

УДК 539.3; 691.17

СВОЙСТВА ГИБРИДНОГО КОМПОЗИТА Al/(Al₂O₃+TiB₂+ZrB₂), ИЗГОТОВЛЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Ф. Фархадиния, А. Седхи, М. Т. Нухани

Международный университет имама Хомейни, Казвин, Иран

E-mails: faranak.farhadinia@gmail.com, sedghi.arman@yahoo.com, mt.noghani@yahoo.com

Исследуются свойства и микроструктура гибридного композита Al/(Al₂O₃ + TiB₂ + ZrB₂), изготовленного методом горячего прессования смеси порошка алюминия с добавлением в различных пропорциях порошков диборида титана TiB₂, диборида циркония ZrB₂ и оксида алюминия Al₂O₃. Проведено исследование микротвердости изготовленного композита и предела его прочности при сжатии. Установлено, что микроструктура композита является однородной, частицы порошка в матрице распределены равномерно.

Ключевые слова: композит с металлической матрицей, гибридный композит, порошковая металлургия, механические свойства, микроструктура.

DOI: 10.15372/PMTF20170310

Введение. В последние годы в связи с быстрым развитием техники возникла необходимость создания новых материалов, поскольку свойства традиционных металлических сплавов не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам изготавливаемых конструкций [1].

В настоящее время разрабатываются композиты, состоящие из металлической матрицы и неметаллических наполнителей [2]. Следует отметить, что алюминиевые матрицы имеют ряд преимуществ по сравнению с другими металлическими матрицами: низкую плотность, высокое временное сопротивление, большую износостойкость, кроме того, они не подвержены коррозии.

В качестве наполнителей металлических матриц применяются такие керамики, как нитриды [3–5], бориды [1, 6, 7] и карбиды [8, 9]. Установлено, что более целесообразно использовать в качестве наполнителя диборид титана TiB₂ и диборид циркония ZrB₂. Эти два материала, относящиеся к семейству керамических материалов, известных как сверхвысокотемпературные керамики, имеют большую температуру плавления (3245 °С для ZrB₂ и 3225 °С для TiB₂), высокую твердость и являются химически инертными [10].

Для изготовления композитов с металлической матрицей применяются различные технологии [8, 9, 11, 12], однако наилучшие результаты достигаются при использовании метода порошковой металлургии, поскольку при этом можно смешивать материалы в любых пропорциях и добиваться равномерного распределения частиц наполнителя [13].

В работе [11] описан гибридный композит Al/(TiB₂+ZrB₂), полученный в результате смешивания солей K₂ZrF₆, KBF₄ и K₂TiF₆. В [1] исследован гибридный композит

Al/(TiB₂+Al₂O₃), созданный с использованием методов порошковой металлургии и горячего прессования. Этот композит имеет большие усталостную прочность, предел текучести и временное сопротивление. В [12] изучен композит Al/(Al₂O₃+ZrB₂), полученный методом спекания при наличии химических реакций, и установлено, что этот композит обладает большим пределом прочности на изгиб, приблизительно равным 300 МПа.

В данной работе исследуются свойства и микроструктура гибридного композита с алюминиевой матрицей и наполнителем, представляющим собой смесь трех материалов: оксида алюминия Al₂O₃, диборида титана TiB₂ и диборида циркония ZrB₂ в различных пропорциях. Эти наполнители были синтезированы в процессе горения из Al, TiO₂, ZrO₂ и B₂O₃. Наполнители, полученные таким способом, существенно дешевле композитов, в которых в качестве наполнителя используются ZrB₂ и TiB₂. С целью определения оптимального наполнителя проведено сравнение свойств полученных композитов со свойствами чистого алюминия и композита Al/Al₂O₃.

1. Эксперимент. Наполнители были синтезированы в процессе горения. Порошки измельчались в шаровой мельнице, горение осуществлялось в микроволновой печи LG MC-4225SC. В качестве исходных материалов использовались порошок коммерческого алюминия с размером зерна менее 45 мкм, порошок ZrO₂ (merck, CAS.но. 1314-23-4) с размером зерна менее 5 мкм, TiO₂ (merck, CAS.но. 13463-67-7) с размером зерна менее 63 мкм, B₂O₃ (merck, CAS.но. 1303-86-2) с размером зерна менее 63 мкм. Наполнители получены в результате реакции



Энтальпия равна $\Delta H = -4898,7$ кДж, адиабатическая температура $T_{ad} \approx 2443$ К.

Исходные материалы вместе со стехиометрическим веществом измельчались в аргоне в планетарной мельнице в течение 10 ч. Скорость вращения составляла 250 рад/мин, размер частиц уменьшался в 15 раз. Синтез осуществлялся в процессе горения в течение 5 мин в микроволновой печи с мощностью 1300 Вт и частотой 2450 МГц. В полученном порошке массовая доля диборида циркония составляла 17,36 %, диборида титана — 16,48 %, алюминия — 66,16 %. Кинетические и термодинамические свойства реакции изучались в работе [14]. Порошки просеивались и сортировались в соответствии с размером отверстий сита.

При создании композита порошок алюминия смешивался с порошками Al₂O₃, TiB₂, ZrB₂ с массовыми долями, равными 5, 9 и 13 % соответственно. Значения массовой доли наполнителей в композите приведены в табл. 1. После смешивания порошки помещались в цилиндрическую форму и спекались при температуре 500 °С и давлении 600 МПа в течение 1 ч. В результате получались образцы диаметром 1 см и высотой 1,5 см. Для предотвращения образования трещин в результате теплового удара образцы охлаждались под давлением в течение 2 ч.

Плотность образцов определялась в соответствии со стандартом ASTM D 792-00. Микротвердость измерялась с помощью частотного преобразователя SV004IC5-1F, испытания

Таблица 1

Массовая доля μ каждого наполнителя в гибридном композите

Образец	μ , %	μ_{ZrB_2} , %	μ_{TiB_2} , %	$\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, %
Al/5 % Н	5	0,84	0,84	3,32
Al/9 % Н	9	1,50	1,50	6,00
Al/13 % Н	13	2,20	2,20	8,60
Al/13 % Al ₂ O ₃	13	0	0	13,00
Al	0	0	0	0

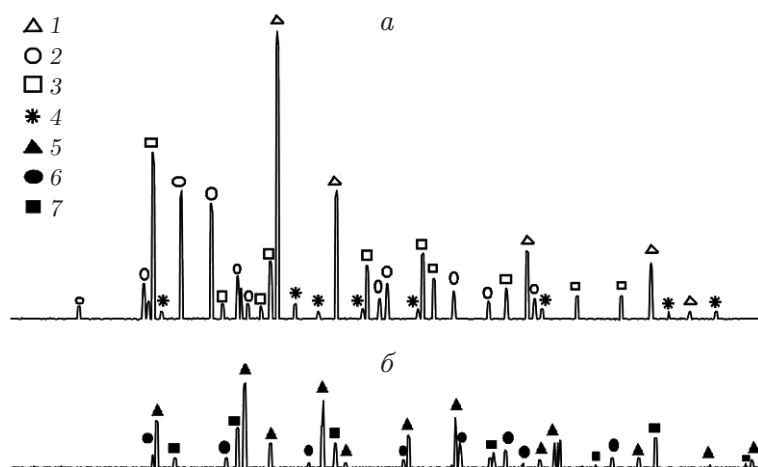


Рис. 1

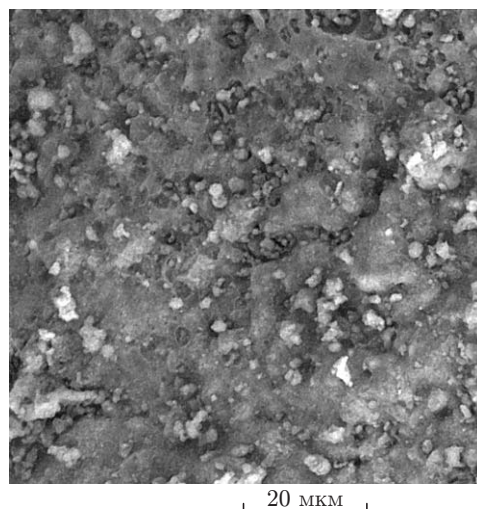


Рис. 2

Рис. 1. Рентгенограммы исходных материалов (а) и изготовленных компози- тов (б):

1 — Al, 2 — ZrO_2 , 3 — TiO_2 , 4 — B_2O_3 , 5 — Al_2O_3 , 6 — ZrB_2 , 7 — TiB_2

Рис. 2. Микроструктура гибридного наполнителя:

светлые частицы — частицы ZrB_2 , темные — частицы TiB_2 , диспергированные в мат- рице Al_2O_3

на сжатие проводились на установке Zwick/Roell Z100. Микроструктура образцов иссле- довалась на сканирующем электронном микроскопе Cam Scan MV2300.

2. Результаты исследования и их обсуждение. На рис. 1 приведены рентге- нограммы исходных материалов и изготовленных из них наполнителей. Из приведенных рентгенограмм следует, что реакции завершились (пики, имевшие место на рентгенограм- мах исходных материалов, исчезли) и в результате создан композит $Al_2O_3+TiB_2+ZrB_2$.

Структура наполнителей исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (рис. 2). На рис. 2 видно, что структура композита является однородной, частицы ZrB_2 и TiB_2 равномерно распределены в матрице Al_2O_3 и их размеры составляют менее 5 мкм.

Плотность образцов после спекания измерялась в соответствии со стандартом ASTM (табл. 2). Плотность алюминия составляет 97,4 % теоретической плотности, равной $2,70 \text{ г/см}^3$. Это означает, что параметры горячего прессования были подобраны правиль- но. Плотность композита увеличилась, поскольку увеличилась массовая доля наполни-

Таблица 2

Плотность образцов после горячего прессования

Образец	ρ , г/см ³	ρ_T , г/см ³	$(\rho_T/\rho) \cdot 100 \%$	Δ
Al	2,64	2,70	97,4	0,02
Al/13 % Al_2O_3	2,74	2,86	95,8	0,03
Al/5 % Н	2,70	2,79	96,4	0,02
Al/9 % Н	2,71	2,85	95,4	0,03
Al/13 % Н	2,78	2,92	95,2	0,05

Примечание. ρ — плотность, ρ_T — теоретическая плотность, Δ — стандартное отклонение.

Таблица 3

Твердость HV образцов после горячего прессования

Образец	Способ изготовления	HV	Источник
Al6063/10 % TiB ₂	In situ / плавление	59,25	[4]
Al6061/15 % ZrB ₂	Порошковая металлургия / холодное прессование + горячая экструзия	59,00	[7]
Al	Порошковая металлургия / высокоэнергетическое измельчение + горячая экструзия	20,00	[15]
Al/15 % Al ₂ O ₃	Порошковая металлургия / холодное прессование + спекание	41,03	[16]
Al/12 % Al ₂ O ₃	Плавка	33,00	[17]
Al/12 % Al ₂ O ₃	In situ / плавка	38,00	[17]
Al/15 % Ti ₃ Al	Порошковая металлургия / механическое измельчение + холодное прессование + горячая экструзия	60,00	[2]
Al	Порошковая металлургия / холодное прессование + горячее прессование	39,80	Данная работа
Al/13 % Al ₂ O ₃	Порошковая металлургия / холодное прессование + горячее прессование	49,70	Данная работа
Al/5 % (ZrB ₂ +TiB ₂ +Al ₂ O ₃)	Порошковая металлургия / холодное прессование + горячее прессование	40,80	Данная работа
Al/9 % (ZrB ₂ +TiB ₂ +Al ₂ O ₃)	Порошковая металлургия / холодное прессование + горячее прессование	48,90	Данная работа
Al/13 % (ZrB ₂ +TiB ₂ +Al ₂ O ₃)	Порошковая металлургия / холодное прессование + горячее прессование	65,10	Данная работа

телей (плотность наполнителей больше плотности алюминия). Теоретическая плотность композита вычислялась по формуле

$$\rho_c = \sum \rho_i X_i,$$

где ρ_i , X_i — плотности и объемные доли компонентов композита. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что увеличение массовой доли наполнителей приводит к менее значительному уплотнению образцов. Это может быть обусловлено большой твердостью частиц и их незначительной деформацией в процессе горячего прессования. Ранее было установлено, что частицы наполнителя препятствуют затвердеванию при спекании в процессе горячего прессования [15].

В табл. 3 приведены значения твердости образцов после их спекания. Из приведенных данных следует, что при добавлении наполнителей твердость материала увеличивается. Твердость существенно увеличивается, если вместо оксида алюминия используется наполнитель Al₂O₃+TiB₂+ZrB₂. Наилучшие результаты получены для образцов с массовой долей наполнителя 13 %. В этом случае твердость увеличивалась на 63 % по сравнению с твердостью неармированного алюминия и на 30 % по сравнению с твердостью композита Al/13 % Al₂O₃.

С увеличением массовой доли наполнителя в композите твердость и сопротивление деформированию увеличивались. Твердость образцов с массовой долей наполнителя, равной 5, 9 и 13 %, увеличивалась на 2,51, 22,86 и 63,36 % соответственно. Ранее такой эффект был обнаружен для наполнителей Al/Ti₃Al [2], Al/AlN [4], Al/SiC [8], Cu/Al₂O₃ [16, 17].

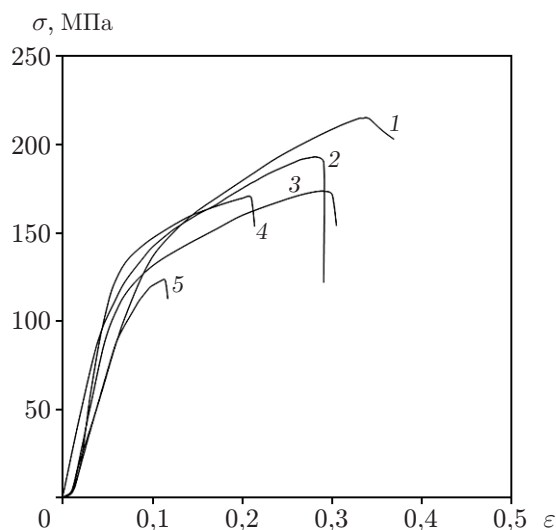


Рис. 3. Диаграммы σ – ε образцов после горячего прессования:
 1 — Al/13 % Н, 2 — Al/13 % Al₂O₃, 3 — Al/9 % Н, 4 — Al/5 % Н, 5 — Al

Проведено сравнение микротвердости композита, исследуемого в данной работе, с микротвердостью композитов, исследованных ранее (см. табл. 3). Твердость композитов существенно больше твердости чистого алюминия. Наибольшую твердость имеет композит с гибридным наполнителем. Существенным отличием композита, исследуемого в данной работе, от большинства других является то, что в нем в качестве матрицы используется не чистый алюминий, а легированный. Очевидно, что чем больше твердость матрицы, тем больше твердость композита. В данной работе в качестве матрицы использовался композит с массовой долей наполнителя, равной 13 %, который имеет бóльшую твердость по сравнению с твердостью материалов, используемых в качестве матриц в композитах, исследованных в других работах.

Для исследованных материалов получены следующие пределы прочности на сжатие: Al/13 % Н — 202,62 МПа, Al/9 % Н — 173,57 МПа, Al/5 % Н — 170,56 МПа, Al/13 % Al₂O₃ — 191,49 МПа, Al — 135,57 МПа (Н — наполнитель). Как и следовало ожидать, наибольший предел прочности на сжатие имеет композит с массовой долей наполнителя, равной 13 %, наименьший — неармированный алюминий.

У композита Al/13 % Al₂O₃ предел прочности на сжатие на 5,5 % меньше, чем у композита Al/13 % Н.

На рис. 3 приведены диаграммы σ – ε при сжатии различных материалов. Наибольшую деформацию при разрушении имеет композит Al/13 % Н, наименьшую — неармированный алюминий. Следовательно, прочность на сжатие армированных образцов больше, чем неармированных.

Результаты сравнения деформаций при разрушении композита Al/13 % Al₂O₃ и гибридного композита Al/13 % Н показывают, что добавление в алюминиевую матрицу TiB₂ и ZrB₂ приводит к увеличению пластической деформации при сжатии более чем на 25 %.

В табл. 4 приведены значение предела прочности на сжатие чистого алюминия, полученное в данной работе, и значения пределов прочности на сжатие аналогичных композитов, полученные в других работах. Наименьшее значение предела текучести, полученное в данной работе, по-видимому, обусловлено применением метода изготовления образца, отличного от методов, использованных в других работах. При использовании высокоэнергетического метода измельчения алюминия уменьшается размер частиц порошка, увеличиваются структурные дефекты частиц и прочность металла. При изготовлении второго

Таблица 4

Предел прочности на сжатие σ_c образцов из чистого алюминия

Способ изготовления	σ_c , МПа	Источник
Порошковая металлургия / высокоэнергетическое измельчение + холодное прессование + горячая экструзия	150	[18]
Порошковая металлургия / горячее прессование + горячая экструзия	190	[19]
Порошковая металлургия / холодное прессование + горячее прессование	135	Данная работа

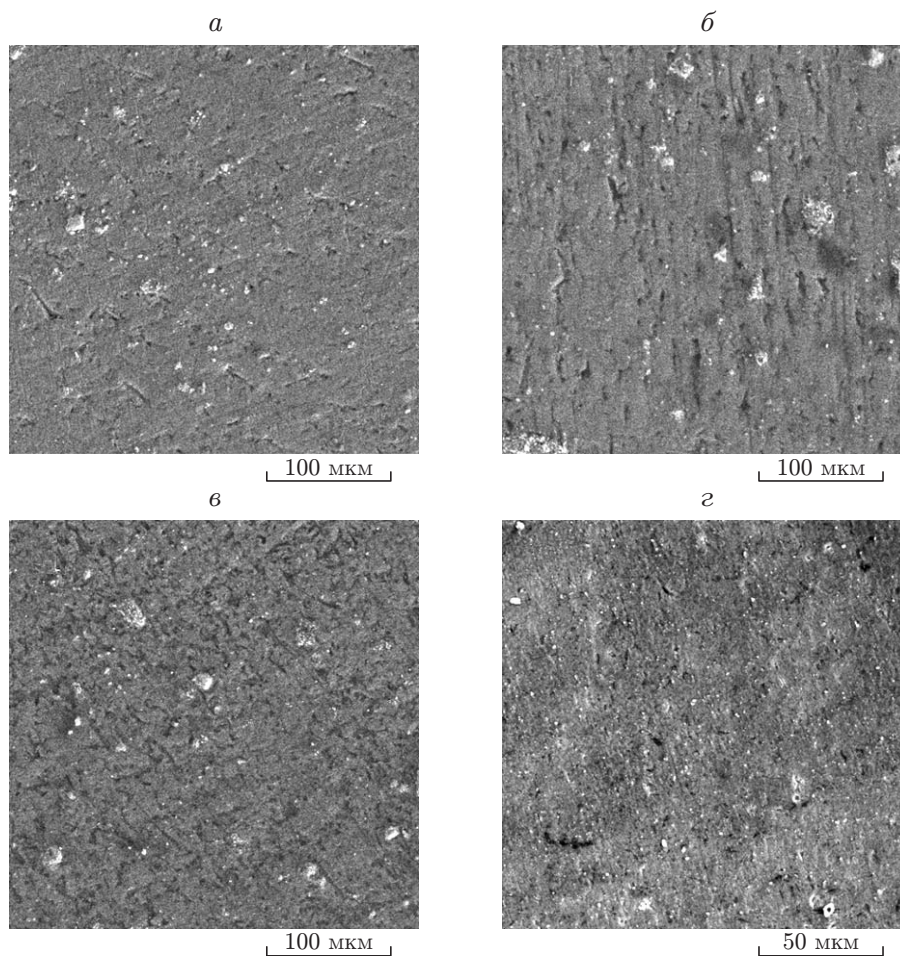


Рис. 4. Микроструктура образцов:

a — Al/5 % Н, *б* — Al/9 % Н, *в* — Al/13 % Н, *г* — Al

образца применялись технологии горячего прессования при температуре 500 °С в течение 4 ч и экструзии при той же температуре [19]. В результате получен металл с наименьшей пористостью. В настоящей работе применялась технология холодного прессования, а затем горячего прессования в течение 1 ч. Заметим, что увеличение длительности процесса горячего прессования или измельчения приводит, с одной стороны, к увеличению сопротивления образцов сжатию, а с другой — к увеличению стоимости получаемого композита.

Фотографии микроструктуры образцов, полученные на сканирующем электронном микроскопе, приведены на рис. 4. Видно, что в образцах отсутствуют пористость и каверны, размер частиц наполнителей не превышает 20 мкм. Распределение наполнителей равномерное, имеются лишь небольшие агломераты частиц наполнителей, что свидетель-

ствуется об эффективности смешения, проведенного до начала процесса горячего прессования, а также о преимуществе метода порошковой металлургии по сравнению с методом литья [1]. Наличие пустот в образцах обусловлено отделением частиц наполнителя от поверхности композита в процессе изготовления образца. Увеличение времени горячего прессования способствует более прочному соединению частиц наполнителя с матрицей. Увеличение времени измельчения частиц наполнителя приводит к существенному улучшению структуры композита, в частности к более равномерному распределению частиц по объему композита и уменьшению размеров частиц [2, 7]. Вследствие высокой химической активности алюминия процесс его измельчения существенно затруднен и должен проводиться с осторожностью. Для изготовления композита с использованием предлагаемого метода требуются значительные временные затраты, кроме того, этот метод является дорогостоящим, поэтому не применяется для промышленного производства композита.

3. Выводы. Результаты проведенного исследования позволяют сделать следующие выводы.

Изготовление композита на основе алюминиевой матрицы методом горячего прессования без использования защитной среды позволяет создать плотный композит с хорошими физическими и механическими свойствами.

При использовании гибридного наполнителя $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrB}_2+\text{TiB}_2$ твердость чистого алюминия существенно увеличивается. Добавление гибридного наполнителя с массовой долей, равной 13 %, приводит к увеличению твердости армированного композита на 63 %. Более того, композиты с алюминиевой матрицей и гибридным наполнителем имеют бóльшую твердость по сравнению с композитами, в которых в качестве наполнителя используется оксид алюминия.

Добавление гибридного наполнителя $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrB}_2+\text{TiB}_2$ с массовой долей, равной 13 %, в алюминиевую матрицу приводит к увеличению предела прочности на сжатие по сравнению с пределом прочности на сжатие неармированного алюминия на 49 %, а деформации разрушения при сжатии — более чем на 90 %.

Микроструктура композитов, полученных описанным выше методом, является однородной и содержит небольшое число агломератов частиц наполнителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Tjong S. C., Wang G. S., Mai Y.-W.** High cycle fatigue response of in situ Al-based composites containing TiB_2 and Al_2O_3 submicron particles // *Composites Sci. Technol.* 2005. V. 65, N 10. P. 1537–1546.
2. **Adamiak M.** Selected properties of the aluminum alloy base composites reinforced with intermetallic particles // *J. Achievements Materials Manufactur. Engng.* 2006. V. 14, N 1/2. P. 43–47.
3. **Shy-Wen Lai, Chung D. D. L.** Superior high temperature resistance of aluminium nitride particle reinforced aluminium compared to silicon carbide or alumina particle reinforced aluminium // *J. Materials Sci.* 1994. V. 29, N 23. P. 6181–6198.
4. **Wahab M. N., Daud A. R., Ghazali M. J.** Preparation and characterization of stir cast aluminium nitride reinforced aluminium metal matrix composites // *Intern. J. Mech. Materials Engng.* 2009. V. 4, N 2. P. 115–117.
5. **Chedru M., Chermant J. L., Vicens J.** Interfacial reaction between aluminium nitride reinforcement particles and aluminium alloy in Al–AlN metal matrix composite // *J. Materials Sci. Lett.* 2001. V. 20. P. 1577–1583.
6. **Dinakaran I., Murugan N.** Dry sliding wear behavior of AA6061/ ZrB_2 in situ composite // *Trans. Nonferrous Metals. Soc. China.* 2012. V. 22. P. 810–818.

7. **Fogagnolo J. B., Robert M. H., Ruiz-Navas E. M., Torralba J. M.** 6061 Al reinforced with zirconium diboride particles processed by conventional powder metallurgy and mechanical alloying // *J. Materials Sci.* 2004. V. 39. P. 127–132.
8. **Singla M., Deepak Dwivedi D., Singh L., Chawla V.** Development of aluminium based silicon carbide particulate metal matrix composite // *J. Minerals Materials Characteriz. Engng.* 2009. V. 8, N 6. P. 455–467.
9. **Hong E., Kaplin B., You T., et al.** Tribological properties of copper based composites reinforced with tungsten carbide particles // *Wear.* 2011. V. 270. P. 591–597.
10. **Bansal N. P.** Handbook of ceramic composites. Norwell: Kluwer Acad. Publ., 2005. P. 198, 203.
11. **Zhao D., Liu X., Liu Y., Bian X.** In situ preparation of Al matrix composites reinforced by TiB₂ particles and sub-micron ZrB₂ // *J. Materials Sci.* 2005. V. 40, N 16. P. 4365–4368.
12. **Feng C. F., Froyen L.** In situ P/M Al/(ZrB₂+Al₂O₃) MMCs: Processing, microstructure and mechanical characterization // *Acta Materialia.* 1999. V. 47, N 18. P. 4571–4583.
13. **Włodarczyk-Fligier A., Dobrazanski L. A., Kremzer M., Adamiak M.** Manufacturing of aluminum matrix composite materials reinforced by Al₂O₃ particles // *J. Achievements Materials Manufactur. Engng.* 2008. V. 27, N 1. P. 99–102.
14. **Farhadinia F., Sedghi A.** Fabrication of Al₂O₃/(ZrB₂ + TiB₂) composite using MACS and microwaves // *Metall. Materials Trans. A.* 2014. V. 45. P. 3125–3129.
15. **Rahimian M., Parvin N., Ehsani N.** The effect of production parameters on microstructure and wear resistance of powder metallurgy Al–Al₂O₃ composite // *Materials Design.* 2011. V. 32, N 2. P. 1031–1038.
16. **Panda S., Dash K., Ray B. C.** Processing and properties of Cu based micro and nano composites // *Bull. Materials Sci.* 2014. V. 37, N 2. P. 227–238.
17. **Kaczmar J. W., Granat K., Grodzka E., Kurzawa A.** Tribological properties of Cu based composite materials strengthened with Al₂O₃ particles // *Arch. Foundry Engng.* 2012. V. 12, N 2. P. 33–36.
18. **Abouelmagd G.** Hot deformation and wear resistance of P/M aluminum metal matrix composites // *Materials Proc. Technol.* 2004. V. 155/156. P. 1395–1401.
19. **Mazen A. A., Ahmed A. Y.** Mechanical behavior of Al–Al₂O₃ MMC manufactured by PM techniques. 1. Scheme I processing parameters // *J. Materials Engng Performance.* 1998. V. 7, N 3. P. 393–401.

*Поступила в редакцию 7/VII 2014 г.,
в окончательном варианте — 2/XII 2014 г.*
