

06.1;12.1

## Получение дисперсных металлматричных многокомпонентных композитов Al/Cu–Mg–W–C в плазме дугового разряда

© Д.С. Никитин<sup>1</sup>, А. Насырбаев<sup>1</sup>, А.И. Циммерман<sup>1</sup>, И.И. Шаненков<sup>1,2</sup>, А.А. Сивков<sup>1,3</sup><sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия<sup>2</sup> Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия<sup>3</sup> Цзилиньский университет, Чанчунь, Китай

E-mail: nikitindmsr@yandex.ru

Поступило в Редакцию 9 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 29 марта 2024 г.

Принято к публикации 4 апреля 2024 г.

Композит состава Al/Cu–Mg–W–C синтезирован в плазме дугового разряда коаксиального магнито-плазменного ускорителя с алюминиевыми электродами. Дисперсный продукт содержит наночастицы уникальной кристаллической фазы кубического карбида вольфрама  $WC_{1-x}$ , гексагональной модификации  $W_2C$ , а также шпинели меди и магния. На основе синтезированного материала могут быть получены объемные металлматричные изделия, армированные сверхтвердыми соединениями.

**Ключевые слова:** композиты, порошки, плазма, дуговой разряд.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.14.58310.19885

Алюминий и его сплавы являются одними из наиболее используемых материалов для различных конструктивных и функциональных приложений. Несмотря на преимущества использования компонентов из алюминия, производители разнообразных промышленных изделий стремятся разработать материалы нового поколения, которые, как ожидается, будут конкурировать с традиционными по функциональности. В первую очередь наиболее перспективным представляется применение разнообразных металлматричных композитов [1]. Так, композитные материалы на основе алюминиевой матрицы совмещают в себе превосходную пластичность, коррозионную стойкость, возможность повторного использования и формуемость алюминия, а также высокую жесткость, прочность, твердость и износостойкость керамического армирующего компонента [2].

Одним из направлений исследования металлматричных композитов является армирование нанодисперсными частицами, а также получение нанокомпозитов в целом [3]. В качестве таких компонентов для алюминия часто используются углеродные структуры (нановолокна, углеродные нанотрубки и графеновые нанопластины), а также карбиды (SiC, TiC,  $B_4C$  и др.) [4–6]. Одним из наиболее перспективных армирующих материалов представляется нанодисперсный карбид вольфрама, применение которого улучшает износостойкость и трибологические характеристики композитов, а также механические и коррозионные свойства при высокой температуре [7,8]. Общие проблемы получения нанокомпозитов и наноармирования заключаются в сложности достижения однородности распределения армирующего компонента и его несовместимости с металлической матрицей, что ограничивает применение таких материалов в различных инженерных областях [9]. Другой новаторской стратегией разработки современных метал-

ломатричных композитов является многокомпонентное (включая высокоэнтропийные соединения) [10], а также гибридное армирование [11], когда при добавлении разнообразных армирующих компонентов в металлическую матрицу достигается ряд синергетических эффектов, ведущих к улучшению механических и функциональных характеристик.

Одним из путей создания металлматричных композитов Al/W–C с возможностью реализации современных стратегий их разработки является синтез в высокоскоростной струе плазмы дугового разряда, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем. Ранее производились экспериментальные работы с использованием алюминиевой и иных металлических электродных систем без закладки в канал формирования плазменной структуры иных веществ [12]. Возможность синтеза нестехиометрического карбида вольфрама кубической сингонии  $WC_{1-x}$  была показана авторами в графитовой электродной системе [13]. Указанная кристаллическая фаза является метастабильной и термически неустойчивой вследствие фазовых переходов при температуре более  $1000^\circ\text{C}$ , поэтому ее сохранение в объемном виде возможно в составе металлматричных композитов. В таком случае предпочтительным путем получения состава Al/ $WC_{1-x}$  является подход *in situ*, когда синтез  $WC_{1-x}$  происходит при одновременном формировании дисперсного материала, который будет являться шихтой для последующего изготовления готовых изделий (например, путем спекания).

Для получения дисперсного композита использовался коаксиальный магнитоплазменный ускоритель с алюминиевыми электродами (сплав марки Д1). Химический состав материала указан в табл. 1. Как видно из таблицы, наиболее существенным является содержание в алюминиевом сплаве примесей Cu и Mg. С уче-

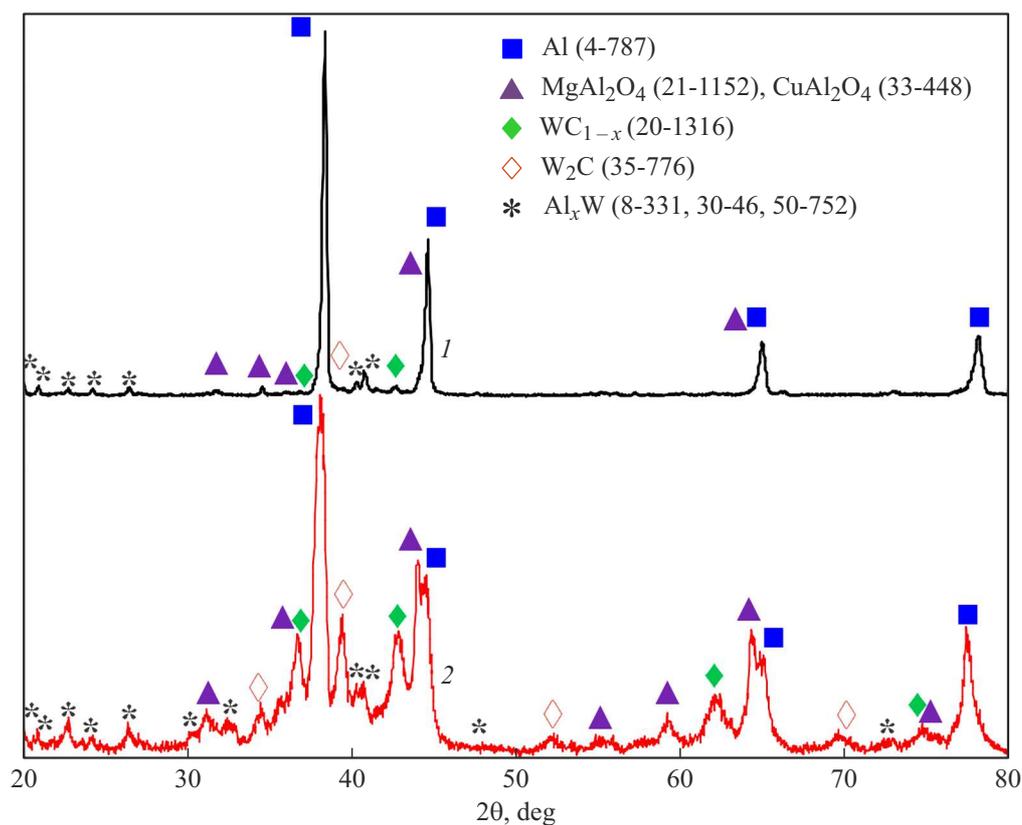


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных продуктов, собранных из основной (1) и буферной (2) камер.

Таблица 1. Элементный состав (в mass%) алюминиевого сплава для электродов ускорителя

Al	Cu	Mg	Mn	Si	Ti	Zn	Fe	Cr
94.7	3.5	0.8	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1

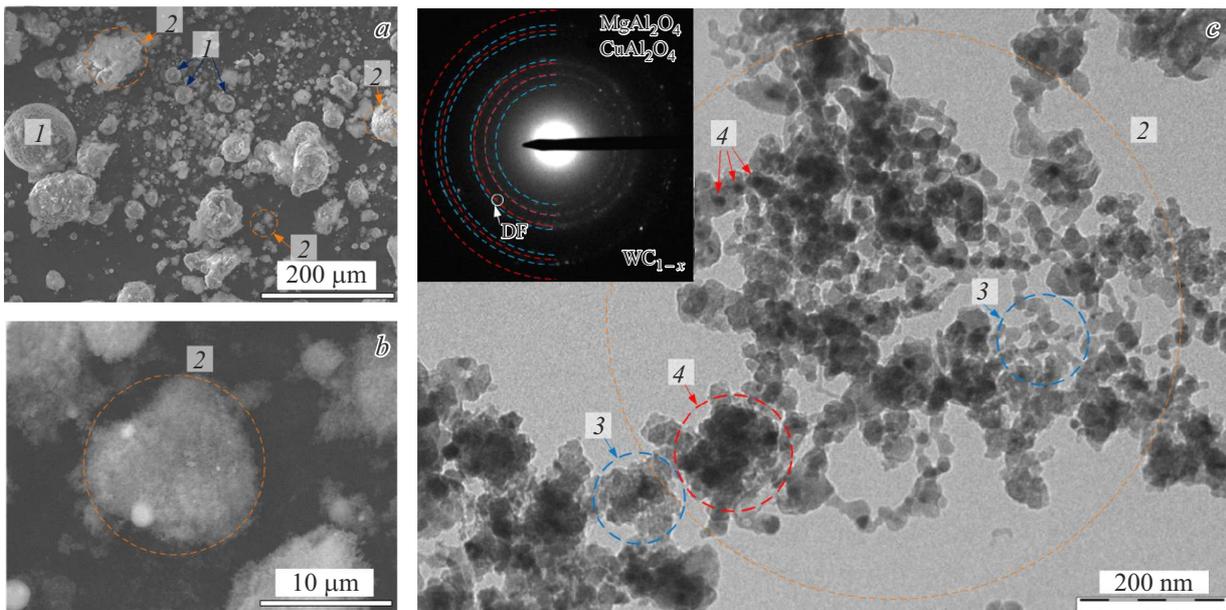
том того, что такой сплав используется в качестве исходного материала для создания металлической матрицы, конечный композит можно представить в виде состава Al/Cu–Mg–WC<sub>1-x</sub>. Последняя составляющая композита (кубический карбид вольфрама) образуется за счет закладки в канал формирования плазменной структуры смеси вольфрама и углерода в соотношении 0.171:0.031 г. В качестве источника электропитания для коаксиального магнетроплазменного ускорителя использовался емкостной накопитель энергии. При емкости накопителя  $C = 14.4$  мФ и зарядном напряжении  $U = 2$  кВ выделявшаяся энергия составляла 23.9 кДж. Истечение плазменного потока происходило в основную камеру, которая была соединена с буферной камерой пониженного давления для откачки высокодисперсной фракции синтезированного продукта во взвешенном состоянии.

В результате плазмодинамического синтеза при обозначенных выше условиях получены дисперсные материалы, фазовый состав которых исследован методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD7000,

Таблица 2. Оценка содержания кристаллических фаз в составе продукта синтеза в основной и буферной камерах

Камера	Содержание, mass%			
	Al	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	WC <sub>1-x</sub> +W <sub>2</sub> C	Al <sub>x</sub> W
Основная	89.9	2.0	3.0	5.1
Буферная	53.4	26.0	17.2	3.4

с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучение). На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза из основной и буферной камер. Основное сходство представленных дифракционных картин заключается в преимущественном содержании кристаллической фазы алюминия, который формируется в результате электроэрозии электродной системы ускорителя. Согласно результатам оценочного количественного рентгенофазового анализа (табл. 2), выполненного по методу Ритвельда с использованием базы данных PDF2+ и программного пакета PowderCell 2.4, содержание в продукте алюминия в буферной камере ( $\sim 53$  mass%) меньше, чем в основной ( $\sim 90$  mass%). Также продукт из буферной камеры характеризуется гораздо более уширенными дифракционными рефлексами и значительно более низкой величиной области когерентного рассеяния (11 и 72 нм для алюминия из буферной и основной камер соответственно), что



**Рис. 2.** *a, b* — СЭМ-снимки синтезированного продукта из основной камеры; *c* — ПЭМ-снимок продукта из буферной камеры с соответствующей картиной электронной дифракции на выделенной области.

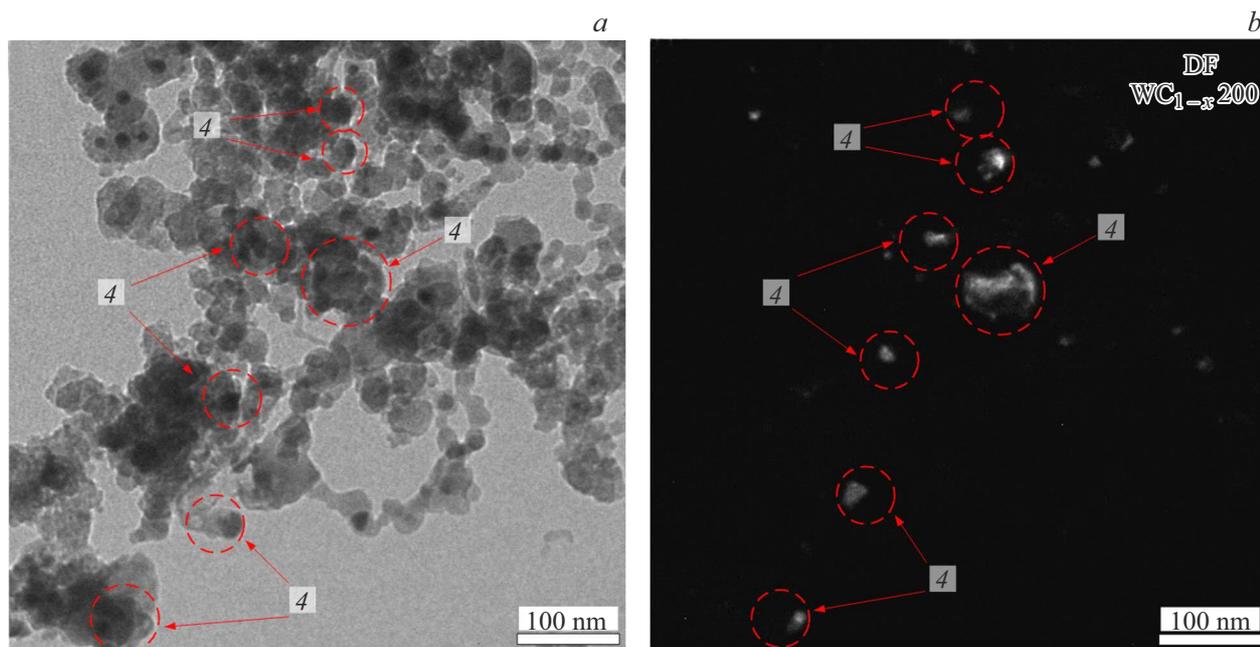
свидетельствует о его высокой дисперсности. Факт уширения рентгеновских максимумов очевиден не только для алюминия, но и для других фаз, т.е. весь продукт из буферной камеры является нанодисперсным.

Помимо алюминия в синтезированных продуктах присутствуют и иные кристаллические фазы. Во-первых, в материале присутствуют соединения, появление которых связано с составом сплава алюминия, используемого для изготовления электродной системы. Это шпинели  $MgAl_2O_4$  и  $CuAl_2O_4$ , образование которых, с одной стороны, обусловлено присутствием меди и магния в сплаве алюминия Д1, а с другой — наличием оксидной пленки, представляющей собой преимущественно оксиды магния и меди [14]. Именно эта пленка с составляющими ее оксидами алюминия, магния и меди в первую очередь подвергается высокоэнергетическому воздействию плазменной струи, вследствие чего происходят ее эрозия и возгонка в жидкофазное состояние. Затем при динамичных условиях охлаждения она кристаллизуется в наноразмерном состоянии в форме шпинелей, содержащихся прежде всего в продукте буферной камеры в количестве  $\sim 26 \text{ mass\%}$ . При этом присутствие в продукте фаз оксидов алюминия выявить не удалось.

Во-вторых, в продукте содержатся производные заложенных в канал формирования плазменной структуры вольфрама и углерода, представленные в виде  $WC_{1-x}$  и  $W_2C$  (преимущественно в продукте буферной камеры,  $\sim 17 \text{ mass\%}$ ). Синтез уникальной кубической фазы  $WC_{1-x}$  оказывается возможным в металлической электродной системе, как и при использовании графитовых электродов [13], однако при этом в продукте содержится и  $W_2C$ , что является следствием некоторого понижения  $p$ - $T$ -параметров в металлической плазме.

Обе фазы ( $WC_{1-x}$  и  $W_2C$ ) являются сверхтвёрдыми ( $H > 20 \text{ GPa}$ ) и могут выполнять функцию армирующих добавок в готовом металломатричном изделии. Также в высокотемпературных условиях плазменной струи происходит взаимодействие алюминия и вольфрама с образованием соответствующих алюминидов вольфрама разной стехиометрии ( $Al_{12}W$ ,  $Al_5W$  и  $Al_4W$ ) с общим содержанием  $3\text{--}5 \text{ mass\%}$ , что становится возможным при концентрации атомов W, превышающей его максимальную растворимость в жидком алюминии.

На рис. 2 представлены результаты исследования продуктов методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Quanta 200 3D) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Philips CM12). Продукт основной камеры включает крупные сфероподобные объекты 1 (рис. 2, *a*), которые фактически представляют собой спеки зерен микронных размеров, а также скопления высокодисперсных частиц 2 (рис. 2, *b*), которые также составляют продукт буферной камеры. Первый тип объектов однозначно может быть отождествлен с алюминием по аналогии с другими металлическими системами [12]. Высокодисперсную фракцию, согласно светлопольному микроснимку (рис. 2, *c*), составляют наночастицы 3 размером до  $20 \text{ nm}$ , которые, судя по картине электронной дифракции, преимущественно принадлежат шпинелям ( $MgAl_2O_4$  и  $CuAl_2O_4$ ). Более контрастные наночастицы 4 скопления допустимо соотносить с высокоплотными карбидами вольфрама  $WC_{1-x}$ ,  $W_2C$  и рядом алюминидов вольфрама  $Al_xW$ . Это подтверждается темнопольным ПЭМ-снимком синтезированного продукта, полученным в свете рефлексов 200 кристаллической фазы  $WC_{1-x}$  (обозначены на картине электронной дифракции как DF), приведенным вместе с соответствующим светлопольным изображением (рис. 3). На



**Рис. 3.** ПЭМ-снимки синтезированного продукта из буферной камеры. *a* — светлопольное изображение, *b* — соответствующее темнопольное изображение в свете рефлексов 200  $WC_{1-x}$ .

темнопольном снимке (рис. 3, *b*) наблюдается свечение отражающих плоскостей рассматриваемых частиц, контрастных на светлопольном изображении (рис. 3, *a*), что согласуется с изначальным предположением об их принадлежности вольфрамсодержащим высокоплотным образованиям, в том числе кубическому карбиду вольфрама  $WC_{1-x}$ .

Таким образом, в работе показана возможность формирования композита состава  $Al/Cu-Mg-W-C$ , содержащего наночастицы метастабильной фазы  $WC_{1-x}$ , в высокоскоростной плазме дугового разряда. На основе синтезированного материала могут быть получены объемные металломатричные изделия, армированные сверхтвердыми соединениями.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01203 (<https://rscf.ru/project/23-73-01203/>).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] V.K. Parikh, V. Patel, D.P. Pandya, J. Andersson, *Heliyon*, **9**, e13558 (2023). DOI: 10.1016/J.HELIYON.2023.E13558
- [2] M.Y. Khalid, R. Umer, K.A. Khan, *Results Eng.*, **20**, 101372 (2023). DOI: 10.1016/J.RINENG.2023.101372
- [3] D. Zhang, *Prog. Mater. Sci.*, **123**, 100853 (2022). DOI: 10.1016/J.PMATSCI.2021.100853
- [4] Z. Zhao, P. Bai, W. Du, B. Liu, D. Pan, R. Das, C. Liu, Z. Guo, *Carbon*, **170**, 302 (2020). DOI: 10.1016/J.CARBON.2020.08.040
- [5] V. Chak, H. Chattopadhyay, T.L. Dora, *J. Manuf. Process*, **56**, 1059 (2020). DOI: 10.1016/J.JMAPRO.2020.05.042
- [6] Д.Г. Квашнин, М.К. Кутжанов, Ш. Кортэ, Е.М. Приходько, А.Т. Матвеев, П.Б. Сорокин, Д.В. Штанский, *Письма в ЖТФ*, **46** (7), 39 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.07.49219.18155 [D.G. Kvashnin, M.K. Kutzhanov, Sh. Korte, E.M. Prikhod'ko, A.T. Matveev, P.B. Sorokin, D.V. Shtanskii, *Tech. Phys. Lett.*, **46**, 342 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020040094].
- [7] A.A. Megahed, M.A. Mohamed, M. Abdel Hamid, S.H. Zoalfakar, *Proc. Inst. Mech. Eng. C*, **236**, 9148 (2022). DOI: 10.1177/09544062221091904
- [8] A.R. Krishna, A. Arun, D. Unnikrishnan, K.V. Shankar, *Mater. Today Proc.*, **5**, 12349 (2018). DOI: 10.1016/J.MATPR.2018.02.213
- [9] M.Y. Zhou, L.B. Ren, L.L. Fan, Y.W.X. Zhang, T.H. Lu, G.F. Quan, M. Gupta, *J. Alloys Compd.*, **838**, 155274 (2020). DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2020.155274
- [10] S.A. Kareem, J.U. Anaele, E.O. Aikulola, T.A. Adewole, M.O. Bodunrin, K.K. Alaneme, *J. Alloys Metallurg. Syst.*, **5**, 100057 (2024). DOI: 10.1016/J.JALMES.2024.100057
- [11] A.T. Oyewo, O.O. Oluwole, O.O. Ajide, T.E. Omoniyi, M. Hussain, *Hybrid Adv.*, **5**, 100117 (2024). DOI: 10.1016/J.HYBADV.2023.100117
- [12] I. Shanenkov, A. Tsimmerman, A. Nassyrbayev, D. Nikitin, R. Tabakaev, A. Sivkov, *Ceram. Int.*, **49**, 34232 (2023). DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2023.08.137
- [13] I. Shanenkov, D. Nikitin, A. Ivashutenko, Y. Shanenkova, Y. Vympina, D. Butenko, W. Han, A. Sivkov, *Ceram. Int.*, **47**, 6884 (2021). DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2020.11.035
- [14] L. Song, T.C. Zhang, Y. Zhang, B.C. Chen, M. Wu, S.Q. Zhou, Z. Mei, *Mater. Today Commun.*, **35**, 106180 (2023). DOI: 10.1016/J.MTCOMM.2023.106180