УДК 546.62; 669-1 DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4512 Шифр специальности ВАК: 2.4.4

Формирование композитов с алюминиевой матрицей, армированных наночастицами карбида вольфрама

Д.С. Никитин¹, А. Насырбаев¹, А.И. Циммерман^{1⊠}, И.И. Шаненков^{2,1}, А.С. Сайгаш¹, А.А. Сивков¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск ² Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень

[⊠]alextsimmer@yandex.ru

Аннотация. Актуальность исследования связана тем, что композиты с металлической матрицей и конструкционные изделия на их основе крайне востребованы в различных отраслях промышленности, включая автомобилестроение, авиакосмическую промышленность, судостроение. Композиты с алюминиевой матрицей являются наиболее востребованными в силу того, что они совмещают в себе превосходную пластичность, низкую плотность, хорошую коррозионную стойкость алюминия и высокую прочность, твердость и износостойкость керамического армирующего компонента. Цель: получить объемные металломатричные композиты Al-WC с разным содержанием армирующей фазы и с повышенными физико-механическими характеристиками методом искрового плазменного спекания. Объекты: спеченные объемные изделия из чистого алюминия, полученные при 400, 450, 500, 550, 600 °С, и объемные металломатричные композиты Al-1%WC, Al-5%WC, Al-10%WC, Al-15%WC, полученные при 600 °С. Методы: искровое плазменное спекание; рентгеновская дифрактометрия (рентгенофазовый анализ); сканирующая электронная микроскопия; индентирование (измерение микротвердости). Результаты. Получены объемные композитные металломатричные изделия с алюминиевой матрицей и карбидом вольфрама в качестве армирующего компонента. Компактирование смесей наноразмерных исходных порошков алюминия и карбида вольфрама методом искрового плазменного спекания позволило получить изделия с содержанием WC от 1 до 15 мас. %. С учетом результатов предварительно проведенной серии экспериментов, когда спекались образцы из чистого алюминия для определения оптимальной температуры спекания, получены объемные композитные материалы. Отличительной особенностью полученных образцов является их высокая степень уплотнения, что обусловлено одновременным приложением греющего тока и внешнего давления, сопряженная с относительным сохранением мелкозеренной структуры материала за счет короткого времени протекания процесса. Анализ различных режимов спекания выявил необходимость осуществления процесса спекания композитов при температуре 600 °С. Исследования показали, что, хотя при добавлении армирующей фазы в металлическую матрицу значительно уменьшается степень уплотнения материала от 97,45 % при отсутствии добавки до 62,32 % при добавлении 15 мас. % карбида вольфрама, наблюдается увеличение микротвердости изделий при повышении концентрации армирующего компонента от 3,95 до 5,75 HV. Это доказывает возможность армирования металлического материала за счет керамических частиц WC. Полученные результаты могут быть использованы в различных конструкционных приложениях, включая автомобилестроение и авиакосмическую промышленность.

Ключевые слова: алюминий, карбид вольфрама, металломатричные композиты, искровое плазменное спекание, армирование, микротвердость

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-01203), https://rscf.ru/project/23-73-01203/.

Для цитирования: Формирование композитов с алюминиевой матрицей, армированных наночастицами карбида вольфрама / Д.С. Никитин, А. Насырбаев, А.И. Циммерман, И.И. Шаненков, А.С. Сайгаш, А.А. Сивков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 3. – С. 124–136. DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4512 UDC 546.62; 669-1 DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4512

Formation of composites with an aluminum matrix reinforced with tungsten carbide nanoparticles

D.S. Nikitin¹, A. Nassyrbayev¹, A.I. Tsimmerman^{1⊠}, I.I. Shanenkov^{2,1}, A.S. Saigash¹, A.A. Sivkov¹

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation ² Tyumen State University, Tyumen, Russian Federation

[™]alextsimmer@yandex.ru

Abstract. Relevance. The fact that composites with a metal matrix and structural products based on them are in great demand in various industries, including the automotive industry, aerospace industry, and shipbuilding. Aluminum matrix composites are the most popular since they combine the excellent ductility, low density, good corrosion resistance of aluminum and the high strength, hardness and wear resistance of a ceramic reinforcing component. Aim. To obtain bulk Al-WC metal matrix composites with different contents of the reinforcing phase and with increased physical and mechanical characteristics using spark plasma sintering. **Objects.** Sintered bulk products made of pure aluminum and obtained at 400, 450, 500, 550, 600°C and bulk metal matrix composites Al-1%WC, Al-5%WC, Al-10%WC, Al-15%WC obtained at 600°C. Methods. Spark plasma sintering; X-ray diffractometry (XRD phase analysis); scanning electron microscopy; indentation (microhardness measurement). Results. The authors have obtained bulk composite metal matrix products with an aluminum matrix and tungsten carbide as a reinforcing component. Compacting mixtures of nanosized initial powders of aluminum and tungsten carbide using spark plasma sintering made it possible to obtain products with a WC content of 1 to 15 wt %. Taking into account the results of a preliminary series of experiments, when pure aluminum samples were sintered to determine the optimal sintering temperature, bulk composite materials were obtained. A distinctive feature of the obtained samples is their high degree of compaction, which is due to the simultaneous application of a heating current and external pressure, coupled with the relative preservation of the fine-grained structure of the material due to the short process time. The analysis of various sintering modes revealed the need to carry out sintering of composites at 600°C. The research has shown that, although adding a reinforcing phase to a metal matrix significantly reduces the degree of compaction of the material from 97.45% in the absence of an additive to 62.32% with the addition of 15%WC, an increase in the microhardness of products is observed when the concentration of the reinforcing component increases from 3.95 to 5.75 HV. This proves the possibility of reinforcing a metal material using ceramic WC particles. The results can be used in a variety of structural applications, including automotive and aerospace.

Keywords: aluminum, tungsten carbide, metal matrix composites, spark plasma sintering, reinforcement, microhardness

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation, grant number 23-73-01203, https://rscf.ru/project/23-73-01203/

For citation: Nikitin D.S., Nassyrbayev A., Tsimmerman A.I., Shanenkov I.I., Saigash A.S., Sivkov A.A. Formation of composites with an aluminum matrix reinforced with tungsten carbide nanoparticles. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 3, pp. 124–136. DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4512

Введение

Композиты с металлической матрицей, а также высокоэффективные и недорогие конструкционные и функциональные изделия на их основе крайне востребованы в различных отраслях промышленности, таких как автомобилестроение, авиакосмическая промышленность, судостроение и т. д. [1]. С 1960 г. производство композитных материалов в США выросло в 25 раз и усиленно развивается ввиду высокого спроса. Сегодня рынок композитов в США превышает 30 млрд долларов, рынок композитов с алюминиевой металлической матрицей в США уже достиг примерно 460 млн долларов, и ожидается, что при среднегодовом темпе роста на 5–10 % он возрастет до 630 млн долларов к 2030 г. [2]. В авиационной отрасли алюминиевые композиты уже сегодня применяются для конструкционных приложений (крылья и несущие конструкции в фюзеляжах пассажирских, военных и грузовых самолетов) [3, 4]. Прогнозируется, что спрос на легкие композитные материалы будет только повышаться, а компании-производители и поставщики таких материалов будут демонстрировать экономически эффективные показатели, открывая новые области применения и занимая все больший сегмент рынков [5].

Общая цель при разработке и использовании металломатричных композитов – выйти за пределы границ свойств, приписываемых обычным классам материалов – традиционным металлам и сплавам. Так, традиционный алюминий и его сплавы являются одним из самых популярных и распространенных металлических материалов ввиду простоты в обращении, превосходной пластичности, низкой плотности, хорошей коррозионной стойкости, а также экономичным методам их производства и обработки [6]. В силу указанных преимуществ алюминия выделяются и композиты с алюминиевой матрицей (AMCs _ aluminum matrix которых улучшение физикоcomposites), В механических свойств происходит за счет высокой прочности, твердости и износостойкости керамического армирующего компонента [7]. При тщательном контроле состава алюмоматричные композиты могут также демонстрировать высокую теплопроводность, высокую электрическую проводимость и отличную износостойкость [8-10]. Сообщается и о возможности создания на основе AMCs биосовместимых материалов [11, 12]. Среди материалов, используемых в качестве армирующего компонента, наиболее выделяются сверхтвердые керамические материалы, а также углеродные нанотрубки, нановолокна и нанопластинки [13-15]. Различные сверхтвердые соединения в виде оксидов, карбидов, боридов и нитридов популярны ввиду обеспечения наиболее высоких физико-механических свойств [16-18]. В результате, согласно отчетам, на AMCs на основе различных материалов ежегодно приходится около 69 % массы всех композитных изделий для различных промышленных применений [19].

Использование наноразмерных армирующих компонентов позволяет существенно улучшить характеристики конечных композитов с алюминиевой матрицей. Известно, что композиты, армированные микронными частицами, могут достигать сверхвысокой прочности и повышенного модуля упругости при высоком содержании керамической составляющей, в то время как пластичность и ударная вязкость в этом случае резко падают из-за традиционного компромисса между прочностью и пластичностью [20]. В недавнем исследовании было продемонстрировано, что использование армирующих наночастиц позволяет улучшить прочность и модуль упругости сплавов с металлической матрицей без ухудшения пластичности и ударной вязкости [21]. Кроме того, наноармирование обладает гораздо более высокой эффективностью упрочнения, чем их микронные аналоги [22, 23].

Несмотря на высокий интерес к AMCs, до сих пор существует множество проблем при их получении. Так, существует ряд трудностей с введением

керамических частиц в металлическую матрицу. Например, методы обработки в жидком состоянии (в том числе различные виды литья) страдают от плохой смачиваемости армирующей составляющей расплавленным металлом [24]. Также удельный вес керамической составляющей и расплавленных металлов часто значительно различаются, в результате чего неравномерное распределение, агломерация и слабая межфазная связь частиц в металлической матрице практически неизбежны [25, 26]. Кроме того, взаимодействие армирующих карбидных и оксидных частиц с расплавленным алюминием приводит к образованию ряда нежелательных и хрупких побочных фаз [27, 28]. Введение наночастиц в металлическую матрицу также является сложной задачей, поскольку, скорее всего, будет наблюдаться неравномерное распределение компонента из-за действия сил Ван-дер-Ваальса и внутренней несовместимости между керамической и металлической составляющими [29]. В результате описанных эффектов вероятны неблагоприятные последствия для физико-механических и иных свойств конечного композита вследствие протекания межфазных реакций, окисления и роста зерен, агломерации частиц, слабой межфазной связи керамических частиц в металлической матрице и, как результат, невозможность достижения потенциально высоких механических и иных характеристик композита по сравнению с чистым металлом или сплавом [25, 26].

Таким образом, в отличие от традиционных алюминиевых сплавов, АМСѕ и их физикомеханические свойства до сих пор еще недостаточно исследованы с удовлетворительным систематическим подходом. AMCs представляют собой развивающуюся категорию материалов, и текущие исследования направлены на улучшение их свойств и разработку новых технологий изготовления [30]. Поэтому работы, связанные с попытками получения конкретных составов, поиском оптимального содержания керамического компонента, рассмотрением механизмов образования фаз и механических свойств AMCs, обладают научной новизной и актуальностью и могут систематически определять направление исследований в этой области. В конечном итоге использование композитов с алюминиевой металлической матрицей обеспечит повышение энергоэффективности в ходе переработки и применения такого георесурса, как алюминий и алюминиевые руды, за счет усовершенствования процесса изготовления соответствующих композитных материалов и изделий, значительного улучшения эксплуатационных характеристик готовых компонентов конструкций на основе алюмоматричных композитов и повышения их качества и надежности в процессе функционирования.

Настоящее исследование посвящено разработке композитных материалов с алюминиевой матрицей, армированных керамическими частицами, с улучшенными механическими свойствами. В качестве армирующего компонента используется карбид вольфрама, который представляется одним из наиболее перспективных армирующих материалов [31]. Карбид вольфрама выделяется за счет высоких механических свойств, износостойкости, термической стабильности, низкого коэффициента теплового расширения, что позволяет применять его, прежде всего, в абразивных материалах и буровых инструментах [32, 33], а совместимость с алюминиевой матрицей позволяет его использовать в соответствующих композитных материалах [34]. Добавление частиц WC в алюминиевую матрицу существенно улучшает износостойкость и трибологические характеристики композита, а также его механические и коррозионные свойства при высокой температуре [35, 36]. Это дает основание утверждать возможность применения разрабатываемых материалов, прежде всего, в автомобильной, транспортной и оборонной промышленности при изготовлении тормозных дисков, роторов, пар трения, баллистических компонентов и др. [3]. При этом состав Al-WC все еще не является широко распространенным при разработке алюмоматричных композитов и требует дальнейшего развития и дополнительных исследований для решения ряда проблем, включая неравномерность распределения частиц WC, наличие хрупких промежуточных фаз, снижение характеристик в процессе обработки и т. д. [37].

В текущем исследовании как материал матрицы, так и армирующий компонент используются в наноразмерном виде для определения эффектов, связанных с влиянием дисперсности прекурсоров на структуру и свойства конечных изделий. Обычно для получения AMCs применяются два метода: твердотельную обработку (порошковая металлургия, механическое легирование) и обработку в жидком состоянии (литье с перемешиванием). Традиционные методы, которые базируются на подходе ex-situ, сопровождаются проблемами со смачиваемостью и агломерацией частиц, однородностью их распределения [7]. Метод искрового плазменного спекания (spark plasma sintering – SPS) является альтернативой традиционным методам, где за счет одновременности процессов спекания и формования появляется возможность преодолеть указанные недостатки и получить из высокодисперсных порошков изделия с пониженной пористостью, максимальной плотностью и улучшенными физикомеханическими свойствами [38, 39]. Результаты проведенных исследований показали перспективность применения метода SPS для изготовления высокоплотных композитных изделий с алюминиевой матрицей, армированных WC, из наноразмерных исходных материалов. Полученные композитные изделия характеризуются высокими физикомеханическими свойствами и могут быть использованы в качестве широкого спектра аэрокосмических и автомобильных компонентов с повышенной износостойкостью, прочностью и коррозионной стойкостью.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовались порошки алюминия Al (ООО «Передовые порошковые технологии», Россия, средний размер 100 нм) и карбида вольфрама WC (ПЛАЗМОТЕРМ, Россия, диапазон размеров частиц 50-1500 нм). Принципиальной особенностью исходных порошков является их использование в нанодисперсном виде для определения эффектов, связанных с влиянием размера зерна на конечные физические свойства объемных изделий. Для получения объемных изделий использовался ряд порошковых смесей с массовой концентрацией карбида вольфрама 0, 1, 5, 10, 15 мас. %. Указанные концентрации керамической компоненты являются характерными для большинства работ по получению и исследованию металломатричных композитов.

На рис. 1 изображены микроснимки использованных порошков алюминия и карбида вольфрама, а также их смеси (на примере 15 мас. % WC), которые представлены в виде агломератов наноразмерных объектов, а также плотных спеков микронного размера. Исходные порошки подвергались пробоподготовке в виде смешивания в шаровой мельнице SPEX SamplePrep 8000M с использованием жидкой среды в виде изопропилового спирта. Оптимальная длительность смешивания определялась эмпирическим путем, в итоге для всех смесей она достигала 30 мин при частоте вращения 18 Гц (1080 циклов в минуту). Использовалась форма из карбида вольфрама диаметром 2 1/2 дюйма и шары из карбида вольфрама диаметром 12 мм в количестве 2 штук. Массовое соотношение шаров и порошка составляло 2:1. После смешивания в мельнице производилась сушка смеси на воздухе.

Процедура пробоподготовки исходных материалов позволила добиться однородности распределения армирующего компонента в материале металлической матрицы, что продемонстрировано на характерном микроснимке полученной смеси (рис. 1, *в*). Вопрос взаимного распределения компонентов композитного материала является критическим для проявления совокупности физических свойств конечного объемного изделия и возникает при использовании большинства известных методик.





- **Рис. 1.** SEM-снимки исходных порошковых материалов алюминия Al (a) и карбида вольфрама WC (б), а также их смеси (в)
- **Fig. 1.** SEM images of the initial powder materials of aluminum Al (a) and tungsten carbide WC (6), as well as their mixture (8)



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы смеси порошковых материалов алюминия Al и карбида вольфрама WC

Fig. 2. XRD-patterns of a mixture of powder materials of aluminum Al and tungsten carbide WC

Кроме того, стоит отметить, что пробоподготовка не привела к фазовым превращениям в составе материала. На рис. 2 представлена рентгеновская дифрактограмма подготовленной смеси порошков Al и WC (на примере 15 мас. % WC), показывающая отсутствие в составе различных промежуточных фаз, которые могли бы возникнуть в процессе приложения энергии шаров к частицам порошков. Данный факт обусловлен низким вводом удельной энергии в систему, которая в первую очередь определяется параметрами процесса помола (частота вращения, время, соотношение шаров к порошку, объем формы) [40].

В дальнейшем полученные смеси использовались для создания на их основе лабораторных образцов металломатричных композитов. Для компактирования порошковых смесей применялся метод искрового плазменного спекания, осуществленный на установке SPS 10-4 (Thermal Technology, США). Такой метод предполагает совместное использование греющего импульсного тока и внешнего давления для уплотнения образцов. Процесс компактирования характеризовался следующими параметрами: давление Р=50 МПа, время выдержки Δt =10 мин, скорость нагрева $\Delta T/\Delta t$ =100 °С/мин, естественное охлаждение. В процессе исследований изменялась температура спекания материалов T: 400, 450, 500, 550, 600 °C. Изначальное определение рабочего диапазона температур для спекания базировалось на смежных исследованиях алюмоматричных композитов.

Полученные методом SPS металломатричные композитные изделия подвергались стандартной металлографической обработке с использованием шлифовально-полировальной машины Forcipol 1V

(Metkon, Турция). Шлифовка образов выполнялась посредством шлифовальных карбидокремниевых бумаг 320, 600, 800, 1200, затем производилась их полировка с использованием тканей 6, 3, 1, 0,25 мкм, алмазной воды и соответствующих алмазных суспензий. Исследование микроструктуры исходных материалов и готовых изделий проводилась методом сканирующей электронной микроскопии ТМ3000 (Hitachi, Япония). Фазовый состав материалов исследовался методом рентгеновской дифракции XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при СиКа₁-излучении, λ₁=1,5406 Å, 2θ=10-90°, качественный анализ осуществлялся с помощью программы Crystallographica Search-Match и базы структурных данных PDF4+. В качестве демонстрации физических свойств материала представлены результаты механических испытаний объемных изделий в виде микроствердости (ЛОМО, Россия), полученной по методу Виккерса по общепринятой методике (ASTM C1327-15, 2019) при нагрузке на индентор 50 г и выдержке 10 с. Исследование теплопроводности полученных композитных образцов осуществлялось методом лазерной вспышки на анализаторе DLF 1200 (TA Instruments, CIIIA).

Результаты и обсуждение

В качестве предварительной серии экспериментов было проведено искровое плазменное спекание образцов из чистого алюминия. В серии экспериментов менялась температура спекания при постоянстве других параметров процесса. В табл. 1 представлены характеристики полученных образцов, включая температуру спекания T_{SPS} , массу *m*, высоту h и диаметр d спеченных и обработанных образцов. Наиболее важным критерием успешности процесса спекания является степень уплотнения материала, выраженная, прежде всего, в абсолютной *ρ* и относительной *ρ*_{отн} плотностях изделия. Как видно по значениям плотностей, степень уплотнения значительно увеличивается (рост плотности от 92,66 до 97,45 %) при повышении температуры спекания от 400 до 600 °С.

Таблица 1. Характеристики металлических образцов Al, полученных при разных температурах спекания

 Table 1.
 Characteristics of Al metal samples obtained at different sintering temperatures

$T_{\rm SPS}$	т	h	d	ρ	$ ho_{ m oth}/ ho_{ m rel}$	
°C	г/g	мм/mm		г/см ³ g/cm ³	%	
400	0,783	2,526	12,560	2,502	92,66	
450	0,842	2,680	12,566	2,533	93,83	
500	1,060	3,322	12,554	2,578	95,47	
550	0,978	3,020	12,584	2,604	96,44	
600	1,204	3,684	12,576	2,631	97,45	

На рис. 3 представлены микроснимки поверхности объемных изделий из чистого алюминия, полученных при разной температуре спекания. Состояние микроструктуры полученных объемных изделий также демонстрирует тенденцию к повышению уплотнения материала при росте температуры спекания. Так, для образца, полученного при T_{SPS}=400 °C (рис. 3, *a*), при общей достаточно высокой степени уплотнения характерно наличие пор и относительно широких межзеренных границ, в то время как материал, спеченный при T_{SPS}=600 °C, имеет практически беспоровую структуру с едва различимыми (при проведении съемки без травления) границами зерен. Предварительная серия экспериментов продемонстрировала оптимальную температуру спекания T_{SPS} =600 °C (рис. 3, ∂) для образца из чистого алюминия. Дальнейшее повышение температуры неминуемо приведет к расплавлению основной части материала и его вытеканию из прессформы. Этой же температуры можно придерживаться при проведении искрового плазменного спекания композитных образцов.

При определенной на предшествующем этапе исследований температуре спекания T_{SPS}=600 °C проведена серия экспериментов по получению композитных изделий с алюминиевой матрицей при разном содержании армирующей фракции в виде карбида вольфрама, которая изменялась от 0 до 15 %. В табл. 2 представлены результаты проведенной серии экспериментов. При анализе полученных данных в первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что при добавлении армирующей фазы в металлическую матрицу значительно изменяется степень уплотнения материала. Плотность материала постепенно падает от 97,45 % при отсутствии добавки до 62,32 % при добавлении 15 % WC. Даже 1 % добавки WC изменяет плотность материала на 5 %. Факт уменьшения плотности материала напрямую связан с тем фактом, что армирующий компонент WC является тугоплавким материалом с температурой плавления 2870 °С. Спекание при температуре 600 °C, как было ранее показано, позволяет успешно уплотнить металлическую матрицу, однако слабо влияет на уплотнение карбидных зерен. В итоге существенно снижается общее уплотнение всего композитного материала.

Таблица 2.	Характеристики		комг	позитны	х образцов
	Al-WC,	полученных	при	разном	содержании
	карбида вольфрама ω(WC)				

Table 2.	Characteristics of Al-WC composite samples obtained		
	at different tunasten carbide contents $\omega(WC)$		

			-			
ω(WC)	т	h	d	ρ	$ ho_{ m oth}/ ho_{ m rel}$	Н
%	г/g	MM/	′mm	г/см ³ /g/сm ³	%	HV
0	1,204	3,684	12,576	2,631	97,45	3,95
1	0,911	2,860	12,438	2,622	92,65	4,07
5	1,076	3,240	12,502	2,705	80,80	5,15
10	1,027	2,930	12,502	2,855	71,45	5,40
15	1,104	3,110	12,496	2,895	62,32	5,75



Фазовый состав композитных материалов с алюминиевой матрицей и разным содержанием карбида вольфрама анализировался с помощью рентгеновских дифрактограмм, проиллюстрированных на рис. 4. На всех представленных дифрактограммах четко идентифицируется алюминий как преимущественная кристаллическая фаза, что дает основание называть спеченные изделия металломатричными композитами. Сравнение с дифрактограммой образца из чистого алюминия позволяет выявить дополнительные кристаллические фазы, содержащиеся в конечных продуктах. Как и ожидалось, в композитных материалах присутствует карбид вольфрама в той же самой гексагональной модификации, как и в исходной смеси.

В то же время при росте содержания карбида вольфрама в исходной смеси на рентгеновских дифрактограммах спеченных материалов наблюдается присутствие промежуточных фаз, связанных как с матрицей, так и с керамической составляющей. Это фазы алюминидов вольфрама с разной стехиометрией, а именно $Al_{12}W$ и Al_5W . Предполагается такой механизм образования алюминидов вольфрама, когда при температуре от 600 °С происходит частичное расплавление алюминиевой матрицы, причем похожий принцип наблюдается при использовании разных методик спекания (традиционное, микроволновое) [41]. При этом известно, что температура плавления алюминия составляет 658-660 °С, однако с учетом того, что для наноразмерных материалов свойственно понижение температуры плавления [42], а в процессе SPS в условиях повышенного давления может наблюдаться локальное плавление частиц вследствие искровых разрядов и при более низких температурах относительно температуры плавления [43], в рассматриваемом процессе SPS Al-WC частичное плавление алюминия определенно происходит и при 600 °С. В этом случае алюминий в жидком состоянии плотно соприкасается с частицами WC, которые в наноразмерном виде обладают большей химической активностью. Вероятные межфазные реакции могут развиваться по следующему механизму [44]. Сначала происходит реакция термического разложения на краях и поверхностях частиц WC (1):

$$WC \rightarrow W + C. \tag{1}$$

Атомы W, образующиеся в реакции (1), покидают поверхности частиц WC и поступают в жидкофазную матрицу Al. Когда концентрация атомов W в жидкой фазе превышает его максимальную растворимость, по реакции (2) образуется высший алюминид вольфрама:

$$W+12Al \rightarrow Al_{12}W.$$
 (2)

При повышении температуры происходит фазовый переход из высшего алюминида вольфрама в низшую форму и восстановление алюминия (3):

$$Al_{12}W \rightarrow Al_5W + 7Al. \tag{3}$$

Таким образом, формирование алюминидов вольфрама связано с частичным разложением исходного карбида вольфрама в среде расплава алюминия. При этом примечательно, что наблюдается смещение стехиометрии промежуточных соединений в сторону повышенного содержания алюминия. Это является совершенно закономерным, особенно с учетом возможных соединений в системе Al-W, согласно фазовой диаграмме состояний [45], среди которых выделяют Al₂W, Al₇W₃, Al₇₇W₂₃, Al₄W, Al₅W, Al₁₂W [46], поскольку вольфрам присутствует в системе как явно лимитирующий реагент. Стоит отметить, что образование побочных фаз алюминидов вольфрама не является недостатком разрабатываемого подхода, поскольку сплавы Al-W демонстрируют хорошую коррозионную стойкость, высокую прочность и более высокую термическую стабильность по сравнению с другими сплавами на основе алюминия и, наравне с армирующим карбидом вольфрама, оказывают благоприятное воздействие на свойства конечного композита [47, 48].



Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы композитных материалов с Аl-матрицей при разном массовом содержании карбида вольфрама ω(WC), %: а) 15; б) 10; в) 5; г) 1; д) 0



Микроструктура материалов с разным содержанием WC, исследованная методами сканирующей электронной микроскопии, представлена на рис. 5. Общее отличие микроснимков композитных материалов от ранее представленных изображений чисто металлических образцов заключается в явной гетерофазной структуре, включающей области с существенно отличающимся контрастом. Известно, что области, содержащие элементы с высоким атомным номером, будут иметь более светлый контраст по сравнению с более легкими элементами [49]. Из представленных данных по микроскопии видно, что характерной особенностью микроструктуры является формирование менее контрастных относительно крупных зерен (до нескольких десятков нм), которые ассоциируются с алюминием, и более контрастных микро- и наноразмерных внедрений, содержание которых постепенно увеличивается с ростом количества WC в исходной смеси и которые, таким образом, соответствуют, повидимому, карбиду вольфрама. Стоит отметить, что зерна алюминия увеличились в размерах относительно исходного нанодисперсного состояния в связи с термической рекристаллизацией при температурах, близких к температуре плавления материала. В то же время признаков рекристаллизации

частиц карбида вольфрама в составе продукта не наблюдается в связи с тем, что достигнутые температуры для тугоплавкого соединения WC не представляют серьезный фактор воздействия. При этом за счет малого размера частицы WC занимают все межзеренное пространство, гипотетические поры и трещины и, обладая высокой твердостью, выступают в качестве армирующего компонента, что должно повысить общие физико-механические свойства композита.

В качестве демонстрации эффектов, связанных с содержанием армирующих частиц WC в составе металломатричного композита, были проведены измерения микротвердости полученных материалов. В табл. 2 представлены значения микротвердости по Виккерсу (HV), показывающие закономерный рост физико-механических свойств композитов с увеличением доли карбида вольфрама в исходной смеси порошков от 3,95 (для чисто металлического образца) до 5,75 HV (при 15 мас. % WC).



Рис. 5. SEM-снимки поверхности объемных композитных материалов с Al-матрицей при разном массовом содержании карбида вольфрама ω(WC), %: a) 1; б) 5; в) 10; г) 15



Такое существенное улучшение характеристик материалов (практически в 1,5 раза) связано с проявлением армирующих свойств карбида вольфрама, равномерно распределенного в композите в виде высокодисперсных частиц в межзеренном пространстве.

При этом наблюдаемый эффект проявляется даже с учетом значительного понижения степени уплотнения материалов при высоком содержании карбида вольфрама, т. е. эффект армирования проявляет себя даже при относительно низкой плотности всего композита.

В этой связи логичным представляется получение объемных изделий с более высокой плотностью, где высокие физико-механические свойства будут проявляться не только за счет присутствия сверхтвердых армирующих частиц, но и большего уплотнения материалов. Это возможно при повышении температуры искрового плазменного спекания более 600 °С и требует проведения отдельных поисковых исследований по определению оптимальных режимных параметров процесса компактирования для каждой отдельной точки по содержанию карбида вольфрама. Результаты таких исследований лягут в основу дальнейших работ авторов по представленному направлению.

Заключение

В результате комплекса проведенных исследований получены объемные композитные металломатричные изделия с алюминиевой матрицей и карбидом вольфрама в качестве армирующего компонента. Компактирование смесей наноразмерных исходных порошков алюминия и карбида вольфрама методом искрового плазменного спекания позволило получить изделия с содержанием 0, 1, 5, 10, 15 мас. %. Предварительно спекались образцы из чистого алюминия для определения оптимальной температуры спекания. В итоге получены объемные композитные материалы и изделия из чистого алюминия. Отличительной особенностью полученных образцов является их высокая степень уплотнения, что обусловлено одновременным приложением греющего тока и внешнего давления, сопряженная с относительным сохранением мелкозеренной структуры материала за счет короткого времени протекания процесса. Анализ различных режимов спекания показал необходимость осуществления процесса спекания при температуре 600 °C. Исследования показали, что, хотя при добавлении армирующей фазы в металлическую матрицу значительно уменьшается степень уплотнения материала от 97,45 % при отсутствии добавки до 62,32 % при добавлении 15 % WC, при этом наблюдается увеличение микротвердости изделий при повышении концентрации армирующего компонента от 3,95 до 5,75 HV. Это доказывает возможность армирования металлического материала за счет керамических частиц WC. Полученные результаты могут быть использованы в различных конструкционных приложениях, включая автомобилестроение и авиакосмическую промышленность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

- 1. Saini D.K., Jha P.K. Fabrication of aluminum metal matrix composite through continuous casting route: a review and future directions. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, vol. 96, pp. 138–160. DOI: 10.1016/j.jmapro.2023.04.041
- 2. Benevento M. State of the industry report. Composites Manufacturing Magazine, 2022, vol. 1, article no. 1.
- 3. Khalid M.Y., Umer R., Khan K.A. Review of recent trends and developments in aluminium 7075 alloys and metal matrix composites (MMCs) for aircraft applications. *Results in Engineering*, 2023, article no. 101372. DOI: 10.1016/j.rineng.2023.101372
- 4. Karaoğlu S.Y., Karaoğlu S., İmgesu Ü. Aerospace industry and aluminum metal matrix composites. *International Journal of Aviation Science and Technology*, 2021, vol. 2, no. 02, pp. 73–81. DOI: 10.23890/IJAST.vm02is02.0204
- 5. Mazumdar S. State of the industry report. Composites Manufacturing Magazine, 2021, vol. 1, article no. 1.
- Sharma A.K., Bhandari R., Aherwar A., Rimašauskienė R., Pinca-Bretotean C. A study of advancement in application opportunities of aluminum metal matrix composites. *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 26, pp. 2419–2424. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.516
- Samal P., Vundavilli P.R., Meher A., Mahapatra M.M. Recent progress in aluminum metal matrix composites: a review on processing, mechanical and wear properties. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, vol. 59, pp. 131–152. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.09.010
- 8. Tjong S.C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2013, vol. 74, no. 10, pp. 281–350. DOI: 10.1016/j.mser.2013.08.001
- 9. Pawar P.B., Wabale R.M., Utpat A.A. A comprehensive study of aluminum based metal matrix composites: challenges and opportunities. *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5, no. 11, pp. 23937–23944. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.10.186
- 10. Hirsch J. Recent development in aluminium for automotive applications. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, vol. 24, no. 7, pp. 1995–2002. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63305-7
- 11. Saravanakumar A., Jeyakumar R., Boovendravarman S., Arivalagan P., Pandian M.S. Study of tribological characteristics of hybrid aluminium matrix composite using design of experiment. *Materials Today: Proceedings*, 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.06.264

- Bhuvaneswari V., Balaji D., Jeyakumar R., Srinivasan N., Rajeshkumar L. Effect of limestone powder as bioceramic reinforcement on mechanical and tribological properties of aluminium matrix composites. *Materials Today: Proceedings*, 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.12.154
- 13. Sadhu K.K., Mandal N., Sahoo R.R. SiC/graphene reinforced aluminum metal matrix composites prepared by powder metallurgy: a review. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, vol. 91, pp. 10–43. DOI: 10.1016/j.jmapro.2023.02.026
- 14. Qiu C., Su Y., Yang J., Chen B., Ouyang Q., Zhang D. Structural modelling and mechanical behaviors of graphene/carbon nanotubes reinforced metal matrix composites via atomic-scale simulations: a review. *Composites Part C: Open Access*, 2021, vol. 4, article no. 100120. DOI: 10.1016/j.jcomc.2021.100120
- 15. Zhao Z., Bai P., Du W., Liu B., Pan D., Das R., Liu C., Guo Z. An overview of graphene and its derivatives reinforced metal matrix composites: preparation, properties and applications. *Carbon*, 2020, vol. 170, pp. 302–326. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.08.040
- Kvashnin A.G., Nikitin D.S., Shanenkov I.I., Chepkasov I.V., Kvashnina Yu.A., Nassyrbayev A., Sivkov A.A., Bolatova Z., Pak A.Ya. Large-scale synthesis and applications of hafnium-tantalum carbides. *Advanced Functional Materials*, 2022, vol. 32, no. 38, article no. 2206289. DOI: 10.1002/adfm.202206289
- Pak A.Y., Bolatova Z., Nikitin D.S., Korchagina A.P., Kalinina N.A., Ivashutenko A.S. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma. *Waste Management*, 2022, vol. 144, pp. 263–271. DOI: 10.1016/j.wasman.2022.04.002
- Sivkov A.A., Gerasimov D.Y., Nikitin D.S. Direct dynamic synthesis of nanodispersed phases of titanium oxides upon sputtering of electrodischarge titanium plasma into an air atmosphere. *Technical Physics Letters*, 2017, vol. 43, pp. 16–19. DOI: 10.1134/S1063785016120105
- Idusuyi N., Olayinka J.I. Dry sliding wear characteristics of aluminium metal matrix composites: a brief overview. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, vol. 8, no. 3, pp. 3338–3346. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.04.017
- 20. Mortensen A., Llorca J. Metal matrix composites. *Annual review of materials research*, 2010, vol. 40, pp. 243–270. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104511
- Malaki M., Xu W., Kasar A.K., Menezes P.L., Dieringa H., Varma R.S., Gupta M. Advanced metal matrix nanocomposites. *Metals*, 2019, vol. 9, article no. 330. DOI: 10.3390/met9030330
- 22. Chen L.Y., Xu J.Q., Choi H., Pozuelo M., Ma X., Bhowmick S., Yang J.M., Mathaudhu S., Li X.C. Processing and properties of magnesium containing a dense uniform dispersion of nanoparticles. *Nature*, 2015, vol. 528, no. 7583, pp. 539–543. DOI: 10.1038/nature16445
- 23. Gupta M., Wong W.L.E. Magnesium-based nanocomposites: Lightweight materials of the future. *Materials Characterization*, 2015, vol. 105, pp. 30–46. DOI: 10.1016/j.matchar.2015.04.015
- 24. Assar A.E.M. Fabrication of metal matrix composite by infiltration process part 2: experimental study. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, vol. 86, no. 1–3, pp. 152–158. DOI: 10.1016/S0924-0136(98)00304-5
- Prabu S.B., Karunamoorthy L., Kathiresan S., Mohan B. Influence of stirring speed and stirring time on distribution of particles in cast metal matrix composite. *Journal of materials processing technology*, 2006, vol. 171, no. 2, pp. 268–273. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.06.071
- 26. Suryanarayana C., Al-Aqeeli N. Mechanically alloyed nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 2013, vol. 58, no. 4, pp. 383–502. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.10.001
- Bahrami A., Pech-Canul M.I., Soltani N., Gutiérrez C.A., Kamm P.H., Gurlo A. Tailoring microstructure and properties of bilayer-graded Al/B4C/MgAl2O4 composites by single-stage pressureless infiltration. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 694, pp. 408–418. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.284
- Bahrami A., Pech-Canul M.I., Gutierrez C.A., Soltani N. Effect of rice-husk ash on properties of laminated and functionally graded Al/SiC composites by one-step pressureless infiltration. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 644, pp. 256–266. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.194
- 29. Zhou M.Y., Ren L.B., Fan L.L., Zhang Y.W.X., Lu T.H., Quan G.F., Gupta M. Progress in research on hybrid metal matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 838, article no. 155274. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155274
- 30. Bhanuprakash L., Manikandan N., Varghese L., Joseph J. Study on aluminium metal matrix composites reinforced with SiC and granite powder. *Materials Today: Proceedings*, 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.06.246
- 31. Mathew G., Kottur V.K.N. Effect of ceramic reinforcements on the mechanical and tribological properties of aluminium metal matrix composites a review. *Materials Today: Proceedings*, 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.09.099
- 32. Jahan M.P., Rahman M., Wong Y.S. A review on the conventional and micro-electrodischarge machining of tungsten carbide. *International journal of machine tools and manufacture*, 2011, vol. 51, no. 12, pp. 837–858. DOI: 10.1016/j.ijmachtools.2011.08.016
- 33. Katiyar P.K. A comprehensive review on synergy effect between corrosion and wear of cemented tungsten carbide tool bits: a mechanistic approach. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, vol. 92, article no. 105315. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105315
- 34. Sharath B.N., Madhu P., Verma A. Enhancing tribological performance: a review of ceramic reinforced aluminium hybrid composites for high-temperature engineering applications. *Hybrid Advances*, 2023, vol. 4, article no. 100094. DOI: 10.1016/j.hybadv.2023.100094
- 35. Megahed A.A., Mohamed M.A., Abdel Hamid M., Zoalfakar S.H. Microstructure, hardness, and wear properties of AA6061/WC nanocomposite fabricated by friction stir processing. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 2022, vol. 236, no. 16, pp. 9148–9156. DOI: 10.1177/09544062221091904
- 36. Krishna A.R., Arun A., Unnikrishnan D., Shankar K.V. An investigation on the mechanical and tribological properties of alloy A356 on the addition of WC. *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5, no. 5, pp. 12349–12355. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.02.213

- 37. Huang G., Hou W., Shen Y. Evaluation of the microstructure and mechanical properties of WC particle reinforced aluminum matrix composites fabricated by friction stir processing. *Materials characterization*, 2018, vol. 138, pp. 26–37. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.01.053
- 38. Tsukamoto H. Chemical and mechanical treatments for enhancement of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, vol. 867, article no. 144749. DOI: 10.1016/j.msea.2023.144749
- 39. Irshad H.M., Farooq A., Hakeem A.S., Azeem M.Z., Ehsan M.A. Electrochemical study of aluminum-cubic boron nitride composites synthesized via spark plasma sintering for engineering applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 965, article no. 171210. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171210
- 40. Pohshna C., Mailapalli D.R. Modeling the particle size of nanomaterials synthesized in a planetary ball mill. *OpenNano*, 2023, vol. 14, article no. 100191. DOI: 10.1016/j.onano.2023.100191
- 41. Ghasali E., Pakseresht A.H., Agheli M., Marzbanpour A.H., Ebadzadeh T. WC-Co particles reinforced aluminum matrix by conventional and microwave sintering. *Materials Research*, 2015, vol. 18, pp. 1197–1202. DOI: 10.1590/1516-1439.027115
- 42. Al Rsheed A., Aldawood S., Aldossary O.M. The size and shape effects on the melting point of nanoparticles based on the lennard-jones potential function. *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, no. 11, article no. 2916. DOI: 10.3390/nano11112916
- 43. Kumar D.B., Jerrin K.A., Joseph N., Jiss A. Review of spark plasma sintering process. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 993, no. 1, article no. 012004. DOI: 10.1088/1757-899X/993/1/012004
- 44. Liang Q.S., Mao C.H., Jian Y., Jun D. Analyse of the interfacial reaction inWCp/2024 Al composites. *Powder Metallurgy Technology*, 2009, vol. 27, no. 5, pp. 327–330.
- 45. Kek Merl D., Panjan P., Milošev I. Effect of tungsten content on properties of PVD sputtered Al-WX alloys. *Surface engineering*, 2013, vol. 29, no. 4, pp. 281–286. DOI: 10.1179/1743294412Y.0000000086
- 46. Wang C., Liang S., Cui J., Wang X., Wei Y. First-principles study of the mechanical and thermodynamic properties of Al4W, Al5W and Al12W under pressure. *Vacuum*, 2019, vol. 169, article no. 108844. DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.108844
- Migas D., Myalska-Głowacka H., Chmiela B., Maciąg T., Mikuszewski T., Moskal G., Matus K., Godzierz M. Microstructural characterization of cerium rich phases in new polycrystalline Co–Al–W-xCe superalloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, vol. 20, pp. 1665–1676. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.07.144
- 48. Pan Y., Zhang X. Theoretical predict the structure, elastic anisotropy and thermodynamic properties of Al5W in Al-rich region. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, vol. 24, pp. 1792–1801. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.03.120
- 49. De Assumpção Pereira-da-Silva M., Ferri F.A. Scanning electron microscopy. *Nanocharacterization Techniques*. New York, William Andrew Publ., 2017. pp. 1–35.

Информация об авторах

Дмитрий Сергеевич Никитин, кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. nikitindmsr@yandex.ru; http://orcid.org/0000-0002-5015-6092

Артур Насырбаев, ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. arn1@tpu.ru; http://orcid.org/0000-0003-4761-8863

Александр Игоревич Циммерман, ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. alextsimmer@yandex.ru; http://orcid.org/0009-0008-9474-7899

Иван Игоревич Шаненков, кандидат технических наук, заведующий лабораторией ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Института экологической и сельскохозяйственной биологии (X-BIO) Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень ул. Володарского, 6; младший научный сотрудник Лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. i.i.shanenkov@utmn.ru; http://orcid.org/0000-0001-7499-5846

Анастасия Сергеевна Сайгаш, кандидат технических наук, и.о. руководителя отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. nasts@tpu.ru; http://orcid.org/0000-0001-7340-0871

Александр Анатольевич Сивков, доктор технических наук, профессор отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. sivkov@tpu.ru; http://orcid.org/0000-0002-7685-5502

Поступила в редакцию: 19.12.2023 Поступила после рецензирования: 15.01.2024 Принята к публикации: 21.02.2024

Information about the authors

Dmitry S. Nikitin, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. nikitindmsr@yandex.ru; http://orcid.org/0000-0002-5015-6092

Artur Nassyrbayev, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. arn1@tpu.ru; http://orcid.org/0000-0003-4761-8863

Alexander I. Tsimmerman, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. alextsimmer@yandex.ru; http://orcid.org/0009-0008-9474-7899

Ivan I. Shanenkov, Cand. Sc., Head of the Laboratory, Tyumen State University, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation; National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. i.i.shanenkov@utmn.ru; http://orcid.org/0000-0001-7499-5846

Anastasia S. Saigash, Cand. Sc., Acting Head of the Power and Electical Engineering Department, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. nasts@tpu.ru; http://orcid.org/0000-0001-7340-0871

Alexander A. Sivkov, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. sivkov@tpu.ru; http://orcid.org/0000-0002-7685-5502

Received: 19.12.2023 Revised: 15.01.2024 Accepted: 21.02.2024