

УДК 621.763;539.422.5

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ УВ НА КИНЕТИКУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕАЛЮМИНИЕВОГО КМ

П. В. Соловьев¹, А. И. Гомзин², Р. Ф. Галлямова³

¹paulnightingale@mail.ru, ²andre-gomzi@yandex.ru, ³rida_gallyamova@mail.ru

¹⁻³ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ)

³ФГБНУ «Уфимский институт химии РАН» (УФИХ УФИЦ РАН)

Поступила в редакцию 07.04.2020

Аннотация. В работе представлены исследования механических свойств углеалюминиевых композитов без покрытия и с покрытием оксида титана различной толщины на поверхности углеродных волокон. Проведены исследования влияния наличия и толщины барьерных покрытий на поверхности углеродных волокон на термодинамическое поведение и механические свойства углеалюминиевых композитов при статическом и динамическом нагружении. Проведен анализ композита методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что оксидное покрытие на волокнах увеличивает прочность композита в целом ввиду снижения взаимодействия на межфазной границе.

Ключевые слова: композит; углеродное волокно; алюминий; прочность; золь-гель метод; ударная вязкость; оксидное покрытие; поверхность раздела; ДСК; фрактотография.

ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы (КМ) с алюминиевой матрицей, армированной непрерывными углеродными волокнами (УВ), являются перспективными материалами для применения в различных областях промышленности. Ввиду низкой плотности и коэффициента теплового расширения, а также высоких удельной прочности, жесткости и теплопроводности данный композит представляет большой интерес для аэрокосмической и авиационной отраслей [1, 2].

По причине малого диаметра армирующих волокон для изготовления углеалюминиевых композитов применяют жидкофазные методы, и в связи с этим основной проблемой при получении металлматричных композитов жидкофазным методом является интенсивное химическое взаимодействие между УВ и матрицей, сопровождающееся

образованием кристаллов карбида алюминия на межфазной границе. При этом хрупкие гигроскопичные карбиды создают чрезвычайно прочную межфазную связь и могут являться концентраторами напряжений, значительно ухудшая свойства композита. Один из методов борьбы с ними – нанесение защитных покрытий на волокна. Перспективным способом создания защитных покрытий на волокнах является золь-гель метод. Он позволяет получать на различных поверхностях тонкие пленки оксидов различного состава. С помощью золь-гель технологии возможно получение тонких керамических пленок на любых поверхностях различных материалов, в т. ч. и на разного рода волокнах [3, 4].

В рамках данной статьи были проведены исследования на углеалюминиевых композитах с покрытием диоксида титана на поверх-

ности УВ. Было изучено влияние барьерных покрытий на поверхности волокон на механические и термодинамические свойства углеалюминиевых композитов.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала армирования использовалась однонаправленная углеродная ткань марки УМТ49-12К-ЕР (Россия), а в качестве материала матрицы – алюминий технической чистоты А7 с массовой долей алюминия не менее 99,7 %. Предварительно углеродная ткань подвергалась термообработке при температуре 400 °С в течение 20 мин для удаления с поверхности полимерного аппрета [5]. Нанесение TiO_2 покрытия осуществлялось методом погружения волокон в золь-гель раствор, который приготавливался по методике, описанной в работах [6, 7]. Нанесение покрытия производилось по схеме: выдержка углеродной ткани в золь-гель растворе в течение 5 мин с дальнейшей сушкой при комнатной температуре в течение 30 мин, затем медленный нагрев до температуры 500 °С (скорость нагрева 2,5 °С/мин), выдержка при данной температуре – 30 мин. На поверхность ткани наносили одно-, двух- и трехслойное покрытие.

Композиты, армированные непрерывным УВ без покрытия и с покрытием, были получены методом жидкофазной пропитки под давлением (пакетной формовкой). Технология получения углеалюминиевых пластин описана в [8].

Механические испытания на ударный изгиб образцов углеалюминия были проведены на основе ГОСТ 9454-78. Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах. Поверхность и морфология образцов изучалась на растровом электронном микроскопе (JEOL JSM - 6490LV).

Анализ углеалюминиевого композита с покрытием и без проводился на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch STA 409PC. Нагрев производился в защитной атмосфере аргона до температуры 700 °С со скоростью 50 К/мин, затем производилось охлаждение до комнатной температуры с такой же скоростью.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все исследуемые в данной работе углеалюминиевые композиты имеют полную пропитку, что исключает возможность искажения механических характеристик материала по причине наличия пор, непропитанных областей и других дефектов.

Механические испытания на трехточечный изгиб термообработанных образцов КМ без покрытия и с TiO_2 покрытием.

В предыдущей работе [7] углеалюминиевые образцы с одинарным, двойным и тройным TiO_2 покрытиями и без покрытия на волокнах были термически обработаны при различных температурах и испытаны на трехточечный изгиб. В работе было установлено, что с увеличением количества слоев покрытия и температуры ТО изгибная прочность композитов может увеличиться в 2 раза. Объясняется это явление, во-первых, подавлением химического взаимодействия УВ и расплава алюминия с последующим образованием хрупкой фазы карбида алюминия, а, во-вторых, релаксацией остаточных внутренних напряжений в композите. Характер излома композитов коррелирует с показаниями изгибной прочности каждого из образцов, отражая прямую зависимость рельефности поверхности разрушения углеалюминия от степени химического взаимодействия на границе матрица/волокно.

Проведенные исследования показали работу углеалюминиевых композитов, армированных волокнами с покрытиями и без, при воздействии на них статических нагрузок. Однако для более полной характеристики углеалюминиевых композитов и влияния диоксидного покрытия на прочностные характеристики материала необходимо проведение динамических испытаний, в частности испытаний на ударный изгиб.

Для определения ударной вязкости композитов углеалюминиевые пластины были разделены на образцы прямоугольной формы с длинной стороной, параллельной направлению укладки волокна.

В результате проведения динамических испытаний средние показатели ударной вязкости образцов углеалюминиевых композитов составили: без покрытия –

74 кДж/м²; с одинарным покрытием – 87 кДж/м²; с двойным покрытием – 56 кДж/м²; с тройным покрытием – 88 кДж/м². Результаты ударной вязкости с показателями изгибной прочности в зависимости от количества слоев представлены в табл. 1.

Несмотря на выбивающиеся показатели серии с двойным TiO₂ покрытием, прослеживается тенденция к возрастанию вязкости с увеличением слоев диоксидного покрытия. Однако нужно иметь в виду, что КМ в целом не пластичны и вязкое разрушение определяется только матрицей.

Таблица 1

Зависимость изгибной прочности и ударной вязкости углеалюминия от количества слоев TiO₂

Кол-во слоев TiO ₂	Изгибная прочность, МПа [7]	Ударная вязкость, кДж/м ²
0	105	74
1	228	87
2	287	56
3	310	88

Изломы углеалюминиевых композитов после испытаний коррелируют с результатами ударной вязкости (рис. 1), они визуально аналогичны изломам, полученным

ранее при испытаниях на трехточечный изгиб [7].

В микромасштабе каждый излом соответствует показателю вязкости – чем более высокое значение ударной вязкости, тем более развита поверхность излома. Как было сказано ранее, вязкость композита будет определяться матрицей, соответственно, области алюминия вокруг волокон будут тем более вязкие, чем меньше образовалось хрупкой фазы карбида алюминия (разрушение алюминия обладает признаками вязкого разрушения). При этом если карбида алюминия мало, адгезионная прочность между волокнами и матрицей будет не слишком высокая и не слишком сильная – волокна будут выдергиваться из матрицы более свободно. Между образцами без покрытия, с одинарным и тройным покрытием прослеживается зависимость увеличения вязкости с возрастанием слоев покрытия, однако образцы с двойным покрытием выбиваются из этой закономерности, что нашло отражение и в характере изломов этой серии композита (рис. 1, б) – поверхность разрушения этих образцов наименее рельефная, с малым количеством гребней алюминия и без торчащих волокон.

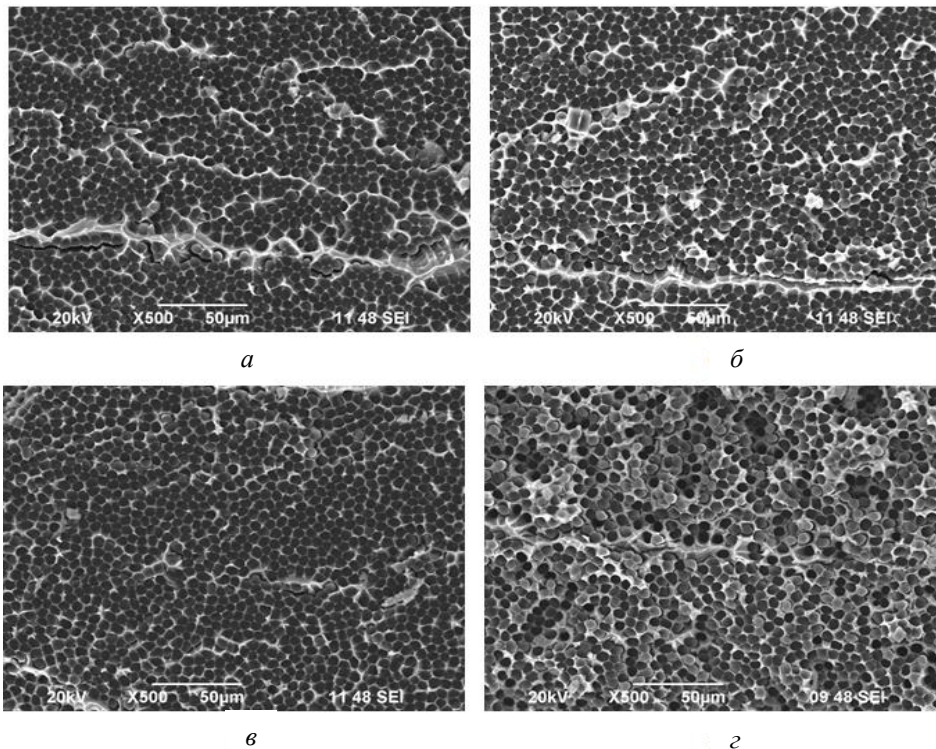


Рис. 1. Поверхности разрушения образцов углеалюминия: а – без покрытия; б – с одинарным покрытием; в – с двойным покрытием; г – с тройным покрытием

Фрактография образцов в макромасштабе (рис. 2) не показала каких-либо характерных для металла зон разрушения – вероятнее всего, разрушение образцов происходило с равномерным распространением трещины по тому же механизму, что имел место при испытаниях на трехточечный изгиб, т. е. плоская трещина легко распространяется в областях с высокой плотностью углеродных волокон и окружающей их матрицей с карбидами алюминия. В зоне, свободной от волокон, в вершине трещины происходила микропластическая деформация, повышающая энергию разрушения материала.

Отличие от испытаний на трехточечный изгиб наблюдается при исследовании образцов композита с двойным покрытием TiO_2 , которые в случае динамических испытаний на ударный изгиб показывают самую низкую из сравниваемых типов композитов величину ударной вязкости – 56 кДж/м^2 . Единственным объяснением данного явления может служить предположение, что покрытие ввиду локального разрушения с образованием мелких оксидных частиц может выполнять две роли – служить барьером для ограничения взаимодействия компонентов композита (там, где оно сохранилось на поверхности волокна) и быть концентратором напряжений (там, где оно отслоилось и образовало мелкие частицы, имеющие остроугольную форму). В этом случае двойное покрытие диоксида титана может в большей степени играть отрицательную роль ввиду того, что положительный эффект ограничения химического взаимодействия перекрывается негативным эффектом концентрации напряжений от образовавшихся оксидных частиц с определенными размерами и формой [9].

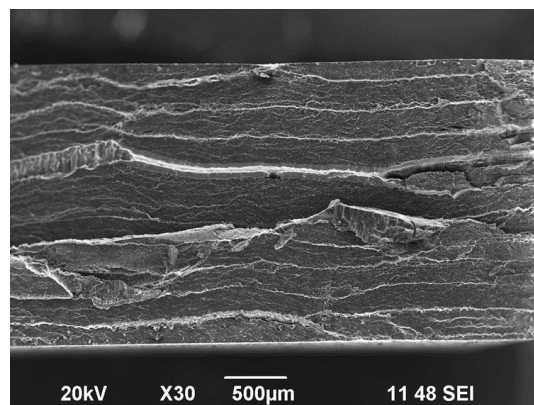
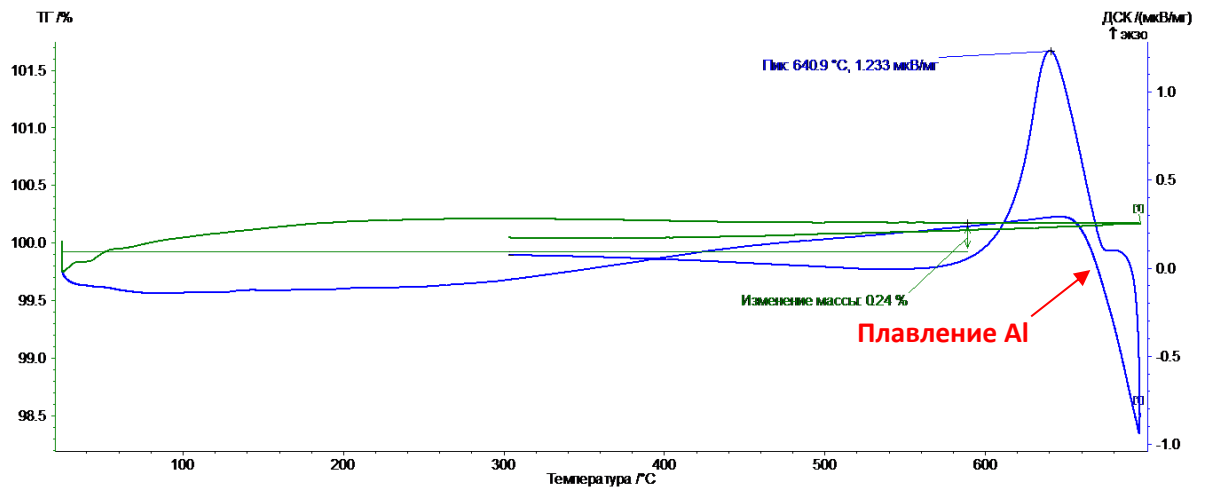


Рис. 2. Общий вид излома углеалюминиевого композита после испытаний на ударную вязкость (образец без покрытия на волокнах)

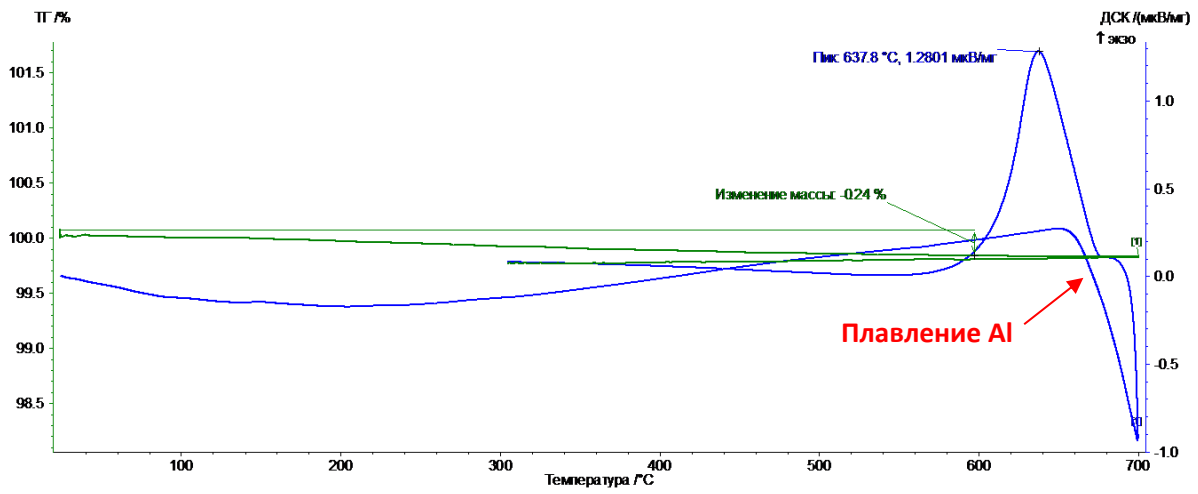
Анализ углеалюминиевого композита методом ДСК.

На рис. 3 представлены полученные ДСК кривые. В интервале температур $635\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается эндотермический пик, который связан с расплавлением алюминия, и экзотермический пик, свидетельствующий о начале кристаллизации алюминия. Пиков, свидетельствующих о химическом взаимодействии между алюминиевой матрицей и волокном/покрытием TiO_2 в процессе нагрева, не обнаружено.

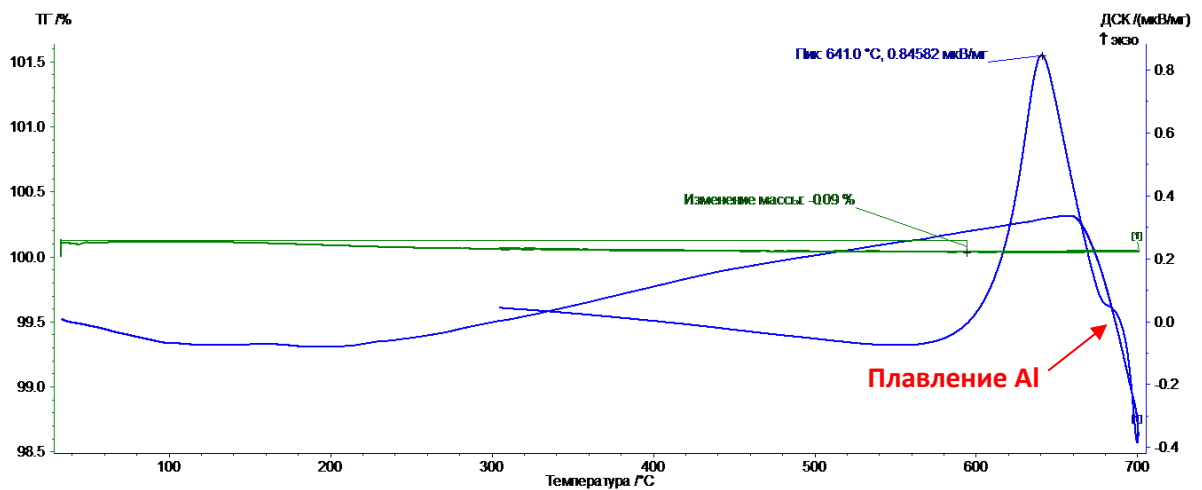
По результатам ДСК можно сделать вывод о том, что в образцах без покрытия и с покрытием экзотермическая энергия больше на $15\text{--}20 \%$ по сравнению с образцами с двух- и трехслойным покрытием, что свидетельствует об уменьшении взаимодействия между матрицей и волокном при наличии барьерного покрытия достаточной толщины. Кроме того, данный факт подтверждает предположение об образовании дисперсных частиц оксида в образце с двойным покрытием, ведущим к снижению вязкости (т. к. основную роль по предотвращению взаимодействия компонентов композита покрытие выполняет).



a



б



в

Рис. 3. Кривые ДСК для образцов композита: *a* – без покрытия; *б* – с TiO_2 ; *в* – с тройным TiO_2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были сделаны следующие выводы.

1. Результаты механических испытаний на ударную вязкость сопоставимы с результатами испытаний на трехточечный изгиб. В обоих случаях TiO_2 покрытие улучшает механические характеристики, кроме двухслойного TiO_2 покрытия, что может быть связано с разрушением двойного покрытия на мелкие оксидные частицы, которые в случае динамических нагрузок могут стать отрицательным фактором, снижающим ударную вязкость. В целом тройное покрытие диоксида титана увеличило изгибную прочность углеалюминиевого композита более чем в 2 раза, а ударную вязкость – на 19 %.

2. Исследования с помощью ДСК показали, что в образцах без покрытия и с одинарным покрытием экзотермическая энергия больше на 15–20 % по сравнению с образцами с двух- и трехслойным покрытием, что свидетельствует об уменьшении взаимодействия между матрицей и волокном при наличии барьерного покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Effect** of fiber orientation on mechanical properties of 2D-Cf/Al composites by liquid-solid extrusion following vacuum infiltration technique / L. H. Qi, et. al. // *Materials Science and Engineering: A*. 2015. Vol. 625. Pp. 343-349. [L. H. Qi, et. al., "Effect of fiber orientation on mechanical properties of 2D-Cf/Al composites by liquid-solid extrusion following vacuum infiltration technique", in *Materials Science and Engineering: A*, vol. 625, pp. 343-349, 2015.]

2. **Carbon** Long Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites – Parameter Studies and Numerical Simulations of the Infiltration Process / H. Ballmes, et. al. // *Advanced engineering materials*. 2010. Vol. 12, No. 7. Pp. 577-583. [H. Ballmes, et. al., "Carbon Long Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites – Parameter Studies and Numerical Simulations of the Infiltration Process", in *Advanced engineering materials*, vol. 12, no. 7. pp. 577-583, 2010.]

3. **Preparation** and characterization of TiO_2 thin films by the sol-gel process / T. Wen, et. al. // *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36. Pp. 5923-5926. [T. Wen, et. al., "Preparation and characterization of TiO_2 thin films by the sol-gel process", in *J. Mater. Sci.*, vol. 36, pp. 5923-5926, 2001.]

4. **Investigation** of Protective Coatings for Carbon Fibers by the Sol-Gel Method / R. F. Gallyamova, et. al. // *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 284. Pp. 1242-1247. [R. F. Gallyamova, et. al., "Investigation of Protective Coatings for Carbon Fibers by the Sol-Gel Method", in *Solid State Phenomena*, vol. 284, pp. 1242-1247, 2018.]

5. **Подготовка** углеродного волокна к нанесению интерфазного покрытия для композиционных материалов с керамической матрицей / М. И. Валуйева и др. // *Труды ВИАМ*. 2017. № 10 (58). С. 79–89. [M. I. Valuyeva, et. al., "Preparation of carbon fiber for applying an interphase coating for composite materials with a ceramic matrix", (in Russian), in *Trudy VIAM*, no. 10 (58), pp. 79-89, 2017.]

6. **Preparation** of titanium dioxide immobilized on carbon fibers annealed in steam ambient and their photocatalytic properties / H. Hu, et. al. // *Textile Research Journal*. 2016. Vol. 87 (18). Pp. 2233-2241. [H. Hu, et. al., "Preparation of titanium dioxide immobilized on carbon fibers annealed in steam ambient and their photocatalytic properties", in *Textile Research Journal*, vol. 87 (18), pp. 2233-2241, 2016.]

7. **Соловьев П. В., Галлямова Р. Ф., Гомзин А. И.** Влияние параметров барьерного покрытия на прочность композитов с металлической матрицей // *Письма о материалах*. 2019. № 9 (3). С. 360–365. [P. V. Soloviev, R. F. Gallyamova, A. I. Gomzin, "The influence of barrier coating parameters on the strength of metal matrix composites", (in Russian), in *Pis'ma o materialah*, no. 9 (3), pp. 360-365, 2019.]

8. **Galyshv S., Gomzin A., Musin F.** Aluminum Matrix Composite Reinforced by Carbon Fibers // *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 11. Pp. 281-285. [S. Galyshv, A. Gomzin, F. Musin, "Aluminum Matrix Composite Reinforced by Carbon Fibers", in *Materials Today: Proceedings*, vol. 11, Pp. 281-285, 2019.]

9. **Wong C. S., Pramanik A., Basak A. K.** Residual stress generation in metal matrix composites after cooling // *Materials Science and Technology*. 2018. Vol. 34. Pp. 1388-1400. [C. S. Wong, A. Pramanik, A. K. Basak, "Residual stress generation in metal matrix composites after cooling", in *Materials Science and Technology*, vol. 34, pp. 1388-1400, 2018.]

ОБ АВТОРАХ

СОЛОВЬЕВ Павел Владимирович, доц. каф. материаловедения и физики металлов. Дипл. инж. (УГАТУ, 2009), канд. техн. наук (УГАТУ, 2016). Иссл. в обл. механики и технологии изгот. издел. из композиц. материалов.

ГОМЗИН Андрей Игоревич, асп. каф. МиФМ. Дипл. магистр техн. и технол. по спец. материаловед. (УГАТУ, 2018). Иссл. в обл. композиц. материалов.

ГАЛЛЯМОВА Рида Фадисовна, инж. каф. МиФМ. Дипл. магистр техн. и технол. по спец. материаловед. (УГАТУ, 2017). Иссл. в обл. нанесений покрытий и композиц. материалов.

METADATA

Title: Influence of Cf oxide coating on the kinetics of interface interaction and mechanical properties of Cf/Al composite.

Authors: P. V. Soloviev¹, A. I. Gomzin², R. F. Gallyamova³

Affiliation:

¹⁻³ Ufa State Aviation Technical University (UGATU), Russia.

³ Ufa Chemistry Institute of RAS, Russia.

Email: ¹paulnightingale@mail.ru, ²andre-gomzi@yandex.ru, ³rida_gallyamova@mail.ru

Language: Russian.

Source: Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa State Aviation Technical University), vol. 24, no. 2 (88), pp. 43-49, 2020. ISSN 2225-2789 (Online), ISSN 1992-6502 (Print).

Abstract: The paper presents studies of carbon-aluminum composites with an oxide coating of various thickness on the surface of carbon fibers. The influence of the presence and thickness of the barrier coated on the surface of carbon fibers on the thermodynamic behavior and mechanical properties of carbon-aluminum composites under static and dynamic loading is studied.

Key words: composite; the carbon fiber; strength; sol-gel method; impact toughness.

About authors:

SOLOVIEV, Pavel Vladimirovich, Assistant Prof., Dept. of Materials Technology and Metals Physics. Dipl. Engineer (UGATU, 2009). Can. of Tech. Sci. (UGATU, 2016). Researches in area of mechanics and manufacturing technology of products made of composite materials.

GOMZIN, Andrey Igorevich, postgraduate student of the Dept. of Materials Technology and Metals Physics. Dipl. master tech. and technol. by material science (UGATU, 2018). Researches in area of composite materials.

GALLYAMOVA, Rida Fadisovna, Engineer of the Dept. of Materials Technology and Metals Physics. Dipl. master tech. and technol. by material science (UGATU, 2017). Researches in area of coatings and composite materials.