

УДК 669.018.95

*В.М. Серпова¹, А.А. Шавнев¹, Ю.О. Соляев², М.В. Прокофьев², Л.Н. Рабинский²***ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА, АРМИРОВАННОГО ВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-5-5

В работе отражены результаты исследования границ раздела в металлическом композиционном материале (МКМ) на основе алюминиевого сплава, армированном волокнами оксида алюминия. В качестве исходных компонентов были использованы непрерывные волокна оксида алюминия и сплав системы Al–Mg–Cu. Методами рентгенографического и рентгеновского флуоресцентного химического анализов исследован состав и структура материалов, выполнена оценка объемного содержания межфазных зон в МКМ.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 12.1. «Металлические композиционные материалы (МКМ), армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: *металлический композиционный материал, непрерывные волокна оксида алюминия, граница раздела, межфазные слои, шпинель.*

The paper presents results of investigation of interfaces in composite metal material (MMC) based on aluminum alloy reinforced by alumina fiber. The continuous fibers of alumina and Al–Mg–Cu alloy are used as precursor components. The chemical composition and structure of the investigated materials, estimation of the volume fraction of interfacial zones in microns is performed by methods of x-ray and x-ray fluorescence analysis.

The work is executed within implementation of the complex scientific direction 12.1. «Metal composite materials (MCM) reinforced by particles and fibers of refractory compounds» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: *metal matrix composite material, continuous alumina fiber, interface, interfacial layers (spinel).*

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» [Moscow Aviation Institute (National Research University)] E-mail: mai@mai.ru

Введение

Возможность реализации проектов для создания новых перспективных образцов аэрокосмической техники, определяющих уровень научно-технического прогресса общества, в значительной мере обусловлена наличием материалов, отвечающих условиям их работы в конструкциях. Несмотря на успехи теоретического и практического материаловедения за последние годы, проблема новых авиационных материалов стоит сейчас не менее остро чем 50 лет назад [1–4].

Одним из эффективных путей решения этой задачи является разработка композиционных материалов (КМ) на металлической матрице с армирующей фазой и технологий их изготовления – в частности металлического композиционного материала

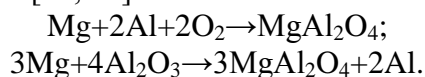
(МКМ) на основе алюминиевой матрицы, упрочненной непрерывными волокнами Al_2O_3 . С помощью композиционных материалов возможно совершенствовать уже освоенные промышленностью изделия путем замены традиционных материалов и осваивать производство новых изделий, которые в принципе могут быть созданы только при использовании таких материалов. Причем наибольший эффект от применения КМ достигается в высоконагруженных конструкциях, к которым предъявляются жесткие требования по снижению их массы – например, в аэрокосмической промышленности [5–8].

Основным способом получения МКМ системы $Al-Al_2O_3$ является вакуумно-компрессионная пропитка волокнистой заготовки расплавом. Однако применение этого метода связано с рядом проблем, обусловленных обеспечением связи на границе раздела «волокно–матрица» [8–11].

Свойства границы раздела – в первую очередь, адгезионное взаимодействие волокна и матрицы – определяют уровень свойств КМ и их сохранение при эксплуатации. Локальные напряжения в КМ достигают максимальных значений как раз вблизи или непосредственно на границе раздела, где обычно и начинается разрушение материала. Поэтому для достижения высоких механических характеристик, в композиционном материале необходимо реализовать эффективную передачу нагрузки от матрицы к армирующему наполнителю. Адгезионная связь по границе раздела не должна разрушаться под действием внешней нагрузки и при возникновении термических и усадочных напряжений, возникающих вследствие различия значений температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) матрицы и волокна. Высокая прочность КМ реализуется при хорошей смачиваемости матричным сплавом армирующего компонента. Однако, как правило, межфазное взаимодействие приводит к образованию хрупких соединений, которые являются причиной хрупкого разрушения МКМ [11–13].

При изготовлении МКМ системы $Al-Al_2O_3$ вокруг волокон в матрице могут образовываться межфазные слои, состоящие из шпинелей $MgAl_2O_4$ и/или $CuAl_2O_4$, в зависимости от состава матрицы. Существует предположение, что при добавлении магния в алюминиевый сплав происходит сегрегация его на межфазной границе и таким образом улучшается смачивание и адгезия в МКМ системы $Al-Al_2O_3$ [14–16].

Шпинель состава $MgAl_2O_4$ может образовываться по двум идентичным реакциям – при взаимодействии магния с алюминием и магния с волокнами $\alpha-Al_2O_3$, согласно термодинамическим расчетам [10, 17]:



Целью данной работы является исследование границ раздела МКМ на основе алюминиевого сплава, армированного непрерывными волокнами Al_2O_3 , на возможность образования межфазных слоев (шпинелей).

Материалы и методы

По жидкофазной технологии были изготовлены экспериментальные образцы МКМ, армированного непрерывными волокнами Al_2O_3 . В качестве матрицы использовали алюминиевый сплав системы $Al-Mg-Cu$ (с содержанием Mg: 1,2–1,8, Cu: 3,8–4,9). Содержание волокон в МКМ составляет 55% (объемн.).

Технологическими операциями получения образцов МКМ являлись: формирование методом намотки волокнистой заготовки из непрерывного волокна Al_2O_3 , вакуумно-компрессионная пропитка волокнистой заготовки расплавом матричного сплава, механическая обработка.

Рентгенографический анализ (РФА) проводили на аппарате ALR X'TRA (TermoFisher) в $Cu K_\alpha$ -излучении методом сканирования с использованием базы данных

PDF-2 и программного комплекса Crystallographica Search-Match Version 3.1.0.0 на образцах с продольным и поперечным расположением волокон.

Химический рентгенофлуоресцентный анализ проводили на установке ARL-Optim-X (TermoFisher) с использованием программы UQuant.

Результаты Рентгенографический анализ

Анализ проводили на образцах с продольным и поперечным расположением волокон относительно источника излучения. Для продольного и поперечного расположения волокон получены рентгенограммы, представленные на рис. 1, *a* и *б* соответственно. Количественный рентгенофазовый анализ выполнен с использованием программы Siroquant v.3. Отдельно исследованы волокна оксида алюминия, закрепленные на подложке из картона. Этот эксперимент проводили для оценки чувствительности и точности проводимого рентгенофазового анализа КМ. Сопоставление рентгенограммы волокна с эталоном (Star) базы данных приведено на рис. 2.

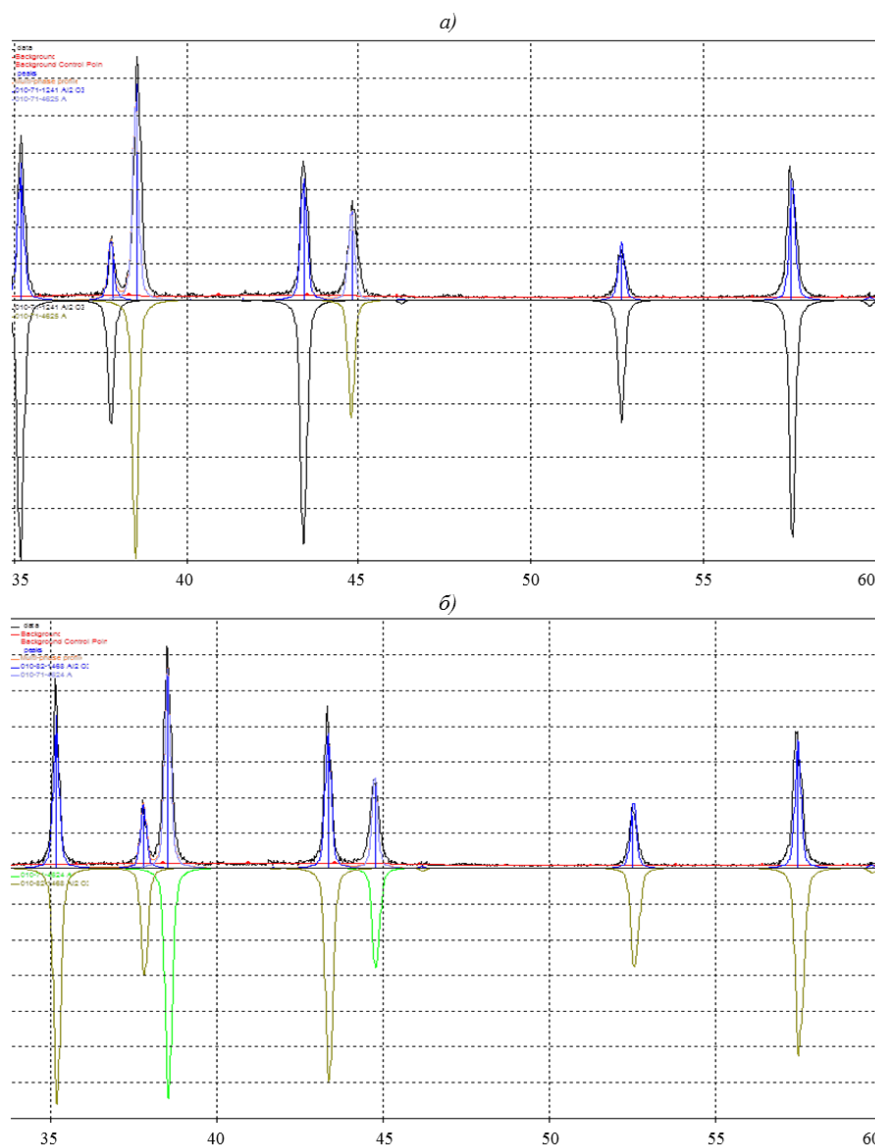


Рис. 1. Рентгенограммы композиционного материала при продольном (*a*) и поперечном (*б*) расположении волокон

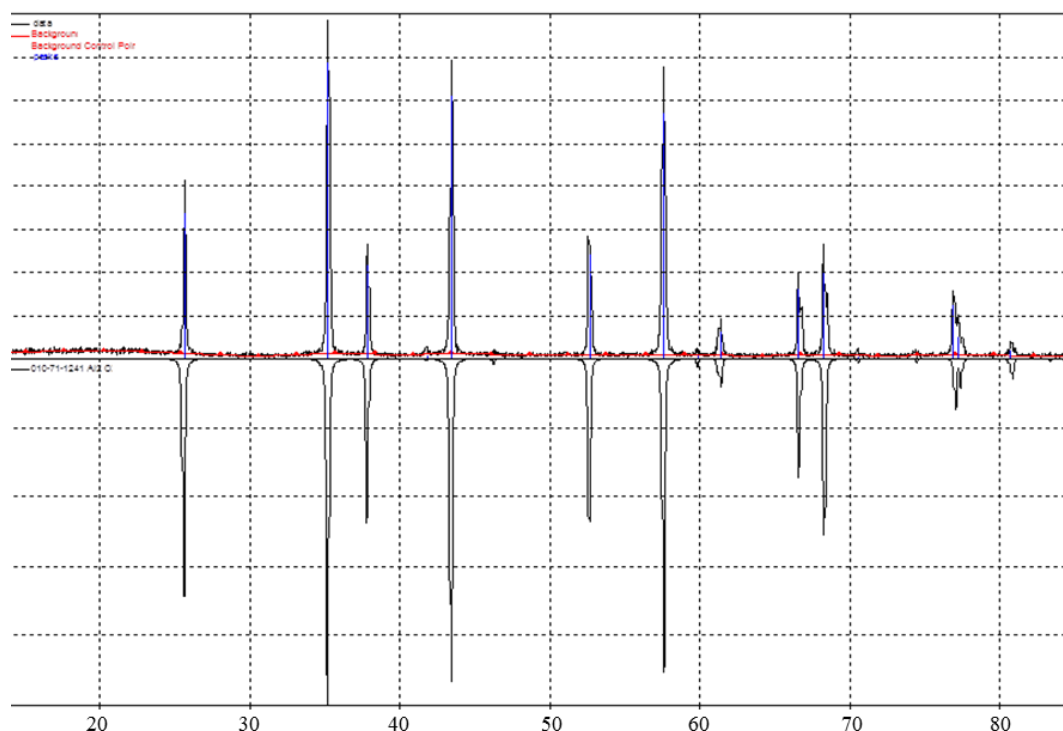


Рис. 2. Рентгенограмма исходных волокон оксида алюминия

В результате анализа рентгенограммы для образца КМ с продольным расположением волокон получены результаты, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Результаты анализа образца с продольным расположением волокон

Характеристика	Оксид алюминия	Алюминий
Формула	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al
PDF номер	010-71-1241	010-71-4625
Концентрация, % (по массе)	58	42
Всего пиков	25	5

В результате анализа рентгенограммы для образца КМ с поперечным расположением волокон получены результаты, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Результаты анализа образца с поперечным расположением волокон

Характеристика	Оксид алюминия	Алюминий
Формула	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al
PDF номер	010-82-1468	010-71-4624
Концентрация, % (по массе)	59	41
Всего пиков	25	5

В результате рентгенофазового анализа установлено, что образец преимущественно двухфазный, состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и твердого раствора меди в Al. Результаты измерений интенсивности для двух образцов (с продольным и поперечным направлением волокон) незначительно отличаются, что свидетельствует об отсутствии анизотропии в указанных направлениях.

Флюоресцентный химический анализ

При проведении флюоресцентного химического анализа вещества с содержанием <0,2% не учитывались. Анализ проводили с поправкой на обратное рассеяние. Используемое оборудование не позволяет выявить объемное содержание «легких» элементов, входящих в состав материала, – от водорода до фтора. В данном случае в явном виде не учитывается объемное содержание кислорода. Анализирующая программа позволяет только оценить объемное содержание элементов или их оксидов. Полученные результаты представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Массовое содержание в пересчете на оксиды

Вещество	Содержание, % (по массе)
Al ₂ O ₃	96,3
CuO	1,01
MgO	0,941
SiO ₂	0,752
Fe ₂ O ₃	0,395

Таблица 4

Массовое содержание в пересчете на металлическую фазу

Вещество	Содержание, % (по массе)
Al	94,14
Cu	2,03
Si	1,15
Mg	0,908
Fe	0,667

На основе полученных данных о составе (количественный РФА и химический состав) материала проведем оценку максимального возможного объемного содержания межфазных зон в КМ. Предположим, что весь выявленный в результате химического анализа объем оксидов магния и меди присутствует в материале только в составе шпинели, т. е. в виде соединения с оксидом алюминия. Проведены расчеты массовой доли оксидов CuO и MgO в соединениях CuAl₂O₄ и MgAl₂O₄ соответственно, тогда:

$$\omega_{\text{CuO}} = \frac{m_{\text{CuO}}}{m_{\text{CuAl}_2\text{O}_4}} = \frac{m_{\text{Cu}} + m_{\text{O}}}{2m_{\text{Al}} + 4m_{\text{O}} + m_{\text{Cu}}} = 0,44;$$

$$\omega_{\text{MgO}} = \frac{m_{\text{MgO}}}{m_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}} = \frac{m_{\text{Mg}} + m_{\text{O}}}{2m_{\text{Al}} + 4m_{\text{O}} + m_{\text{Mg}}} = 0,28,$$

где m – относительная масса соответствующего элемента или соединения; ω_{CuO} , ω_{MgO} – массовые доли оксидов CuO и MgO в соединениях в виде шпинели.

Далее определено возможное массовое содержание шпинелей $f_{\text{CuAl}_2\text{O}_4}$ и $f_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$ в композиционном материале:

$$f_{\text{CuAl}_2\text{O}_4} = f_{\text{CuO}} / \omega_{\text{CuO}};$$

$$f_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = f_{\text{MgO}} / \omega_{\text{MgO}},$$

где f_{CuO} и f_{MgO} – массовое содержание оксидов меди и магния в композиционном материале.

Определено объемное содержание шпинелей $\phi_{\text{CuAl}_2\text{O}_4}$ и $\phi_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$. Выразим массовое содержание оксидов через их объемные содержания:

$$\varphi_{\text{CuAl}_2\text{O}_4} = f_{\text{CuAl}_2\text{O}_4} \frac{\bar{\rho}}{\rho_{\text{CuAl}_2\text{O}_4}} = \frac{f_{\text{CuO}} \bar{\rho}}{\omega_{\text{CuO}} \rho_{\text{CuAl}_2\text{O}_4}} = \frac{\varphi_{\text{CuO}} \rho_{\text{CuO}} \bar{\rho}}{\omega_{\text{CuO}} \bar{\rho} \rho_{\text{CuAl}_2\text{O}_4}} = \frac{\varphi_{\text{CuO}} \rho_{\text{CuO}}}{\omega_{\text{CuO}} \rho_{\text{CuAl}_2\text{O}_4}};$$

$$\varphi_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = f_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} \frac{\bar{\rho}}{\rho_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}} = \frac{f_{\text{MgO}} \bar{\rho}}{\omega_{\text{MgO}} \rho_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}} = \frac{\varphi_{\text{MgO}} \rho_{\text{MgO}} \bar{\rho}}{\omega_{\text{MgO}} \bar{\rho} \rho_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}} = \frac{\varphi_{\text{MgO}} \rho_{\text{MgO}}}{\omega_{\text{MgO}} \rho_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}},$$

где $\bar{\rho}=3,4 \text{ г/см}^3$ – усредненная плотность композиционного материала; $\rho_{\text{CuAl}_2\text{O}_4}$, $\rho_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$ – плотности шпинелей, равные $\sim 3,6 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{CuO}}=6,3 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{MgO}}=3,6 \text{ г/см}^3$ – плотности оксидов; φ_{CuO} , φ_{MgO} – объемные содержания оксидов, найденные в экспериментах (см. табл. 3).

В результате проведения расчетов получена оценка объемного содержания шпинелей в МКМ:

$$\varphi_{\text{CuAl}_2\text{O}_4} = 3,75;$$

$$\varphi_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = 3,2.$$

Таким образом, в качестве оценки для объемного содержания слоев шпинелей, расположенных в МКМ вокруг волокон, получено значение 7%. В этом случае средняя толщина слоев шпинели на волокнах $d_{\text{шп}}$ находится из следующего выражения, определяющего объемное содержание шпинели:

$$\frac{(R_{\text{в}} + d_{\text{шп}})^2 - R_{\text{в}}^2}{R_{\text{в}}^2 / \varphi_{\text{в}}} = \varphi_{\text{CuAl}_2\text{O}_4} + \varphi_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} \rightarrow d_{\text{шп}} = 0,74 \text{ мкм},$$

где $R_{\text{в}}=12 \text{ мкм}$ – радиус волокон оксида алюминия; $\varphi_{\text{в}}=55\%$ – объемное содержание волокон.

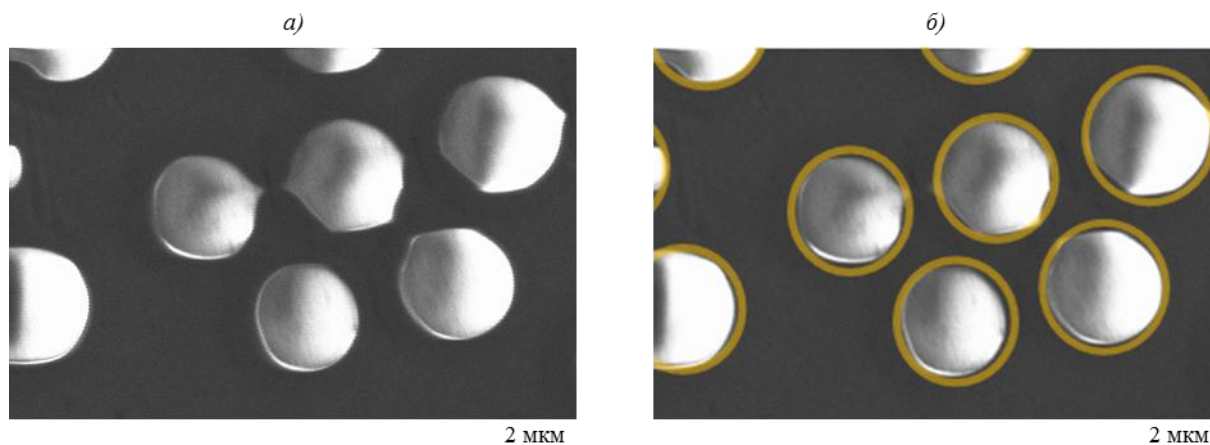


Рис. 3. Микроснимок шлифа структуры композита Al–Al₂O₃, полученный на электронном микроскопе EVO 50 (а) с указанием возможного расположения межфазных зон рассчитанной толщины (б)

На рис. 3 представлена приблизительная оценка вероятного расположения межфазных шпинельных зон, нанесенная на микроснимок шлифа исследуемого композиционного материала. Снимок получен на электронном микроскопе EVO 50, и межфазные зоны на нем визуально установить не удалось.

Обсуждение и заключения

По данным рентгенофазового анализа в образцах МКМ обнаружены только фазы Al и Al₂O₃, фазы шпинелей MgAl₂O₄ и CuAl₂O₄ не были обнаружены, что может быть связано с погрешностью метода, которая равна 5% (по массе). На основе полученных результатов анализа химического состава образца проведена оценка возможного максимального объемного содержания межфазных зон в МКМ, которая показала, что фаза шпинели может составлять: 3,75% – CuAl₂O₄, 3,2% – MgAl₂O₄, что соответствует

толщине межфазного слоя на волокнах, равной 740 нм. Визуально наличие этих зон на микроснимках шлифов КМ также не установлено. Таким образом, показано, что с помощью имеющихся стандартных методов исследования структуры и состава материалов не удается обнаружить наличие слоев шпинелей в межфазной зоне КМ. Однако с высокой вероятностью эти межфазные зоны малой толщины (<1 мкм) могут присутствовать в КМ. В дальнейшем в процессе выполнения работы планируется исследовать локальное изменение химического состава матричного материала вблизи волокон, а также провести расчет необходимой минимальной толщины межфазной зоны для эффективной передачи нагрузки при действии внешних механических или температурных напряжений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. *Алюминиевые сплавы // История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 143–156.*
3. Каблов Е.Н. *Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 86. №6. С. 520–530.
4. Каблов Е.Н. *Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии*. 2012. №3. С. 10–15.
5. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. *Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.06.2015).
6. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М., Демонис И.М. *Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №3. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.06.2015).
7. Щетанов Б.В., Купцов Р.С., Свистунов В.М. *Методы получения монокристаллических волокон оксида алюминия для создания композиционных материалов и высокотемпературной волоконной оптики // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №4. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.06.2015).
8. Гришина О.И., Кочетов В.Н., Шавнев А.А., Серпова В.М. *Аспекты применения высокопрочный и высокомодульных волокнистых металлических композиционных материалов авиационного назначения (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №10. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.06.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-5-5.
9. *Композиционные материалы: справочник / под ред. Д.М. Карпиноса. Киев: Наукова думка, 1985. С. 110–124.*
10. *Итоги науки и техники. Композиционные материалы / под ред. Л.П. Кобеца. М.: ВИНТИ, 1988. Т. 3. С. 65–75.*
11. Chawla N., Chawla K.K. *Metal Matrix Composites*. Springer Science+Business Media Inc., 2006. 401 p.
12. Шолошов М.Х., Колпашников А.И., Костиков В.И. и др. *Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей. М.: Машиностроение, 1981. С. 12–45.*
13. Вашуков Ю.А. *Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композитных материалов: мультимед. образоват. модуль. Самара: Изд-во СГАУ. 2012. (CD-R-диск).*
14. Ping Shen, Hidetoshi Fujii, Taihei Matsumoto, Kiyoshi Nog. *Critical Factors Affecting the Wettability of α -alumina by Molten Aluminum // J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 87. №11. P. 2151–2159.
15. Jonas T.R., Cornie J.A., Russell K.C. *Interfaces and Wetting of Alumina Particulates Preforms by Aluminum and Aluminum-Magnesium Alloys // Metall. Trans. A.* 1995. V. 26A. P. 1491–1497.
16. Hallstedt B., Liu Z.K., Agren J. *Reactions in Al_2O_3 -Mg Metal-Matrix Composites During Prolonged Heat-Treatment At 400°C, 550°C and 600°C // Mater. Sci. Eng. A.* 1993. V. 169. P. 149–157.
17. Levi C.G., Abbaschian G.L., Mehrabian R. *Interface Interactions During Fabrication of Aluminum Alloy – Alumina Fiber Composites // Metall. Trans.* 1978. V. 9A. P. 697–710.