или объемных структур из углеродных волокон. Далее следует пропитка термоактивным (смолы) или термопластичным (пеки) полимерным связующим и его карбонизация либо осаждение пироуглерода. Обычно пропитку и карбонизацию проводят несколько раз, чтобы уменьшить пористость матрицы. Технологическая схема получения КМ С–С представлена на рис. 64.

Процесс карбонизации термоактивных смол сопровождается поликонденсацией, газовыделением, снижением удельного содержания водорода, увеличением удельной поверхности и появлением локализованных парамагнитных центров. При 923–973 К идет спекание, сопровождающееся уменьшением пористости, снижением концентрации радикалов, усилением выделения водорода. Низкотемпературная стадия карбонизации заканчивается образованием поликристаллического углерода с нулевой степенью графитации. Высокотемпературная обработка до 3000 К приводит к получению графита, устойчивого в интервале 273–5000 К.

Один из возможных вариантов получения КМ С–С – нанесение из газовой фазы пиролитического углерода на войлок из полимерных волокон с последующей карбонизацией и графитацией. Концентрация волокон при этом регулируется уплотнением войлока при прессовании. Пироуглерод может наноситься путем разложения метана при 1373 К. Однако механические свойства КМ, полученных по этому методу, сравнительно невысоки (табл. 26).

Разработаны КМ С–С с комбинированным армированием, например с послойным чередованием ткани и дискретных углеродных воло-

Таблица 26. Механические свойства КМ С–С, полученных из вискозного волокна и обработанных при различных температурах [69]

V_f , % (объемн.)	T, K	$\sigma_{\text{в}}^{\text{изг}}$, МПа	$E_{\text{изг}}$, ГПа	γ , г/см ³
9	1373	62	22	1,77
	2903	63	17	1,75
	3373	53	11	1,68
25	1373	97	23	1,63
	2903	85	21	1,68
	3373	77	17	1,65
36	1373	11,2	24	1,59
	2903	9,2	24	1,63
	3373	9,1	18	1,64
46	1373	13,2	54	1,57
	2903	11,0	24	1,61
	3373	10,1	18	1,63

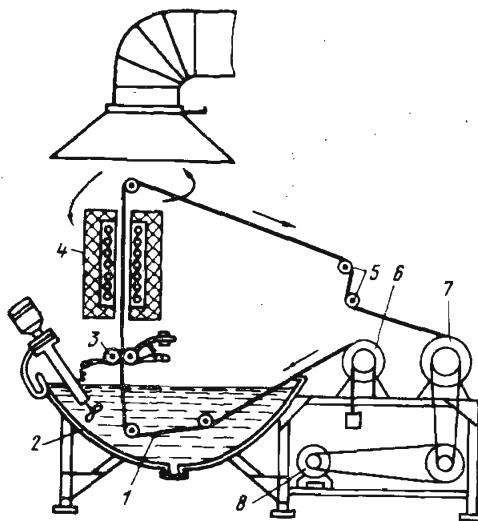


Рис. 65. Схема установки для пропитки углеродной ткани водно-пековой сусpenзией:

1 – углеродная ткань; 2 – ванна; 3 – прижимные валцы; 4 – электропечь; 5 – устройство, регулирующее скорость подачи ткани; 6 – расходная катушка; 7 – приемная катушка; 8 – электропривод [74]

кон. На рис. 65 приведена схема установки для пропитки углеродной ткани. Ткань 1 сматывается с расходной катушки 6 и проходит через ванну 2, в которой три высокоскоростные мешалки интенсивно перемещивают порошок пека с водой, создавая стабильную водно-пековую сусpenзию. При дальнейшем прохождении ткани через прижимные валки 3 и электропечь 4 вода испаряется и пек, расплавляясь, пропитывает ткань. Полученный монослой-препрег с помощью электропривода 8 и регулирующего устройства скорости подачи ткани 5 наматывается на приемную катушку 7. На выходе из печи лента при-

Т а б л и ц а 27. Физико-механические характеристики КМ С-С

Армирующий материал	$\gamma, \text{г}/\text{см}^3$	$\sigma_{\text{в}}^{\text{ИЗГ}}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{в}}^{\text{СЖ}}, \text{МПа}$	$E, \text{ГПа}$
Дискретное волокно	1,72–1,75	60–70	170–180	31–32
Углеродная ткань	1,45–1,50	110–120	190–210	18–19
Дискретное волокно + + углеродная ткань	1,6–1,65	80–90	190–200	28–29

жимается валом, нагретым до 373–393 К и вдавливающим пек в объем ткани.

Параллельно были изготовлены монослои из пека и дискретных углеродных волокон. Из чередующихся монослоев с дискретными волокнами и тканями собирали пакет, который подвергали прессованию при 413 К и давлении 30 МПа. Далее проводили карбонизацию матрицы при 1473 К в камерной печи. Свойства КМ С–С, армированных дискретными волокнами, тканями и композициями из слоев дискретных волокон и тканей в соотношении 1 : 1, сопоставлены в табл. 27. Подбирая соотношение монослоев, можно регулировать в достаточно широких пределах прочностные и теплофизические свойства КМ. Так, армированные тканями КМ имеют большую прочность, чем КМ с дискретными волокнами, но меньшую жесткость, теплопроводность и плотность. У КМ, армированных дискретными волокнами, повышенная чувствительность к концентраторам напряжений; вводя в них монослои из тканей, удается на 30–40 % улучшить этот показатель; они меньше подвержены расслоению при термических нагрузках, чем КМ, армированные тканью.

Более высокие прочностные характеристики ($\sigma_b = 300$ МПа, $E = 70$ ГПа) были получены на КМ, изготовленном из эпоксиуглеволокна, армированного углеродным волокном Торнелл-25.

Существенно повысить механические свойства КМ С–С удается на системах, полученных осаждением пиролитического углерода на углеродные волокна или многократной пропиткой полимерами с последующей карбонизацией. В последнем случае прочность при изгибе достигает 870 МПа и модуль упругости – 220 ГПа [69]. Образующиеся при карбонизации поры вновь заполняются пеком, что позволяет добиться хорошей однородности структуры и воспроизводимости свойств. Плотность такой композиции составляет 2 г/см³.

Особенность КМ С–С – обязательное наличие пористости в углеродной матрице, а также ее пересеченность трещинами в направлении, перпендикулярном волокнам. Избавиться от пор и трещин практически невозможно, так как после карбонизации пропитывающего полимера образующиеся твердые продукты имеют в 1,5–1,7 раза большую

перпендикулярно оси прессования [79]

λ , Вт/(м · К)	$\alpha \cdot 10^6$, 1/К, при T , К			
	293–473	293–673	293–873	293–1073
20–20,4	0–0,2	0,4–0,5	0,7–0,8	0,8–1,0
11–12,6	6,4–7,3	7,5–7,6	8,0–8,1	8,2–8,3
13–14	6,0–6,1	6,3–6,6	6,6–6,8	6,8–6,9

плотность; кроме того, карбонизация происходит с выделением летучих продуктов, входящих в состав полимеров. Поскольку образование углеродной матрицы происходит при высоких температурах (до 3000 К), при последующем охлаждении возникают большие термические напряжения, вызывающие появление трещин в матрице. Наличие трещин и пор приводит к тому, что эффективно использовать прочностные свойства углеродных волокон удается только при применении непрерывных нитей или сеток различного плетения. Оптимальная концентрация волокон в КМ С—С ниже, чем в углепластиках. Это вызвано сравнительно высокой жесткостью углеродной матрицы и очень малой релаксацией напряжений при температурах ниже 2000 К.

Углерод-углеродные КМ используют в качестве антифрикционных и фрикционных, радиационностойких, жаропрочных, эрозионностойких материалов. Из них изготавливают теплозащитные детали, прессформы, способные работать при температурах до 2500 К, сопла твердотопливных ракетных двигателей, находящиеся под воздействием температур до 3500 К, эрозионностойкие детали головных частей ракет, температура которых может доходить до 5000 К и др. [74]. КМ С—С, применяемые в узлах неохлаждаемых ракетных сопел, по надежности работы значительно превосходят такие традиционные материалы как графит, композиции на основе асBESTового волокна и фенольной смолы, кремнеземного волокна и фенольной смолы и др. [69].

Силицированный графит

Силицированный/графит получают пропиткой графитовых заготовок кремнием. В силицированном графите присутствуют карбид кремния, образующийся в результате взаимодействия кремния с углеродом, и графит. Первый придает композиции эрозионную стойкость, второй — термопрочность и триботехнические свойства. Кроме того, в силицированном графите может присутствовать свободный кремний. Добавки бора повышают твердость, термостойкость и химическую стойкость силицированного графита.

Для силицирования применяют как обожженные, так и графитированные углеродные материалы, имеющие пористость от 8 до 80 %, чаще всего она составляет 15–25 %.

Пропитка графита кремнием обычно является самопроизвольной и может осуществляться по разным технологическим схемам. Одна из таких схем предусматривает полное погружение пористой графитовой заготовки в ванну с расплавленным кремнием, выдержку 10–15 мин, извлечение и дополнительную выдержку в вакууме в течение 3–5 мин для удаления наплыков кремния с поверхности и охлаждения. Температура пропитки на 300–350 К превышает температуру плавления кремния, чтобы добиться уменьшения краевого угла

смачивания (при температуре плавления кремния $\theta = 20 \div 30^\circ$ в зависимости от чистоты кремния и сорта графита, с повышением температуры θ снижается и при $T \approx 1990$ К становится близким к нулю). Нагрев под пропитку обычно производят в индивидуальных печах в вакууме, суммарный привес изделий колеблется от 20 до 200 % для различных марок графита, диаметр пропитываемых заготовок может доходить до 1 м и более.

Пропитку графита можно также выполнять в графитовых лодочках. На дно лодочки насыпают смесь крупного порошка кремния с древесными опилками, на эту смесь ставят графитовую заготовку, сверху ее засыпают такой же смесью, закрывают графитовой крышкой и помещают лодочку в печь. Пропитка происходит в атмосфере азота при 2470 К в течение 1–1,5 ч. Опилки служат для предотвращения образования наплыков кремния на поверхности изделия [31]. Пропитка кремнием графитовых капилляров с отверстиями диаметром 2; 3; 5 мм на первой стадии (в течение первых 10–30 с) характеризуется линейной связью между высотой подъема жидкого кремния и корнем квадратным из времени (рис. 66). Пропитка на этой стадии контролируется процессом растекания жидкости по стенкам капилляра. Конечные участки кинетических кривых пропитки хорошо спрямляются в координатах $l_{Si}, \text{ см}$ — $\tau^{1/4}, \text{ с}$ (см. рис. 66). На этой стадии процесс перемещения кремния определяется механизмом поверхностной диффузии кремния под действием градиента химического потенциала. Экспериментально установлено, что, начиная с определенной высоты подъема мениска, расплавленный кремний заполняет капилляры не плоским фронтом, а поднимаясь тонким слоем по их стенкам.

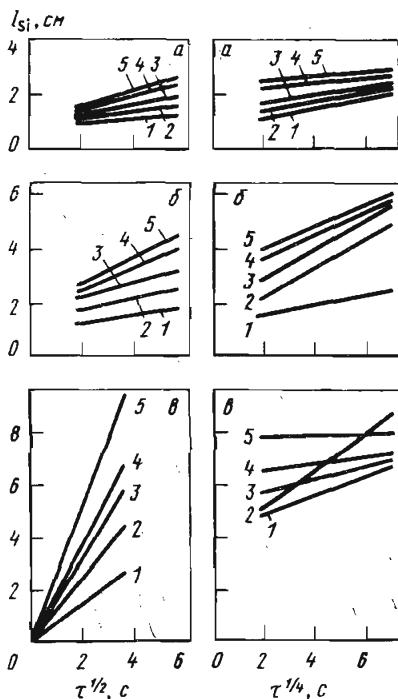


Рис. 66. Зависимость высоты подъема кремния в капилляре от времени, температуры и диаметра капилляра [31]:

$a - d_K = 5 \text{ мм}; b - d_K = 3 \text{ мм}; c - d_K = 2 \text{ мм}; 1 - 1975 \text{ К}; 2 - 2075 \text{ К}; 3 - 2175 \text{ К}; 4 - 2275 \text{ К}; 5 - 2375 \text{ К}$

Изучение пропитки кремнием реальных пористых углеродных материалов также позволило установить наличие двух стадий, описываемых уравнениями вида $I = k\tau^{1/2}$ и $I = k\tau^{1/4}$. В процессе пропитки жидкий кремний проникает в углеродистый материал, образуя карбид кремния и заполняя оставшийся объем пор кремнием. При этом происходят объемные изменения, связанные с образованием карбида кремния. Расчеты показывают, что если весь графит перейдет в карбид кремния, то его объем должен увеличиваться в 2,37 раза.

Структура силицированного графита определяется главным образом пористой структурой исходных материалов. После силицирования малопористого графита структура представляет собой графитовый каркас, поры которого в центре заполнены кремнием, а на границе раздела фаз расположены прослойки из карбида кремния, образовавшегося в результате взаимодействия углерода с кремнием [125]. Силицирование высокопористого графита приводит к образованию кремниевого каркаса с включениями карбида кремния или переходного каркаса карбид кремния — кремний с полным отсутствием углерода. Между этими крайними типами структур могут наблюдаться различные промежуточные типы. Например, после силицирования графитов со средней пористостью могут образовываться два взаимопроникающих каркаса различной степени совершенства или карбидо-кремниевый каркас с включениями графита и кремния.

В процессе пропитки состав жидкого кремния изменяется в результате растворения в нем углерода. При образовании кристаллов карбида кремния перекристаллизацией через жидкую фазу раствор обедняется углеродом и появляется возможность растворения новых порций углерода в кремнии. Образующиеся кристаллы карбида могут перекрывать поры в графите и затруднять доступ жидкого кремния в глубь заготовки. Существует оптимальное соотношение между скоростями пропитки и карбидообразования, обеспечивающее получение заданной структуры и состава силицированного графита.

При оптимальных условиях процесса все поры заполняются кремнием (см. рис. 67, максимум на кривой 2), а затем его количество уменьшается за счет образования карбида кремния [125]. С увеличением пористости исходного графита увеличивается количество карбида, образующееся в единицу времени. Скорость образования карбидов

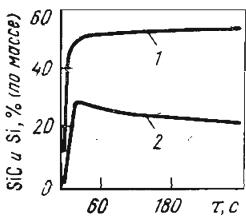


Рис. 67. Зависимость содержания карбида кремния (1) и кремния (2) в силицированном графите марки СГ-Т от времени силицирования при 2073–2123 К [125]

в графитированных материалах выше, чем в обожженных. Если силицирование проводится в низком вакууме, аргоне или оксиде углерода, то окружающая изделие атмосфера содержит азот и кислород за счет подсоса воздуха и при температурах пропитки образуется нитрид кремния. Фактически графит пропитывается не чистым кремнием, а раствором азота и кислорода в кремнии, при этом чем больше в графите свободного кремния, тем больше в нем азота и кислорода.

Некоторые свойства силицированных графитов марок СГ-Т (55–70 % SiC, 5–33 % C и 12–25 % Si) и СГ-П (50–70 % SiC, 25–47 % C, 3–5 % Si) приведены ниже [113]:

	СГ-Т	СГ-П
γ , г/см ³	2,5–2,7	2,4–2,6
σ_b , МПа, при:		
сжатии	300–320	420–450
изгибе	90–110	100–120
растяжении	40–50	60–70
E , ГПа	95	127
a_H , Дж/см ²	28	40
λ , Вт/(м · К), при 373 К	99–116	151–174
$\alpha \cdot 10^{-6}$, 1/К, при 293–1273 К	4,6	4,2

Силицированные графиты обладают высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения. Необходимым условием работоспособности силицированных графитов при трении по одноименному контртелу является наличие пленки жидкости между трущимися поверхностями. Отличительная особенность этих материалов – их высокая стойкость в агрессивных средах (табл. 28).

Высокие антифрикционные свойства силицированному графиту придает равномерно распределенный по объему графит. Силицирован-

Таблица 28. Стойкость силицированного графита марки СГ-Т в агрессивных средах [113]

Реагент	Концентрация, %	Температура среды, К	Время испытаний, ч	Потери массы, %
Кислоты:				
соляная	34	Кипение	1440	0,02
уксусная	98	"	1440	0,01
фосфорная	85	"	1440	0,10
серная	94	561	1440	0,50
азотная	70	394	1440	0,14
плавиковая	42	293	720	1,5
Едкий натр	20	Кипение	240	10
Уксусный ангидрид	70	413	4800	0,09
Раствор капrolактама	—	—	1920	0,01
Этилацетат	50	313	7200	0,05

ные графиты, содержащие повышенное количество карбида кремния, имеют максимальную износостойкость. Наименьший коэффициент трения у материалов с минимальным содержанием свободного кремния. Ниже приведены значения коэффициентов трения графита различных марок при полусухом трении [125]:

Марка графита	СГ-М	СГ-Т	СГ-П	АСГ-1
Твердость HRC	40–50	60–75	50–70	50–60
Коэффициент трения	0,05–0,07	0,05–0,07	0,04–0,05	0,04–0,05

Для силицированного графита, работающего в агрессивных средах по контрателам из твердых металлов, керамики, углекрафита, характерны низкие значения приведенного износа (10^{-12} – 10^{-14}), способные обеспечить срок службы подшипников, торцевых уплотнений и других деталей трения до 10000–15000 ч.

Прочность и модуль Юнга силицированных графитов возрастают с увеличением доли заполненных кремнием пор, а удельная теплоемкость уменьшается. Прочность силицированных графитов увеличивается в 1,5–2 раза с повышением температуры от 293 до 2273 К.

Фирмой "Дженерал Электрик" (США) разработан КМ, полученный пропиткой жидким кремнием упакованной вместе с графитовым порошком ткани из углеродных волокон. Эта композиция представляет собой разновидность силицированного графита. Фазовый состав этого КМ – кремний, карбид кремния, углерод. Прочность материала, практически постоянная в интервале 300–1500 К, резко падает при температуре плавления кремния (до 74 МПа) и далее остается неизменной до 1873 К [75]. Для материалов такого рода зависимость прочности σ от пористости P матрицы и объемной доли волокон имеет вид [171]

$$\sigma = \sigma_{m0} \sqrt{1 + \frac{\tau V_f l l_t}{3d\gamma_0}} [1 + V_f \left(\frac{1}{3} - \frac{E_f}{E_m} e^{-bP} - 1 \right)],$$

где σ_{m0} – прочность матрицы при отсутствии пористости; τ – сдвиговая прочность связи волокно – матрица ($\tau \approx 1,5$ МПа); l – длина элемента армирующего наполнителя; l_t – длина раскрытия трещины; d – диаметр наполнителя; γ_0 – плотность матрицы при отсутствии пористости; b – коэффициент; V_f – объемная доля волокон; E_f , E_m – модули Юнга волокна и матрицы соответственно.

Изделия триботехнического назначения из силицированного графита нашли широкое применение в химическом машиностроении, в конструкциях различных насосов по перекачке агрессивных жидкостей. В металлургии силицированный графит используют для изготовления защитной арматуры термопар погружения, тиглей, стопорно-различного притаса, различных насадок и других деталей.

Углеродные материалы, пропитанные металлами

Углеродные материалы, пропитанные металлами, обладают более высокими механическими свойствами, лучшей эрозионной и химической стойкостью, чем чистый графит, и это способствует их широкому применению в технике.

Смачивание графита инертными к углероду металлами обычно отсутствует. Такие металлы, как медь, серебро, олово, свинец, сурьма образуют при температурах плавления на поверхности графита краевые углы, большие 90° . В интервале 1270–1770 К угол смачивания в системе С–Cu равен $140\text{--}150^\circ$, а при 570–1420 К в системе С–Pb $130\text{--}124^\circ$. Алюминий не смачивает графит до 1270 К ($\theta = 157 \div 151^\circ$ при 1070–1270 К) [73]. Карбиообразующие металлы, имеющие высокую активность по отношению к углероду, хорошо смачивают графит и растекаются по его поверхности. Растекание жидкого титана в вакууме при 1950–1970 К заканчивается через 2–3 с; аналогично происходит растекание циркония при 2150 К. Ванадий, ниобий, молибден растекаются по графиту хуже, чем титан и цирконий, на поверхности графита при взаимодействии с этими металлами образуется бугристая пленка переменной толщины, происходит разрушение графита под слоем жидкого металла [73].

В процессе пропитки углеродных материалов может происходить науглероживание расплавов. При пропитке карбиообразующими металлами науглероживание можно рассматривать в общем случае как двухстадийный процесс. На первой (начальной) стадии происходит растворение углерода в расплаве до достижения в объемах жидкого металла, граничащих с поверхностью углеродного материала, предела растворимости. После достижения этого предела на границе контакта жидкость — твердое тело начинает расти слой карбида. Это соответствует началу второй стадии. Наличие карбидного слоя способствует замедлению науглероживания расплава, поскольку атомы углерода должны в процессе диффузии в жидкий металл преодолевать препятствие в виде карбидного слоя, и контролирующей процесс науглероживания будет диффузия углерода в карбиде. Например, науглероживание расплавленного титана за $180\text{--}1200$ с при $2190\text{--}2020$ К характеризуется коэффициентом диффузии, равным $(1,3\text{--}2,1) \cdot 10^{-7}$ $\text{см}^2/\text{с}$, а циркония при $2320\text{--}2170$ К — коэффициентом диффузии $(2,5\text{--}2,3) \cdot 10^{-8}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Такие значения характерны для диффузии углерода через твердую фазу. Если время контакта с графитом расплавов карбиообразующих металлов (ниobia, ванадия, молибдена) невелико (в пределах 1 мин), то процесс науглероживания характеризуется эффективными значениями коэффициентов диффузии порядка 10^{-5} $\text{см}^2/\text{с}$, свидетельствующими о диффузии в жидкой фазе [73].

Наряду с растворением углерода в металле при их взаимодействии

происходит интенсивное диспергирование коллоидных частиц графита в расплаве. Металлы в графите практически не растворяются. Для обеспечения проникновения на достаточную глубину неактивных к углероду металлов пропитку обычно проводят под избыточным давлением. Например, при 1150 К графит пропитывают под давлением сплавом Al-6Sn-3Ti. Свойства этого материала приведены в табл. 29.

Таблица 29. Свойства углеродного материала, пропитанного алюминием и сплавом Al-6Sn-3Ti [73]

Свойство	До пропитки	Пропитка алюминием	Пропитка сплавом
γ^{*1} , г/см ³	1,55	2,10	2,18
$\sigma_{\text{в}}^{\text{изг}}$, МПа	45	145	148
a , мДж/м ²	0,3	1,03	0,98
I^{*2} , мкм/ч	5,0-6,5	0,6-0,8	-

*¹ Плотность алюминия 2,7 г/см³, а сплава Al-6Sn-3Ti 2,83 г/см³.
*² I — интенсивность износа при трении.

Пропитка графита расплавленным алюминием существенно ускоряется при приложении переменного электрического поля. В работе [105] рассмотрены 2 схемы такой пропитки-графита марки МПГ-б алюминием. В соответствии с первой схемой пропитке подвергали электрод-пуансон из графита диаметром 20 мм и высотой 25 мм; по второй схеме пористый графит помещали в засыпку из алюминиевого порошка (рис. 68) [105]. Пропитку выполняли по следующему режиму. Вначале осуществляли подпрессовку алюминиевого порошка под давлением 6 МПа, затем пропускали через электрод-пуансон ток плотностью 400 А/см² с частотой переменной составляющей 2750 Гц и прикладывали давление 100 МПа. Время обработки составило 107 с. При реализации первой схемы алюминий пропитывал электрод-пуансон на глубину 15 мм, а при второй — равномерно

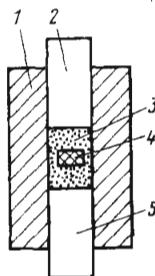


Рис. 68. Схема пропитки графита алюминием с приложением электрического поля:
1 — матрица; 2, 5 — электроды-пуансоны; 3 — алюминиевый порошок; 4 — пропитываемый графитовый образец

распределялся по всему объему образца. В процессе электропропитки частично успевает образоваться карбид алюминия Al_4C_3 . Степень и глубина пропитки в большой мере зависят от величины давления и плотности стока: чем больше эти параметры, тем лучше пропитывается графит за равные промежутки времени.

Аналогичным образом графит пропитывали бронзой, при этом наблюдалась интенсификация проникновения металла по сравнению со свободной пропиткой. При пропускании тока через металлический порошок последний под влиянием межчастичных электрических разрядов и джоулева тепла частично расплавляется и под действием приложенного давления расплав загоняется в поры. Прохождение пульсирующего тока через жидкий металл, находящийся в порах, способствует фонтанированию центральной части металлического столбика и ступенчатому продвижению металла в глубь образца. Кроме того, создаваемое электрическим током магнитное поле обжимает эти столбики и облегчает их продвижение по порам.

При сухом трении по закаленной до твердости HRC 38–42 стали 45 со скоростью скольжения 6 м/с и под удельной нагрузкой 1,2 МПа графит МПГ-6, пропитанный алюминием ПА-4, имел коэффициент трения 0,03, скорость изнашивания составляла 34 мкм/ч, тогда как у непропитанного графита эти показатели были соответственно в 2,5 и 2 раза больше [105]. Для придания графиту повышенной износостойкости, плотности и прочности его пропитывают сплавами на основе меди и свинца: сплавом С05 ($\text{Pb}-5\text{Sn}$), баббитом Б83 и свинцовистой бронзой БрС30 ($\text{Cu}-30\text{Pb}$). Выпускаемые промышленностью обожженные углеродные материалы, пропитанные сплавами, имеют марки А0-1500–С05, А0-600–С05, А0-1500–Б83 и А0-600–Б83. Графитированные материалы с металлической пропиткой выпускают следующих марок: АГ-1500–С05, АГ-600–С05, АПГС, АГ-1500–Б83, АГ-600–Б83, АПГ–Б83, АГ-1500–БрС30, ЭГ-0–Б83, ЭГ-01–Б83.

Таблица 30. Механические и теплофизические свойства обожженных антифрикционных углеродных материалов А0-1500 и А0-600 и пропитанных материалов на их основе [113]

Материал	$\gamma, \text{г}/\text{см}^3$	$\sigma_{\text{в}}^{\text{СЖ}}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{в}}^{\text{ИЗГ}}, \text{МПа}$	$E, \text{ГPa}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, при 293 К	$\alpha \cdot 10^6, 1/\text{К}$, при 293–373 К
А0-1500	1,65–1,7	150–180	60–80	16	23,3	5,0
А0-1500–С05	2,70–3,00	260–280	100–120	17	35	6,0–7,0
А0-1500–Б83	2,60–2,90	250–270	90–100	17	35	6,5
А0-600	1,60–1,65	110–150	50–70	14	23,5	5,0
А0-600–С05	2,8–3,1	250–270	90–110	17	35	6,0–7,0
А0-600–Б83	2,70–3,00	240–260	80–90	17	35	6,5

Таблица 31. Допустимые удельные нагрузки (σ), скорости (v) и температуры для обожженных и графитированных антифрикционных материалов [113], не более

Материал	p , МПа	v , м/с	T , К	
			в окислительной газовой среде	в восстановительной и нейтральной газовых средах
A0-1500	2,5	10	623–673	1573–1773
A0-1500–C05	4,0	15	573	573
A0-1500–B83	4,5	10	500	500
A0-600	2,0	10	573–623	1573–1673
A0-600–C05	4,0	15	573	573
A0-600–B83	4,5	10	500	500
АГ-1500	2,0	25	673–723	2573–2773
АГ-1500–C05	3,0	25	573	573
АГ-1500–B83	2,5	20	500	500
АГ-1500–BrC30	3,0	30	673–723	1173
АГ-600	1,5	20	673–723	2573–2773
АГ-600–C05	3,0	25	573	573
АГ-600–B83	2,5	20	500	500

Из табл. 30 и 31 видно, что после пропитки сплавами пористых обожженных углеродных материалов А0-1500 и А0-1600 их механические свойства существенно повышаются. Аналогичная картина наблюдается и после пропитки графитированных материалов (табл. 32). Пропитка повышает также в 1,5–2 раза допустимые удельные нагрузки при трении, уменьшает величину износа в 2–10 раз, но при этом резко снижаются допустимые температуры эксплуатации из-за низких температур плавления пропитывающих сплавов (см. табл. 31). При работе композиций в режиме сухого трения необходим интенсивный отвод тепла. Их коэффициент сухого трения находится в пределах 0,08–0,15.

Наряду с пропиткой кремнием графит пропитывают цирконием, титаном и другими карбидообразующими металлами. В результате взаимодействия компонентов на границе фаз формируются карбиды и при достаточно длительном высокотемпературном контакте весь металл может превратиться в карбид. Графит, пропитанный жидким цирконием [25–30 % (объемн.) ZrC], имеет в 3–4 раза большую ударную вязкость, чем силицированный графит, его временное сопротивление увеличивается с 16 МПа при 293 К до 29 МПа при 2000 К, а предел прочности при изгибе в том же температурном интервале возрастает с 35 до 50 МПа [31].

Пропитанные углеродные и графитированные материалы приме-

Т а б л и ц а 32. Механические и теплофизические свойства графитированных антифрикционных материалов, пропитанных металлическими сплавами [113]

Материал	γ , г/см ³	σ_B , МПа, при		
		сжатии	изгибе	растяжении
АГ-1500-С05	2,50–3,10	150–160	60–75	—
АГ-600-С05	2,60–3,10	140–150	55–70	—
АПГ-С	2,40–2,70	140–150	60–70	30–35
АГ-1500-Б83	2,40–2,80	140–150	50–60	—
АГ-600-Б83	2,50–2,80	130–140	45–55	—
АПГ-Б83	2,30–2,60	145–165	65–75	35–40
АГ-1500-БрС30	2,30–2,50	150–160	60–70	—
ЭГ-0-Б83	2,80–3,20	80–90	22–26	—
ЭГ-01-Б83	2,70–3,10	90–100	25–60	—

Продолжение табл. 32

Материал	E , ГПа	λ , Вт/(м · К), при 293 К	$\alpha \cdot 10^6$, 1/К, при 293–373 К
АГ-1500-С05	13,5	81	6,0–8,0
АГ-600-С05	13,5	81	6,0–8,0
АПГ-С	11–12	99–110	7,0–8,0
АГ-1500-Б83	13,5	81	6,5
АГ-600-Б83	13,5	81	6,5
АПГ-Б83	11,0–12,0	104–116	7,0–8,0
АГ-1500-БрС30	13,2	76	6,0
ЭГ-0-Б83	6,0	81	5,7
ЭГ-01-Б83	6,0	81	5,7

няют в качестве материалов для торцовых уплотнений, вкладышей подшипников скольжения насосов, компрессоров, центрифуг, редукторов, стартеров. Они хорошо работают в речной и морской воде, в кислороде, азоте, аргоне, керосине, бензине, углеводородах, фреоне, аммиаке, масле, на воздухе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.с. 418262 (СССР) /В.П. Северденко, А.С. Матусевич, А.Г. Бакаев. – Опубл. в Б.И., 1974, № 9, с. 29.
2. А.с. 439342 (СССР) /В.А. Беспятый, В.И. Дубоделов, В.Х. Кадыров и др. – Опубл. в Б.И., 1974, № 30, с. 23.
3. А.с. 441321 (СССР) /И.Н. Францевич, Д.М. Карпинос, Л.И. Тучинский, А.Б. Сапожникова. – Опубл. в Б.И., 1974, № 32, с. 71.
4. А.с. 456021 (СССР) /И.Н. Францевич, Д.М. Карпинос, Л.И. Тучинский, А.Б. Сапожникова. – Опубл. в Б.И., 1975, № 1, с. 64.
5. А.с. 508553 (СССР) /И.Н. Францевич, Д.М. Карпинос, Л.И. Тучинский, А.Б. Сапожникова. – Опубл. в Б.И., 1976, № 12, с. 70.
6. А.с. 522000 (СССР) /А.Г. Туманов, К.И. Портной, С.Е. Салибеков. – Опубл. в Б.И., 1976, № 27, с. 36.
7. А.с. 526445 (СССР) /С.Е. Салибеков, А.А. Заболоцкий, В.А. Турченков, С.А. Прохорьев. – Опубл. в Б.И., 1976, № 32, с. 35.
8. Агнагат Б.А., Башкиров В.И., Китайгородский Ю.И. Ультразвуковая технология. М.: Металлургия, 1974, 504 с.
9. Агте К., Вацек И. Вольфрам и молибден. М.–Л.: Энергия, 1964, 456 с.
10. Айзенкольб Ф. Порошковая металлургия. М.: Металлургиздат, 1959. 518 с.
11. Александер Дж., Дэвис Л. – В кн.: Композиционные материалы в конструкции летательных аппаратов. Пер. с англ. М.: Машиностроение, 1975, с. 198–205.
12. Амалгобели И.П. – Труды/Грузинский политехнический институт им. Ленина. Тбилиси: ГПИ, 1966, № 4 (109), с. 123–132.
13. Андреевский Р.А., Дмитриева М.А. – Порошковая металлургия, 1962, № 2, с. 66–73.
14. Банас Ф.П., Гайдук В.В., Наташов Б.С. и др. – Металловедение и термическая обработка материалов, 1971, № 8, с. 6–11.
15. Белов С.В. Пористые материалы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1981. 247 с.
16. Бюкл Г. – В кн.: Жаропрочные и коррозионностойкие металлокерамические материалы. Пер. с нем. М.: Оборонгиз, 1959, с. 229–245.
17. Васильев А.В., Карпинос Д.М., Керцер С.А. и др. – Порошковая металлургия, 1982, № 2, с. 38–43.
18. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1959. Т. 1. 755 с.; 1962. Т. 2. 982 с.
19. Германович И.Н., Дорожкин Н.Н., Кабельский И.М. – Порошковая металлургия, 1962, № 5, с. 84–88.
20. Геририкен С.Д., Дехтэр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М.: Физматгиз. 1960. 164 с.
21. Гетцель К.Д., Школьник Л.П. – В кн.: Жаропрочные и коррозионностойкие металлокерамические материалы. М.: Оборонгиз, 1959, с. 102–108.
22. Гнесин Г.Г. Карабидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 216 с.
23. Голованенко С.А., Масленков С.Б., Клыгин Б.А. и др. – В кн.: Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. М.: Наука, 1973, с. 69–78.
24. Головин С.А., Зуев В.С. – Проблемы прочности, 1976, № 1, с. 23–26.
25. Гречинок Р.Л., Ермаков Т.Н., Сучков А.Б. – В кн.: Прямое получение железа и порошковая металлургия: Науч. тр./ЦНИИЧМ. М.: Металлургия, 1980, № 5, с. 68–72.
26. Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р., Савиных Л.М. – В кн.: Порошковые конструкционные материалы: Науч. тр./ИПМ АН УССР. Киев: ИПМ АН УССР, 1980, с. 164–166.
27. Джеснер В., Сидер Д.Д., Ингрэм Р.Д., Кауллас Т.А. – Ракетная техника и космонавтика, 1965, № 3, с. 105–114.

28. Джонс В.Д. Прессование и спекание: Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 404 с.
29. Дульнев Г.Н. — ИФЖ, 1965, т. 9, № 3, с. 538—541.
30. Дульнев Г.С., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974, 264 с.
31. Елютин В.П., Костиков В.И., Лысов Б.С. Высокотемпературные материалы: Получение и физико-химические свойства высокотемпературных материалов. М.: Металлургия, 1973, ч. 2, с. 464.
32. Елютин В.П., Можжухин Е.И. — В кн.: Композиционные материалы — материалы будущего. Харьков: ХФТИ, 1969, с. 51—58.
33. Емяшев А.В., Паншин Л.Н., Лисовская Л.В. и др. — В кн.: Конструкционные материалы на основе углерода: Тематический отраслевой сборник трудов. Сб. 13. М.: Металлургия, 1978, с. 117—122.
34. Еневич В.Г., Карпинос Д.М., Полотай В.В. и др. — Порошковая металлургия, 1979, № 5, с. 88—91.
35. Еременко В.Н., Лесник Н.Д. — В кн.: Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. Киев: Изд-во АН УССР, 1961, с. 155—177.
36. Жаворонков М.А., Левченко Г.В., Минакова Р.В., Теодорович О.К. — Порошковая металлургия, 1972, № 4, с. 72—77.
37. Заболоцкий А.А. Итоги науки и техники: Композиционные материалы. Т. 1. М.: ВИНИТИ, 1979. 107 с.
38. Заболоцкий А.А., Варшавский В.Я., Каримбаев Т.Д., Павлов В.И. — Порошковая металлургия, 1983, № 4, с. 59—63.
39. Заболоцкий А.А., Салибеков С.Е. — Металловедение и термическая обработка металлов, 1978, № 10, с. 49—52.
40. Заболоцкий А.А., Салибеков С.Е., Канцевич И.А. и др. — Порошковая металлургия, 1978, № 1, с. 66—70.
41. Зозуля В.Д. Смазки для спеченных самосмазывающихся подшипников. Киев: Наукова думка, 1976. 192 с.
42. Иванов А.В., Иванова Т.С., Костенецкая Л.И. и др. — Порошковая металлургия, 1984, № 6, с. 56—57.
43. Иванова В.С., Копьев И.М., Елкин Ф.М. Алюминиевые и магниевые сплавы, армированные волокнами. М.: Наука, 1971. 202 с.
44. Иванова В.С., Устинов Л.М., Бусалов Ю.Е. и др. — Физика и химия обработки материалов, 1967, № 5, с. 116—119; Иванова В.С., Копьев И.М., Волков В.Н., Бусалов Ю.Е. — В кн.: Композиционные материалы. М.: Наука, 1981, с. 181—184.
45. Кардашев Г.А., Соболев В.Д., Чураев Н.В. и др. — Коллоидный журнал, 1976, т. 38, № 3, с. 461—466.
46. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И. — В кн.: Композиционные материалы. М.: Наука, 1981, с. 35—40.
47. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Вишняков Л.Р. и др. — Физика и химия обработки материалов, 1972, № 6, с. 107—113.
48. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Вишняков Л.Р. и др. — В кн.: Композиционные материалы — материалы будущего. Харьков: ХФТИ, 1969, с. 195—200.
49. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Вишняков Л.Р. Новые композиционные материалы. Киев: Вища школа, 1977. 312 с.
50. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Вишняков Л.Р. — Порошковая металлургия, 1973, № 3, с. 65—70.
51. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Сапожникова А.Б. и др. — Порошковая металлургия, 1983, № 3, с. 54—57.
52. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Шияновская И.Е. — В кн.: Композиционные материалы — материалы будущего. Харьков: ХФТИ, 1969, с. 215—223.
53. Кауфман Л., Бернстайн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 326 с.

54. Келли А. – В кн.: Механические свойства новых материалов: Пер. с англ. М.: Мир, 1966, с. 111–136.
55. Кендал Е.Г. – В кн.: Композиционные материалы. Т. 4: Композиционные материалы с металлической матрицей: Пер. с англ./Под ред. Крейдера К. М.: Машиностроение, 1978, с. 338–418.
56. Керметы: Пер. с англ./Под ред. Дж.Р. Тинкло, У.В. Крэндалла. М.: Изд-во ИЛ. 1962. 367 с.
57. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980. 496 с.
58. Кислый П.С. – В кн.: Композиционные сверхтвёрдые материалы: Науч. тр./ИСМ АН УССР. Киев: ИСМ АН УССР, 1979, с. 3–11.
59. Кислый П.С., Козина Г.К., Боднарук Н.И. – В кн.: Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наукова думка, 1979, вып. 4, с. 54–57.
60. Киффер Р., Шварцкопф Р. Твердые сплавы: Пер. с нем. М.: Металлургиздат 1957. 664 с.
61. Клыгин Б.А., Маслов А.Н., Масленков С.Б. – Металловедение и термическая обработка металлов, 1971, № 8, с. 2–6.
62. Козлова Р.Ф., Рабкин В.Б., Филиппенкова Л.С., Баулин С.Р. – Порошковая металлургия, 1977, № 8, с. 9–14.
63. Колесниченко Л.Ф., Попченко Ю.А., Климанов А.В., Заболотный Л.В. – Порошковая металлургия, 1970, № 9, с. 27–33.
64. Коллинз Р. Течение жидкостей через пористые материалы: Пер. с англ. М.: Мир, 1964. 351 с.
65. Колпашников А.И., Мануйлов В.Ф., Ширяев Е.В. Армирование цветных металлов и сплавов волокнами. М.: Металлургия, 1974. 248 с.
66. Кольцов В.П., Берент В.Я., Постала А.С., Семенов М.Е. – Порошковая металлургия, 1975, № 7, с. 93–98.
67. Композиционные материалы. Т. 2: Механика композиционных материалов: Пер. с англ./Под ред. Сендецки Дж. М.: Мир, 1978, 564 с.
68. Композиционные материалы. Т. 3: Применение композиционных материалов в технике: Пер. с англ./Под ред. Нотон Б. М.: Машиностроение, 1978, 510 с.
69. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 376 с.
70. Коновалов Е.Г., Германович И.Н. – В кн.: Поверхностные явления в расплатах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-Балкарское кн. изд-во, 1965, с. 639–645.
71. Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И. Металлохимические свойства элементов периодической системы: Справочник. М.: Наука, 1966, 351 с.
72. Кортен Х.Т. Разрушение армированных пластиков: Пер. с англ. М.: Химия, 1967. 168 с.
73. Костиков В.И., Варенков А.Н. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. М.: Металлургия, 1981, 184 с.
74. Костиков В.И., Колесников С.А. – В кн.: Композиционные материалы. М.: Наука, 1981, с. 40–46.
75. Костиков В.И., Колесников С.А., Шуршаков А.Н. – В кн.: Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Металлургия: 1980. № 15, с. 78–88.
76. Котов В.Ф., Фонштейн Н.М., Шварц В.И. – Металловедение и термическая обработка металлов, 1971, № 8, с. 20–27.
77. Кристинсен Р. Введение в механику композитов: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 334 с.
78. Кричевский И.Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.: Госхимиздат. 1952. 168 с.
79. Кулаков В.В., Павлова А.И., Юдин В.П. – В кн.: Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Металлургия, 1977, № 12, с. 90–94.

80. *Лариков Л.Н.* – В кн.: Вопросы физики металлов и металловедения. Киев: Изд-во АН УССР, 1959, вып. 10, с. 36–49.
81. *Лариков Л.Н., Черная Л.Ф., Шматко О.А.* – Металлофизика, 1969, вып. 28, с. 4–49.
82. *Левинский Ю.В., Портной К.И., Двойникова Л.В. и др.* – В кн.: Композиционные металлические материалы: Труды научно-технической конференции/ ВНИИАМ. М.: ОНТИ ВНИИАМ, 1972, с. 198–221.
83. *Лыков А.В.* Явление переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Гостехиздат, 1954. 296 с.
84. *Март Р.Е., Варга Дж.Дж.* – В кн.: Тугоплавкие металлические материалы для космической техники: Пер. с англ. и нем. М.: Мир, 1966, с. 165–192.
85. *Матусевич А.С.* Композиционные материалы на металлической основе. Минск: Наука и техника, 1978. 216 с.
86. *Мельников В.Г., Юдина Т.Ф., Алешенкова Е.А.* – Порошковая металлургия, 1978, № 3, с. 105–107.
87. *Механ Р.Л., Нун М.Дж.* – В кн.: Композиционные материалы. Т.4: Композиционные материалы с металлической матрицей: Пер. с англ./Под ред. Крейдера. К. М.: Машиностроение, 1978, с. 165–236.
88. *Найдич Ю.В.* Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка, 1972. 196 с.
89. *Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А., Лавриненко И.А.* Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов. Киев: Наукова думка, 1977, 187 с.
90. *Панин В.Е., Дударев Е.Ф., Овчаренко В.Е. и др.* – В кн.: Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. М.: Наука, 1973, с. 103–111.
91. *Парайко Ю.И.* – В кн.: Структура и свойства новых материалов и покрытий: Доклады 10-й и 11-й научн. конфэр. молодых исследователей и аспирантов ИПМ АН УССР (1976–1977 гг.)/АН УССР. Киев: ИПМ АН УССР, 1978, с. 127.
92. *Петрунин И.Е.* Физико-химические процессы при пайке. М.: Высшая школа, 1977. 280 с.
93. *Петтибоун Р.Л.* – В кн.: Новое в порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1970, с. 35–61.
94. *Полищук В.П.* – Литейное производство, 1978, № 2, с. 29–31.
95. *Портной К.И., Бабич Б.Н., Светлов И.Л.* Композиционные материалы на никелевой основе. М.: Металлургия, 1979. 264 с.
96. *Портной Е.И., Богданов В.И., Фукс Д.Л.* Расчет взаимодействия и стабильности фаз. М.: Металлургия, 1981. 248 с.
97. *Портной К.И., Туманов А.Т.* – В кн.: Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. М.: Наука, 1970, с. 55–68.
98. *Постников В.С.* – В кн.: Релаксационные явления в металлах и сплавах. М.: Металлургиздат, 1963, с. 81–87.
99. *Рабкин В.Б., Козлова Р.Ф.* – Порошковая металлургия, 1968, № 3, с. 64–70.
100. *Райченко А.И.* – Порошковая металлургия, 1982, № 2, с. 32–37.
101. *Райченко А.И.* – Порошковая металлургия, 1981, № 4, с. 5–9.
102. *Райченко А.И.* – Порошковая металлургия, 1979, № 8, с. 27–31.
103. *Раховский В.И., Левченко Г.В., Теодорович О.К.* Разрывные контакты электрических аппаратов. М.–Л.: Энергия, 1966. 296 с.
104. *Рыкаллин Н.Н., Шоршоров М.Х., Красулин Ю.Л.* – Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1965, т. 1, № 1, с. 29–36.
105. *Рябинина О.Н., Раценко А.И., Пушкарев В.В.* – Порошковая металлургия, 1982, № 3, с. 26–28.
106. *Рябов В.Р.* Сварка плавлением алюминия со сталью. Киев: Наукова думка, 1969. 238 с.

107. Салибеков С.Е., Заболоцкий А.А. – В кн.: Волокнистые и дисперсионно-упрочненные композиционные материалы. М.: Наука, 1976, с. 33–37.
108. Салибеков С.Е., Заболоцкий А.А., Турченков В.А. и др. – Порошковая металлургия, 1977, № 2, с. 58–64.
109. Самсонов Г.В., Панасюк А.Д., Беспятый В.А. и др. – Порошковая металлургия, 1975, № 5, с. 93–96.
110. Самсонов Г.В., Перминов В.П. Магниды. Киев: Наукова думка, 1971. 343 с.
111. Саттон У. – В кн.: Монокристалльные волокна и армированные ими материалы: Пер. с англ. М.: Мир, 1973, с. 268–331.
112. Сведин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 314 с.
113. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справочник/Под ред. Соседова В.П. М.: Металлургия, 1975, 336 с.
114. Синьорелли Р. – В кн.: Композиционные материалы. Т. 4: Композиционные материалы с металлической матрицей: Пер. с англ./Под ред. Крейдера К.М.: Машиностроение, 1978, с. 237–276.
115. Синьорелли Р., Петрасек Д., Уитон Д. – В кн.: Современные композиционные материалы: Пер. с англ. М.: Мир, 1970, с. 191–219.
116. Сиротюк М.М., Смирнов В.П., Паничина В.В., Пилиповский Ю.Л. – Порошковая металлургия, 1982, № 3, с. 101–105.
117. Скороход В.В., Солонин С.М., Чернышев Л.И. – Порошковая металлургия, 1978, № 2, с. 17–21.
118. Скороход В.В., Солонин С.М., Чернышев Л.И. – Порошковая металлургия, 1978, № 10, с. 89–92.
119. Скороход В.В., Солонин С.М., Чернышев Л.И., Хурцидзе Г.С. – Порошковая металлургия, 1976, № 4, с. 35–38.
120. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Физикохимия композиционных материалов. М.: Изд-во МГУ, 1978. 256 с.
121. Солонин С.М., Балицкий И.Н. – Порошковая металлургия, 1979, № 8, с. 39–42.
122. Спеченные материалы для электротехники и электроники: Справочник/Под ред. Гнесина Г.Г. М.: Металлургия, 1981. 344 с.
123. Структура и свойства композиционных материалов/Портной К.И., Салибеков С.Е., Светлов И.Л., Чубаров В.М. М.: Машиностроение, 1979, 255 с.
124. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растворения. М.: Химия, 1976. 232 с.
125. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия, 1977. 208 с.
126. Теодорович О.К., Радомысельский И.Д. – Порошковая металлургия, 1961, № 4, с. 63–69.
127. Теодорович О.К., Францевич И.Н. – Порошковая металлургия, 1961, № 6, с. 35–43.
128. Термодинамические свойства неорганических веществ/Под ред. Зефирова А.П. М.: Атомиздат, 1965. 460 с.
129. Тищенкова Е.Ф., Круглов С.Н. – В кн.: Новые сплавы и методы упрочнения деталей машин. М.: Машиностроение, 1981, с. 25–38.
130. Туманов А.И. – В кн.: Волокнистые и дисперсионноупрочненные композиционные материалы. М.: Наука, 1976, с. 5–9.
131. Тучинский Л.И. – Физика и химия обработки материалов, 1979, № 1, с. 121–126.
132. Тучинский Л.И. – Порошковая металлургия, 1983, № 8, с. 73–80.
133. Тучинский Л.И. – Порошковая металлургия, 1983, № 7, с. 85–92.
134. Федорченко И.М., Андреевский Р.А. Основы порошковой металлургии. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 420 с.

135. Федорченко И.М., Попченко Ю.А., Заболотный Л.В. и др. – Порошковая металлургия, 1977, № 1, с. 78–82.
136. Федорченко И.М., Пугина Л.И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. Киев: Наукова думка, 1980. 404 с.
137. Федорченко И.М., Сейфи Р.Н., Заболотный Л.В. и др. – Порошковая металлургия, 1977, № 3, с. 78–80.
138. Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Металлургия, 1978. 208 с.
139. Форест Дж., Крисчен Дж. – В кн.: Композиционные материалы в конструкции летательных аппаратов: Пер. с англ. М.: Машиностроение, 1975, с. 88–95.
140. Францевич И.Н., Бойко Е.Б. – Порошковая металлургия, 1964, № 1, с. 44–45.
141. Францевич И.Н., Бойко Е.Б. – Порошковая металлургия, 1963, № 2, с. 96–103.
142. Францевич И.Н., Карпинос Д.М., Тучинский Л.И. и др. – Порошковая металлургия, 1978, № 1, с. 61–65.
143. Францевич И.Н., Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Сапожникова А.Б. – Порошковая металлургия, 1977, № 7, с. 51–55.
144. Францевич И.Н., Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Сапожникова А.Б. – В кн.: Титан: Металловедение и технология: Труды 3-й международной конференции по титану. М.: ВИЛС, 1978, т. 3, с. 549–555.
145. Францевич И.Н., Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Сапожникова А.Б. – В кн.: Волокнистые и дисперсионноупрочненные композиционные материалы. М.: Наука, 1976, с. 135–138.
146. Францевич И.Н., Карпинос Д.М., Ягупольская Л.Н. и др. – Порошковая металлургия, 1981, № 11, с. 85–87.
147. Францевич И.Н., Теодорович О.К. – В кн.: Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов. Киев: Изд-во АН УССР, 1955, с. 79–116.
148. Францевич И.Н., Теодорович О.К., Бойко Е.Б. – В кн.: Порошковая металлургия и металлообработка; Сборник докладов научно-технического семинара. Ереван: Армянский комитет порошковой металлургии, 1965, с. 35–49.
149. Францевич И.Н., Ягупольская Л.Н., Лавренко В.А. и др. – ДАН СССР, 1974, т. 214, № 5, с. 1128–1130.
150. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1: Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1962. 608 с.
151. Хорошун Л.П., Маслов Б.П. Методы автоматизированного расчета физико-механических постоянных композиционных материалов. Киев: Наукова думка, 1980. 156 с.
152. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 363 с.
153. Чубаров В.М., Левинский Ю.В., Салибеков Е.В. и др. – Проблемы прочности, 1971, № 7, с. 100–104.
154. Шамрай Ф.И., Харитонов В.И., Горшкова Л.В. Сплавы вольфрама, молибдена и ниobia с бором и углеродом. М.: Наука, 1974. 118 с
155. Шетаев Б.В., Прилепский В.Н., Лапидовская Л.А. и др. – Механика полимеров, 1978, № 2, с. 253–256.
156. Шоршоров М.Х., Коллашников А.И., Костиков В.И. Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей. М.: Машиностроение, 1981, 272 с.
157. Шоршоров М.Х., Савватеева С.М., Гусев О.В. и др. – В кн.: Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наукова думка, 1976, вып. 1, с. 86–89.

158. Шоршоров М.Х., Савватеева С.М., Сыркин В.Г. и др. – Физика и химия обработки материалов, 1976, № 4, с. 141–143.
159. Шоршоров М.Х., Савватеева С.И., Чернышева Т.А. и др. – В кн.: Композиционные материалы. М.: Наука, 1981, с. 70–73.
160. Элиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Справочник: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1970. Т. 1. 456 с., т. 2. – 472 с.
161. Энциклопедия неорганических материалов/Под ред. Федорченко И.М. Киев: Изд-во УРЭ, 1977. т. 2. 813 с.
162. Ahmad Iqbal, Barranco J.M. – Metallurgical Transactions, 1973, v. 4, № 3, p. 793–797.
163. Alexander J.A. – Metals Engineering Quarterly, 1970, № 2, p. 22–40.
164. Alexander J.A. – Materials Engineering, 1968, v. 68, № 1, p. 58–63.
165. Alexander J.A., Davies L.G. – In 15-th National Symposium SAMPE, 1969, p. 125–137.
166. Amateau M.F. – J. Composite Materials, 1976, № 10, p. 279–296.
167. Amateau M.E., Hanna W.D. – In: Proc. of the 1975 Intern. Conf. in Composite Mater. N.Y., Publ. of Metals. Soc. AIME, 1975, № 1, p. 586–601.
168. Banker J.G. – SAMPE Quarterly, 1974, v. 5, № 2, p. 39–46.
169. Bohlman R.E., Otto O.R. – J. Aircraft, 1975, v. 12, № 11, p. 872–878.
170. Burte H.M., Lynch C.T. – In: Metal Matrix Composites. Philadelphia: Pergamon Press, 1968, p. 3–7.
171. Calow C.A., Moor A. – In: Practical Metallic Composites. L., 1974, p. 1317–1319.
172. Camahort J.L., Knikonis V.L., Wawner F.E. – SAMPE Quarterly, 1975, v. 6, № 4, p. 40–43.
173. Cantargel M., Marchal M.Z. Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires., 1972, v. 9, № 1, p. 93–100.
174. Colling D.A. – Journal of Applied Physics, 1968, v. 39, № 2, p. 1; 606–609.
175. Cunningham A.L., Davies L.G., Alexander J.A. – In: 14-th National Symposium SAMPE, N.–Y., 1968, p. 11–12.
176. Cunningham A.L., Davies L.G., Alexander J.A. – In: 14-th National Symposium SAMPE. N.–Y., 1968, p. 1469–1475.
177. Davin A., Leroy C., Coutouradeius D., Habraken L. – Cobalt, 1963, № 19, p. 51–56.
178. Dean A. V. – The journal of the Institute of Metals, 1967, v. 95, № 3, p. 79–86.
179. De lamotte E., Perry A.J. – Chemical Abstracts, 1971, v. 75, № 12, p. 189–191a.
180. Dhingra A.K. – Chemical Technology, 1981, v. 11, № 10, p. 600–608.
181. Frey G.S. – Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 1932, Bd 38, № 5, S. 260–272.
182. Ganguly B., Woodhouse J. – Int. J. Powder Met. and Powder Technol., 1974, v. 2, № 10, p. 87–99.
183. Gebhart E., Obrowski W. – Z. Metallk., 1953, Bd 44, № 2, S. 154–159.
184. Gremion R., Moreau M., Jouyet G., Mollet P. – Bulletin d'inform Sci Commissariat a l'énergie Atomique, 1971, № 1, p. 111–118.
185. Gulec A.S., Baldwin D.M. – Composites, 1975, v. 6, № 3, p. 129–130.
186. Harry E., Handler C., Donald F., Baxter. – Metal Progress, 1978, v. 113, № 1, p. 28.
187. Hartman H.S. – Textilberichte Melian Textilberichte, 1982, Bd 63, № 1, S. 13–14.
188. Hescovici P., Binescu S. – Metallurgia, 1968, № 77, p. 420–425.
189. Hoover W.R. – J. Composite Materials, 1977, v. 11, № 1, p. 17–19.
190. Ignatovitz E. – Aluminium, 1974, Bd 50, № 11, S. 726–730.
191. Ignatovitz E. – Aluminium, 1974, Bd 50, № 5, S. 334–338.
192. Jackson P.W. – Metals Eng. Quarterly, 1969, v. 9, № 1, p. 22–25.
193. Jenkins K., Timothy A. – Fibre Sci and Technology, 1982, v. 17, № 3, p. 205–209.

194. *Kelly A.* Strong Solids. Oxford: Clarendon Press, 1973. 261 p.
195. *Khan I.H.* — Metallurgical Transactions, 1976, v. 7A, № 9, p. 1281–1282.
196. *Kieffer K., Jangg G., Crosz F.* — Powder Metallurgy International, 1971, v. 3, № 4, p. 179–183.
197. *Kingery W.D.* — J. Amer. Ceram. Soc., 1957, v. 40, № 9, p. 306–309.
198. *Lamotte E., Phillips K., Perry A.L., Killias H.K.* — J. Materials Sci., 1972, v. 7, № 3, p. 346–348.
199. *Levitt A., Di Cesare E., Wolf S.* — Metallurgical Transactions, 1972, v. 3, № 12, p. 2455–2459.
200. *Lawrence G.D.* — Modern Casting, 1973, v. 63, № 8, p. 51–53.
201. Metal-Matrix Composites: Status and Prospects. Rep. of the ad. Hoc. Committee on Metal-Matrix Compos. Washington, National Academy of Science, 1974, № 12, 37 p.
202. *Min B.K., Crossman F.W.* — J. Composite Materials, 1982, v. 16, № 5, p. 183–203.
203. *Obinatal J., Comatsu N.* — Light Metals, 1964, № 14, p. 226–228.
204. *Petrasek D.W., Signorelli R.A., Meeton I.W.* — In: 12-th Nat. Sympos. SAMPE, California, 1967, p. 4–10.
205. *Prewo K.M.* Composite Materials, 1978; v. 12, № 1, p. 40.
206. *Restall J.E., Burwoos-Smith A., Waller K.F.A.* — Metal and Materials, 1970, № 4, p. 467–472.
207. *Rubin Z.* — SAMPE Journ., 1979, v. 15, № 4, p. 4–10.
208. *Shahparast F., Davies B.L.* — Wear, 1978, v. 50, № 1, p. 145–153.
209. *Stolarz S.* — Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 1974, Bd 22, № 3, p. 188–209.
210. *Taborovsky L., Sebo P., Sadovsky J.* — Kovove Mater., 1981, v. 19, № 2, S. 210–216.
211. *Teiko Obuchi, Teruhisa Watanabe* — J. of Japan Society of Powder Metallurgy, 1970, v. 16, № 8, p. 351–355.
212. *Turner P.S.* — Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1964, v. 37, № 10, p. 83–86.
213. *Veidis MaV.* — Steel Powder metallurgy and powder technology, 1976, v. 12, № 2, p. 127–130.
214. *Vidos A.E., Camahort J.L., Grossman F.W.* — J. Composite Materials, 1969, v. 3, № 2, p. 254–261.
215. — Aviation Week and space Technology, 1976, v. 104, № 4, p. 73–77.
216. *Wilcox B.A., Clower A.H.* — Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 5, p. 935–939.

Научное издание

Лев Иосифович Тучинский

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ,
ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ**

Редактор издательства Е.Н. Ставицкая
Художественный редактор А.А. Якубенко
Технический редактор Е.К. Астафьева
Корректор В.С. Колганова
Обложка художника В.И. Пономаренко

ИБ № 2732

Бумага

Подписано в печать 21.02.86 Т-03681 Формат бумаги 60×90 1/16
оффсетная № 2 Печать оффсетная Усл. печ. л.13,0 Усл. кр.-отт. 13,25
Уч.-изд. л. 14,09 Тираж 1625 экз. Заказ 581 Цена 2 р. 10 к. Изд. № 1032

Набрано в издательстве "Металлургия"
на НПТ оператором В.Д. Торопковой

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
109033, г. Москва, Волочаевская ул., д. 40