

СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА МЕХАНІЧНІ І КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМОМАТРИЧНИХ КОМПОЗИТІВ

Ю. О. ШИШКІНА, Г. А. БАГЛЮК, Є. С. КИРИЛЮК,
С. Ф. КИРИЛЮК, О. В. ТОЛОЧИНА, В. М. ТАЛАШ

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Досліджено структуру, фазовий склад, основні механічні та корозійні властивості порошкових алюмоматричних композитів, отриманих методом гарячого штампування (ГШ). За результатами досліджень мікроструктури синтезованих лігатур різного складу виявлено світлі частинки зміцнювальної фази різноманітних дисперсності та форми, які досить рівномірно розподілені у сірій металевій матриці. Методом рентгенофазового аналізу встановлено чіткі лінії карбіду титану та алюмінію і низку ліній, що належать алюмінідам титану Al_3Ti , Al_5Ti_3 , Al_2Ti , $AlTi_3$, Al_5Ti_2 . Алюмоматричні композиційні матеріали зміцнено лігатурами системи Al–C–Ti різного складу. Виявлено, що у їх мікроструктурі є дві фази: основа – матриця з алюмінію, у якій розподілені агломерати лігатури. Композити, леговані 15 mass% лігатури (20Al–64Ti–16C) у вихідній шихті та одержані методом спікання та ГШ, мають підвищені характеристики міцності і тривкості у 3,5%-му розчині NaCl.

Ключові слова: алюмоматричні композиційні матеріали, механічні та корозійні властивості, електрохімічна корозія, гаряче штампування.

The structure, phase composition, basic mechanical and corrosion properties of powder aluminum matrix composites obtained by the hot forging (HF) were studied. The results of studies of the microstructure of synthesized master alloy of different composition revealed the presence of particles of the strengthening phase of different dispersion and shape, which are rather evenly distributed in the metal matrix. The method of X-ray phase analysis established the presence of titanium and aluminum carbide, and also a number of lines belonging to titanium aluminides Al_3Ti , Al_5Ti_3 , Al_2Ti , $AlTi_3$, Al_5Ti_2 . Aluminium composite materials were strengthened by the Al–C–Ti master alloy of various composition. Studies of the samples obtained after HF showed that the microstructure of the composites is characterized by the presence of two phases: the basis is the aluminum matrix, in which the agglomerates of master alloy are distributed. The composites reinforced with 15 mass% of the master alloy (20Al–64Ti–16C) in the initial charge and obtained by the method of sintering and HF have increased strength characteristics and demonstrate absolute stability in a 3.5% NaCl solution, regardless of the phase composition of the master alloy.

Keywords: aluminum matrix composite materials, mechanical properties, corrosion properties, electrochemical corrosion, hot forging.

Вступ. Алюміній – найуживаніший на практиці конструкційний матеріал [1, 2], що зумовлено співвідношенням міцність/щільність, ударною в'язкістю і тривкістю до корозії. Корозійна поведінка алюмінію та його сплавів залежить від умов експлуатації, зокрема, природи складників агресивного середовища, їх концентрації, температури тощо. Вони також корозійнотривкі в промисловій атмосфері та в 0,01%- та 3%-их розчинах NaCl [3–6]. Через специфічні умови експлуатації деталей машин, транспортних та будівельних конструкцій необхідні не тільки

високоміцні, але й корозійнотривкі метали. Також під час експлуатації промислове обладнання піддається електрохімічному окисненню в морській воді, яку імітують 3%-им розчином NaCl. Тому розроблення нових матеріалів – актуальне завдання [7].

Мета цього дослідження – вивчити механічні властивості і корозійну тривкість порошкових композитів на основі алюмінію, армованих заздалегідь синтезованою лігатурою Al–Ti–C і додатково легованих латунню CuZn, а також проаналізувати вплив гарячого штампування (ГШ) на структуру та властивості матеріалів, отриманих методами порошкової металургії.

Таблиця 1. Хімічний склад вихідних порошків (mass%)

ПА-4	ПТХ-80	ЛН65-5
98,6 Al	98,556 Ti	
0,35 Fe	0,2 N	0,15 Fe
0,4 Si	0,07 C	5...6,5 Ni
0,02 Cu	0,35 H	0,01 P
	0,1 Fe	64...67 Cu
	0,3 Ni	26,2...31 Zn
	0,3 Si	0,005 Sb
	0,12 Ca	0,002 Bi
	0,004 Cl	

Матеріали та методики випроб. Для одержання алюмоматричних композиційних матеріалів (АМКМ), зміцнених карбидовмісною лігатурою, використовували порошки алюмінію (ПА-4), титану (ПТХ-80), вуглецю та латуні (ПРВ-ЛН65-5) (табл. 1).

Щоб оцінити вплив співвідношення компонентів суміші на структуру синтезованої лігатури, обрали два склади вихідної суміші з вмістом алюмінію від 20 до 45 mass%. Співвідношення вмісту вуглецю і титану відповідає стехіометричному складу (табл. 2).

Вихідні суміші пресували під тиском 500 МПа, а шихту (лігатуру) термічно обробляли в герметичній камері, наповненій технічно чистим аргеном, у вакуумній печі

індукційного нагріву при 950°C упродовж 1 h. Експериментальні зразки композитів для ГШ виготовляли так: порошки алюмінію змішували 1 h у змішувачі типу “п’яна бочка” з 15 mass% лігатури. Далі порошкову шихту пресували під тиском

550 МПа в заготовки діаметром 40 mm та висотою 12 mm, які нагрівали у лабораторній печі шахтного типу в проточному аргоні до 600°C упродовж 10...15 min та піддавали ГШ на дугостаторному пресі в напівзакритому штампі.

Для сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та локального рентгеноспектрального аналізу

(JPCA) лігатур використовували прилад JEOL “Superprobe-733” з аналізатором залежності інтенсивності характеристичного випромінювання від довжини хвилі (WDS або WLS). Травили зразки в 40%-му водному розчині NaOH. Для рентгенофазового аналізу застосували установку ДРОН-3М.

Корозійну тривкість матеріалів досліджували у 3,5%-му розчині NaCl та у розчині 3% NaCl + 10% HCl при кімнатній температурі за пришвидшеним методом, періодично занурюючи зразок у розчини. Зразок знаходився в розчині 1 h, у повітрі – 0,5 h. Загальний час випробувань 7 h. Результати корозійних випробувань оцінювали за формулою

$$k = M / (S \cdot t),$$

де k – ваговий показник швидкості корозії, $g/(m^2 \cdot h)$; M – корозійні втрати маси зразка, g (різниця у вазі до і після випробувань); S – площа поверхні зразка, m^2 ; t – час випробувань, h .

Глибинний показник швидкості корозії перераховували так:

$$\Pi = 8,76k / \gamma,$$

де γ – густина випробуваного матеріалу, g/cm^3 .

Результати та їх обговорення. Мікроструктурний аналіз (рис. 1) синтезованих лігатур різного складу виявив світлі частинки зміцнювальної фази різних дисперсності та форми, які досить рівномірно розподілені у сірій металевій матриці. Структура зі сірими ділянками, оточеними дисперсними сферичними частинками, характерна для зразків з вмістом алюмінію 40%, які змішували з урахуванням стехіометрії карбіду титану. У зразках із максимальним вмістом вуглецю та 20% алюмінію світлі дисперсні частинки рівномірно розподілені у матриці і щільно прилягають одна до одної (рис. 1а).

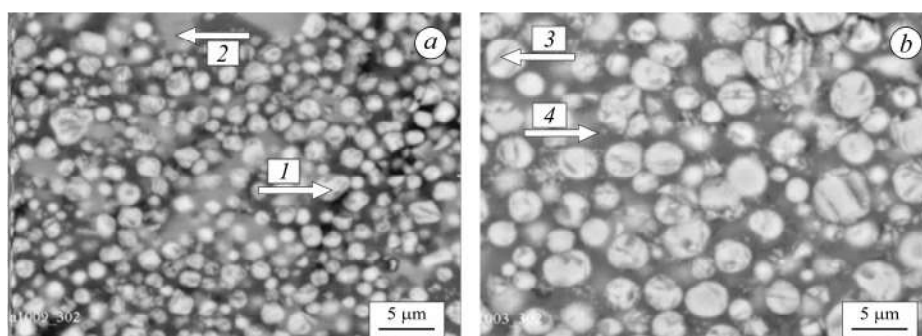


Рис. 1. СЕМ зображення лігатур 20Al–16C–64Ti (а) та 45Al–11C–44Ti (b) після синтезу ($\times 3000$).

Fig. 1. SEM image of the 20Al–16C–64Ti (a) and 45Al–11C–44Ti (b) master alloy after synthesis ($\times 3000$).

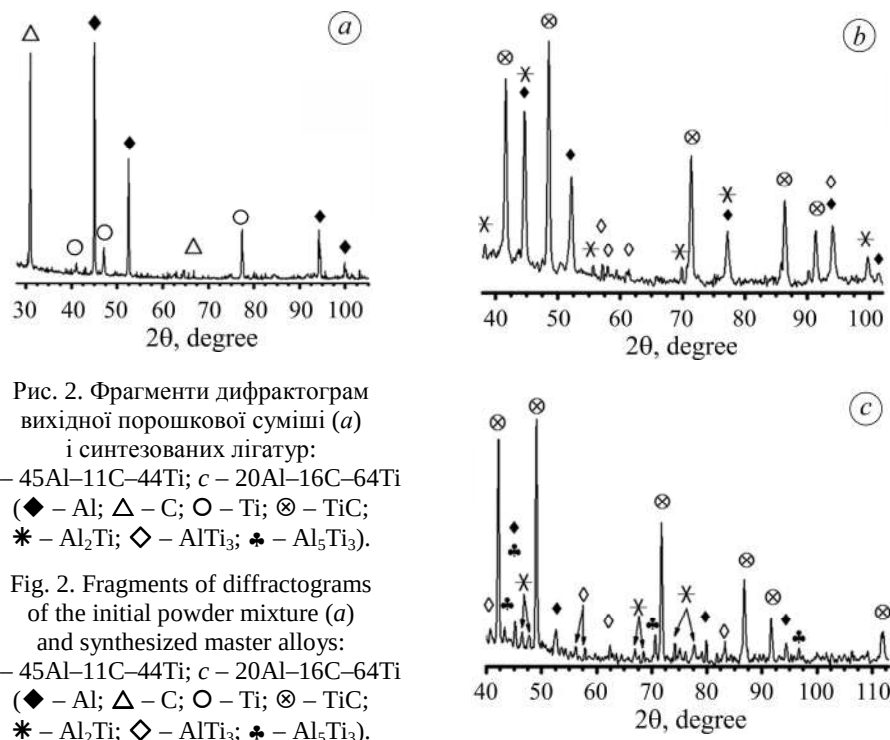
Таблиця 3. Вміст елементів у різних точках зразка синтезованих лігатур системи Al–Ti–C (mass%)

№ спектра (рис. 1)	Al	Ti	C
1	3,714	78,336	17,950
2	92,861	2,839	4,299
3	0,409	77,313	22,278
4	98,863	–	–

Кількісний аналіз засвідчив, що сірі ділянки (рис. 1) складаються, головню, з алюмінію або інтерметалідів на основі алюмінію та титану (табл. 3, спектр 4) [8], світлі сферичні частки (спектри 1, 3) відповідають близькому до стехіометричного складу карбіду титану, а у спектрі 2 – ймовірно, твердому розчину на основі алюмінію.

На фрагменті дифрактограми вихідної суміші, як і очікували, присутні рефлекси Al, Ti і C (рис. 2а). Після реакційного синтезу на дифрактограмах всіх зразків є чіткі лінії карбіду титану та алюмінію поряд з лініями, що належать алюмінідам титану Al_3Ti , Al_5Ti_3 , Al_2Ti , AlTi_3 , Al_5Ti_2 (рис. 2) [9, 10].

Досліджували зразки, одержані після ГШ пористих заготовок зі суміші порошків алюмінію і відповідної лігатури. Виявили, що у мікроструктурі композитів присутні дві фази: основа – матриця з алюмінію, у якій розподілені агломерати лігатури розміром від 5 до 100 μm (світлі включення) (рис. 3). Зафіксували також чітку текстуру матеріалу (рис. 3а, б) у напрямку його течії.



Щоб поліпшити фізико-механічні властивості АМКМ, їх легували 9% лігатури ЛН65-5 (табл. 4). У мікроструктурі композитів виявили три фази: основа – матриця із алюмінію, де розподілена лігатура та частки легувальних порошків (світла фаза) з окресленими межами, що вказує на відсутність взаємодії між матрицею, міддю та латунню при 600°C. До того ж зразки, леговані латунню, містять рухливіші агломерати зміцнювальної фази та частки легувальних елементів, витягнутих у напрямку прикладеного навантаження (рис. 3b).

Таблиця 4. Основні механічні характеристики гаряче штампованих АМКМ

Склад	Метод отримання	$\sigma_{0,2}$	σ_B	HB	δ , %
		МПа			
15% лігатури № 2–85% Al	ГШ	100,1	136,8	430	4
9% ЛН65-5–15% лігатури № 1–76% Al	ГШ	110	145	900	1,1
15% лігатури № 1–85% Al	ГШ	136,3	161,8	615	3,7
15% лігатури № 1–85% Al	Спікання + ГШ	166	184	627	4

У табл. 4 наведено основні значення границь плинності $\sigma_{0,2}$ і міцності σ_B , твердості HB та відносного видовження δ гаряче штампованих алюмоматричних композитів різного складу. Встановили, що композитам, легованим 15% лігатури 20Al-64Ti-16C у вихідній шихті та отриманим методом спікання і ГШ, притаманна вища міцність, що, мабуть, обумовлено поліпшенням умов міжчастинкового зрощування [11], а також фрагментацією конгломератів карбідної фази після спікання.

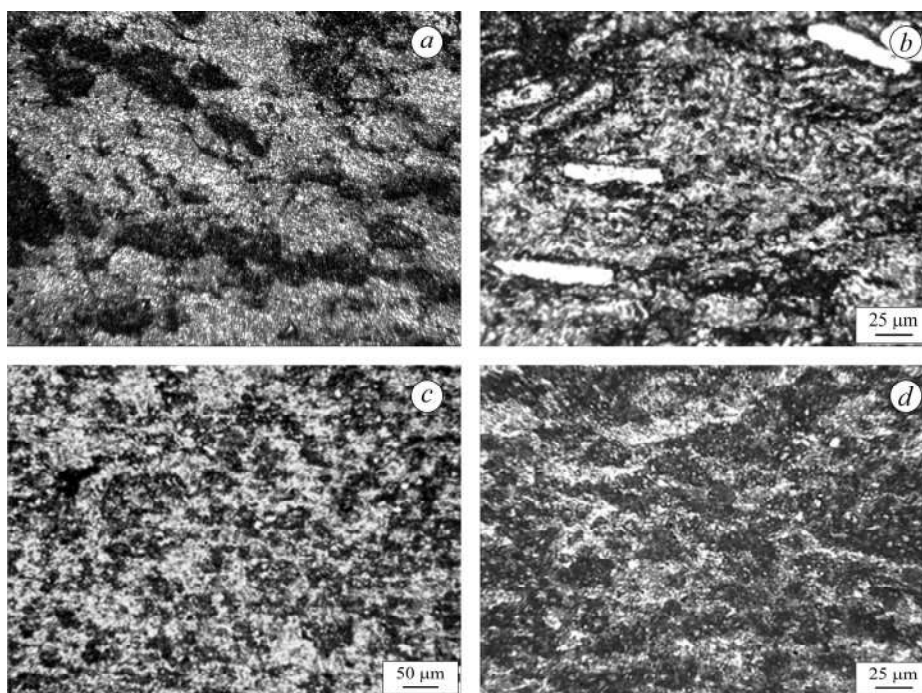


Рис. 3. Мікроструктура гаряче штампованих алюмоматричних композитів, зміцнених різними лігатурами: *a* – 15% лігатури № 2–85% Al; *b* – 9% лігатури ЛН65-5–15% лігатури № 1–76% Al; *c* – 15% лігатури № 1–85% Al (ГШ); *d* – 15% лігатури № 1–85% Al (ГШ + спікання) (див. табл. 4).

Fig. 3. Microstructure of hot forged (HF) aluminum matrix composites reinforced with master alloys of different composition: *a* – 15% master alloys № 2–85% Al; *b* – 9% master alloys ЛН65-5–15% master alloys № 1–76% Al; *c* – 15% master alloys № 1–85% Al (HF); *d* – 15% master alloys № 1–85% Al (HF + sintering) (see Table 4).

Виявили (табл. 5), що алюмоматричні композити стійкі у 3,5%-му розчині NaCl (1 бал корозії) незалежно від фазового складу лігатури. З введенням латуні їх корозійна тривкість очікувано знижується. Композит 9% ЛН65-5–15% лігатури № 1–76% Al має бали корозії 8 (слабостійкі) та 7 (нестійкі), відповідно. Це пояснюють утворенням гальванічної пари між алюмінієм та міддю, де алюміній починає виконувати роль анода [3].

Таблиця 5. Корозійна тривкість АМКМ, отриманих гарячим штампуванням

Склад матеріалу	Метод отримання	Корозійні властивості			
		3,5% NaCl		3% NaCl + 10% HCl	
		П, mm/year	бал*	П, mm/year	бал
15% лігатури № 2–85% Al	ГШ	–	1	3,35	8
15% лігатури № 1–85% Al	ГШ	–	1	1,54	7
9% ЛН65-5–15% лігатури № 1–76% Al	ГШ	0,56	7	2,16	8
15% лігатури № 1–85% Al	Спікання + ГШ	–	1	0,95	7

* За десятибальною шкалою корозії.

У розчині 3% NaCl + 10% HCl майже всі досліджувані гаряче штамповані АМКМ слабостійкі або нестійкі. Таке суттєве падіння корозійної тривкості викликане тим, що кислоти, як і луги, руйнують окисну плівку на алюмінії, і метал розчиняється. Особливо це стосується кислот, що містять галогени (соляна, сірчана, фтористоводнева), агресивність яких зростає зі збільшенням маси галогену [3].

ВИСНОВКИ

Досліджено структуру, фазовий склад, основні механічні та корозійні властивості порошкових алюмоматричних композитів, отриманих ГШ. Мікроструктурним аналізом синтезованих лігатур різного складу виявлено рівномірно розподілені у сірій металевій матриці світлі частинки зміцнювальної фази різних дисперсності та форми. Результати рентгенофазового аналізу після реакційного синтезу вказують на чіткі лінії карбіду титану та алюмінію поряд з лініями, що належать алюмінідам титану Al_3Ti , Al_5Ti_3 , Al_2Ti , $AlTi_3$, Al_5Ti_2 . У мікроструктурі композитів, отриманих лише гарячим штампуванням зі суміші порошків алюмінію і відповідної лігатури, присутні дві фази: основа – матриця з алюмінію, у якій розподілені агломерати лігатури. Композитам, легованим 15% лігатури 20Al–64Ti–16C у вихідній шихті та одержаним спіканням зразків з подальшим гарячим штампуванням, властива підвищена міцність. Алюмоматричні композити з лігатурою різного складу стійкі у 3,5%-му розчині NaCl (бал корозії 1) незалежно від фазового складу лігатури.

1. Birbilis N., Muster T. H., and Buchheit R. G. Corrosion of Aluminum Alloys // Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. – CRC Press, 2011. – P. 705–736.
2. Davis J. R. Corrosion of aluminum and aluminum alloys. – Materials Park, OH: ASM Int., 1999. – 313 p.
3. Рачев X., Стефанова С. Справочник по коррозии: Пер. с болг. – М.: Мир, 1982. – 520 с.
4. Ahmad Z., Farzaneh A., and Aleem B. Corrosion behavior of aluminium metal matrix composite // Recent Trends in Processing and Degradation of Aluminium Alloys. – Intech Open, 2011. – P. 386–406.
5. Corrosion behaviour of aluminium metal matrix composites reinforced with TiC processed by pressureless melt infiltration / A. Albiter, A. Contreras, M. Salazar, and J. G. Gonzalez-Rodriguez // J. of Appl. Electrochem. – 2006. – **36**, № 3. – P. 303–308.
6. Murthy H. A. and Singh S. K. Influence of TiC particulate reinforcement on the corrosion behaviour of Al 6061 metal matrix composites // Adv. Mater. Lett. – 2015. – **6**, № 7. – P. 633–640.
7. Electrochemical corrosion of composite ceramics and thermal spray coatings in the ZrB_2 – SiC – AlN system / O. N. Grigoriev, V. A. Shvets, I. A. Podchernyaeva, D. V. Yurechko, D. V. Vedel, A. A. Zubarev, I. V. Smirnov, V. I. Kopylov, V. N. Talash, and Yu. B. Rudenko // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2020. – **59** (7). – P. 394–400.
8. Косолапова Т. Я. Карбиды. – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.
9. Preparation of Al–TiC composites by self-propagating high-temperature synthesis / P. J. Li, E. G. Kandalova, V. I. Nikitin, A. G. Makarenko, A. R. Luts, and Y. F. Zhang // Scripta Materialia. – 2003. – **49**. – P. 699–703.
10. Microstructure and its influence on refining performance of Al–TiC master alloys / Z. Q. Wang, X. F. Liu, S. T. Li, X. F. Bian, and J. Y. Zhang // Mater. Sci. and Technol. – 2003. – **19**, № 12. – P. 1709–1714.
11. Дорофеев В. Ю., Егоров С. Н. Межчастичное сращивание при формировании порошковых горячедеформированных материалов. – М.: Металлургиздат, 2003. – 152 с.

Одержано 01.11.2022