

УДК 621. 762. 4

Ю.Н.Подрезов, Я.И.Евич

Институт проблем материаловедения НАН Украины

КАЧЕСТВО КОНТАКТОВ ПОРОШКОВЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В работе рассматривается вопрос об атестации качества контакта в материалах, получаемых методами порошковой металлургии, и в покрытиях. Иллюстрируется преимущество методик, основанных на анализе закономерностей распространения трещины, введенной в плоскость, разделяющей контактирующие структурные элементы. Формально эти методики позволяют определить трещиностойкость границы раздела между контактирующими элементами. Анализ полученных результатов в рамках энергетического критерия разрушения дает возможность выявить физические причины, приводящие к межчастичному разрушению или к ослаблению контакта на границе раздела покрытие – матрица.

Введение

Вопрос о формировании совершенного контакта является ключевым моментом при создании качественных материалов методами порошковой металлургии и другими технологическими приемами, подразумевающими консолидацию различных структурных элементов в единое целое. Соединения разнородных материалов, получаемых методами пайки, диффузионной сварки и различные варианты нанесения покрытий также предполагают создание совершенного контакта и атестацию его качества. Поскольку в подавляющем большинстве эти объекты используются как элементы конструкций, наиболее адекватным отображением качества соединения контактирующих поверхностей являются механические характеристики. К настоящему моменту разработано достаточно большое количество методов тестирования, основанных на проведении механических испытаний, и описанных в статьях, монографиях и регламентированных в соответствующих стандартах. Отметим, однако, что при проведении таких исследований наибольшее внимание уделяется статическим испытаниям на «отрыв», когда нагрузка прикладывается перпендикулярно плоскости контакта.

В данной работе мы продемонстрируем преимущества методик, основанных на анализе закономерностей распространения трещины, введенной в плоскость, разделяющую контактирующие структурные элементы. Формально эти методики позволяют определить трещиностойкость границы раздела между контактирующими элементами, а анализ полученных результатов в рамках энергетического критерия разрушения дает возможность выявить физические причины, приводящие к межчастичному разрушению или к ослаблению контакта на границе раздела.

Межзеренное и межчастичное разрушение

Межзеренное разрушение поликристаллов можно рассматривать как близкий аналог межчастичного разрушения порошковых материалов. Физические причины межзеренного разрушения связаны с наличием обогащенных примесями границ зерен и субзерен. Влияние примесей на поверхностную энергию границы рассмотрел Гликман [1]. Он показал, что для поверхностной энергии справедливо выражение:

$$\gamma_{\text{пов}} = \gamma_a(1-X_b) + \gamma_b X_b - \Pi Z U_c X_b, \quad 1$$

где γ_a – поверхностная энергия растворителя; γ_b – поверхностная энергия примеси; X_b – концентрация примеси на свободной поверхности; Π – средняя плотность упаковки атомов на единицу поверхности; U_c – энергия смещения, которая рассчитана на одну связь. В упрощенном варианте это выражение имеет вид:

$$\gamma_{\text{пов}} = \gamma_a(1-X_b) + \gamma_b X_b. \quad 2$$

Параметры $\gamma_{\text{пов}}$ и γ_a рассчитываются теоретически или определяются экспериментально. Концентрация примеси X_b принимается равной концентрации примеси при зернограницной

сегрегации, и определяется экспериментально методом Оже-спектроскопии или рассчитывается методами теории сегрегации.

Использование термодинамической теории сегрегаций позволяет не только рассчитывать степень ослабления границ, но и определять те легирующие элементы, выход которых на границу повышает когезивную прочность границы. Отметим, что величина поверхностной энергии (ур. 1 и 2) связана с величиной разрушающего напряжения уравнением Гриффитса:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma_{пов} E}{\pi c}} \quad 3$$

где σ – разрушающее напряжение, E – модуль сдвига, c – размер трещины. Из ур. 2 и 3 следует, что сегрегации вредных примесей значительно снижают величину разрушающего напряжения. Отметим, однако, что анализ структурной чувствительности разрушающего напряжения с помощью ур. 3 затруднен, поскольку в это уравнение входит неизвестный параметр c – критический размер дефекта, приводящего к разрушению. При испытаниях гладких образцов величину такого дефекта определить достаточно сложно, поскольку источником зарождения разрушения могут быть разные структурные элементы.

В этом смысле, более однозначными являются эксперименты на трещиностойкость. Напомним, что трещиностойкость связана с энергией разрушения соотношением, которое в рамках теории Гриффитса можно выразить в виде:

$$K_{1C}^2 = 2E\gamma_{пов}, \quad 4$$

Поскольку модуль Юнга слабо зависит от количества примеси на границе, величина K_{1C} в соответствии с выражениями 1 и 2 зависит от количества примесей на границе. Именно это предопределяет резкую зависимость трещиностойкости от температуры спекания.

Возникновение сегрегации на межчастичной границе связано с наследованием структуры порошинки на стадиях компактирования и последующего спекания. В процессе спекания межчастичные контакты эволюционируют, формируя межчастичные границы – дефекты кристаллического строения, – существование которых обусловлено гранульной технологией получения материалов. Межчастичные границы обладают основными признаками, присущими большеугловым границам. При описании их свойств могут быть использованы общие подходы, разработанные для этого класса дефектов [2 – 4]. Для межчастичных границ характерны высокая концентрация примесей, унаследованная от межчастичной поверхности, и большое количество микропор, залегающих в плоскости границы. На рис. 1 представлен характерный Оже-спектр, снятый с поверхности разрушенной частицы, суммарное содержание примеси на которой составляет $\approx 30\%$.

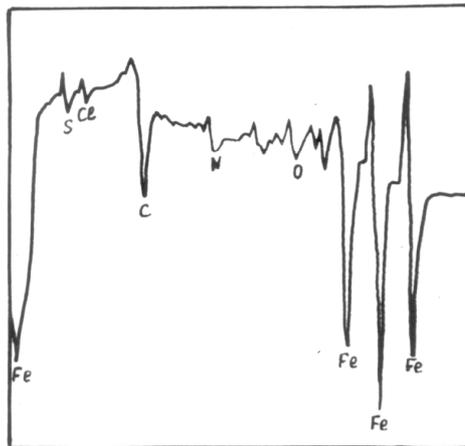


Рис. 1 – Характерный Оже-спектр межчастичной границы в порошковом железе

Наличие примеси в районе границы повышает ее устойчивость к распаду и перекристаллизации. Вопросы влияния примеси на устойчивость границы к температурному воздействию подробно рассмотрены в теориях рекристаллизации [5 – 7]. Р. У. Кан [5] предложил обобщающее выражение, связывающее скорость миграции границ с объемной концентрацией примеси, находящейся на границе:

$$v = P_r / [(1/m) + \alpha_r C], \quad 5$$

где v – скорость миграции границы; P_r – движущая сила; m – подвижность границы; C – объемная концентрация примеси; α_r – коэффициент, зависящий от энергии взаимодействия примеси с границей и от коэффициента объемной диффузии. Уравнение (5) можно использовать для теоретической оценки влияния примеси на рекристаллизацию.

На рис. 2 представлены данные о влиянии температуры спекания на трещиностойкость, долю межчастичной составляющей в изломе и на электросопротивление материала (порошок ЧерМК), полученного прессованием с усилием 1000 МПа до пористости 5 % и последующим спеканием в вакууме при различных температурах. В области низких температур (273 – 773 К) происходит резкое падение электросопротивления, что является косвенным доказательством "залечивания" межчастичных щелей. Низкие значения трещиностойкости и межзеренный характер разрушения свидетельствуют об отсутствии совершенного межчастичного контакта. В интервале температур 873 – 1073 К происходит перекристаллизация межчастичных границ, при этом доля межчастичного разрушения понижается практически до нулевого значения, а трещиностойкость повышается в несколько раз и достигает уровня трещиностойкости компактного армко-железа.

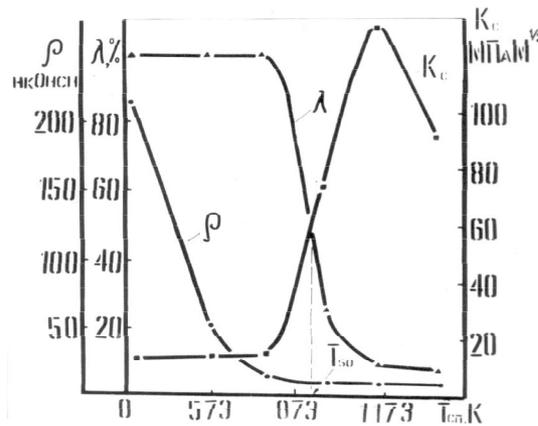


Рис. 2 – Влияние температуры спекания на трещиностойкость, долю межчастичной составляющей в изломе (λ) и удельное электросопротивление (ρ) в порошковом железе ПЖ2М ЧерМК с пористостью 5 %.

Максимальная температура спекания, при которой окруженные примесью межчастичные границы сохраняют устойчивость, как правило, совпадает с температурой, соответствующей смене механизма разрушения от межчастичного к сколу и, следовательно, служит нижней границей температурного интервала, где реализуются условия создания совершенного контакта. Смена механизма разрушения и резкий рост трещиностойкости происходят в достаточно узком интервале температур. Представленные данные, а также другие результаты, полученные авторами работы [8] при исследовании порошкового железа, позволили предложить в качестве параметра, адекватно характеризующего качество физического контакта, использовать трещиностойкость железа при температуре -196 °С, когда разрушение происходит по механизму квазискола.

Отличительной чертой разрушения титана является отсутствие разрушения по механизму скола при любой температуре испытания, что существенно затрудняет испытания на трещиностойкость спеченных образцов. В соответствии с теорией вязкого разрушения [9], величина трещиностойкости связана с другими механическими характеристиками материала соотношением:

$$K_{IC} = n \cdot (\sigma_{02}^{3/2} \cdot E \cdot \epsilon_p \cdot d)^{1/2}, \quad (6)$$

где K_{IC} – трещиностойкость, n – показатель деформационного упрочнения, σ_{02} – предел текучести, E – модуль упругости, ϵ_p – деформация в момент разрушения, d – размер зерна в твердой фазе. Среди параметров, представленных в ур. 6 наиболее чувствительным к смене механизма разрушения является деформация до разрушения ϵ_p .

В работе [10] нами было предложено характеризовать совершенство контакта в титане коэффициентом K_c :

$$K_c = [(\epsilon_p^{изм} - \epsilon_p^{несп}) / (\epsilon_p^{теор} - \epsilon_p^{несп})] \times 100\%. \quad (7)$$

где $\epsilon_p^{\text{несп}}$ – деформация разрушения неспеченного титана; $\epsilon_p^{\text{теор}}$ – деформация до разрушения компактного титана, разрушающегося по ямочному механизму; $\epsilon_p^{\text{изм}}$ – деформация до разрушения образца, полученного при используемых условиях спекания. Показано, что изменение деформации до разрушения происходит в узком диапазоне температур (рис. 3). При спекании переход происходит вблизи температуры 1000 °С, при динамическом горячем прессовании (ДГП) – в диапазоне 600 – 800 °С.

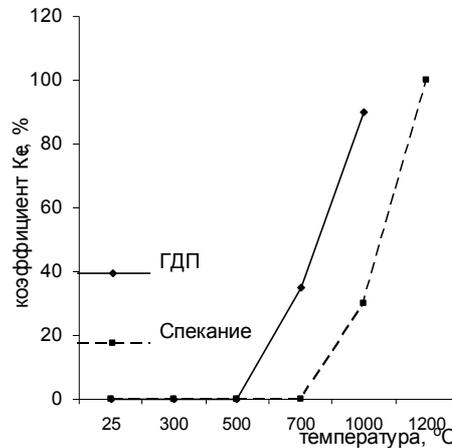


Рис. 3 – Зависимость коэффициента K_c , характеризующего совершенства контакта в порошковом титане от температуры термической или термомеханической обработки: --- – спекание; — – динамическое горячее прессование

В этом же интервале температур происходит смена межчастичного механизма разрушения на ямочное (рис. 4). Из представленных фотографий видно как эволюционирует поверхность излома по мере повышения температуры динамического горячего прессования. При низкотемпературном ДГП (25 °С) наблюдаются плоские поры. Они хорошо фиксируются на поверхности разрушения (рис. 4, а). После ДГП при температуре 300 °С наряду с межчастичными порами наблюдаются участки механического контакта между порошинками (рис. 4, б), а после ДГП при температуре 600 °С плоские щели практически не наблюдаются, хотя разрушение по прежнему происходит по межчастичным границам (рис. 4, в). При дальнейшем повышении температуры ДГП до 800 °С наблюдается смешанный характер разрушения: фрагменты межчастичного разрушения перемежаются с участками ямочного разрушения (рис. 4, г). И, наконец, при 950 °С излом полностью ямочный (рис. 4, д, е).

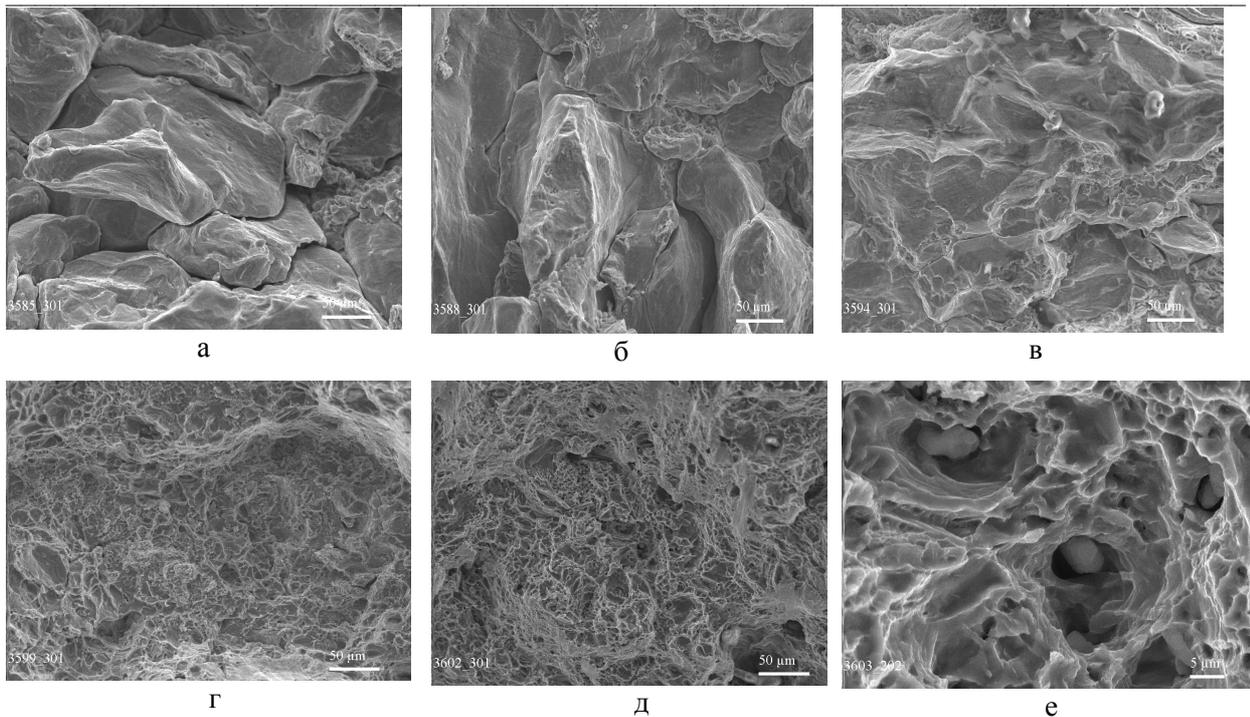


Рис. 4 – Фрактография образцов, полученных горячим динамическим прессованием при разных температурах; а – 20 °С; б - 300 °С; в – 600 °С; г – 800 °С; д, е – 950 °С.

Металлографический анализа границы раздела между двумя контактирующими поверхностями (рис. 5) свидетельствует о том, что при формировании совершенного контакта в образцах, полученных холодной сваркой, происходит перекристаллизация границы раздела и формируются новые зерна, которые объединяют части свариваемого образца. Аналогичный эффект наблюдается при импульсном горячем прессовании титана.

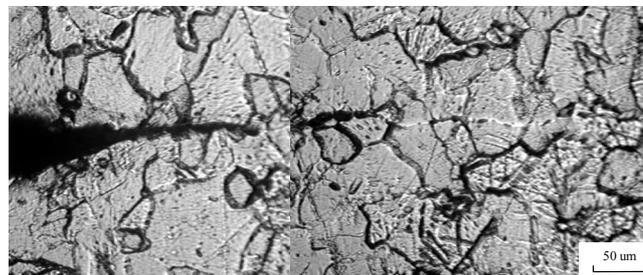


Рис. 5 – Микроструктура образца после холодной сварки при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Распространение трещины вдоль границы раздела "покрытие – матрица" (ГРПМ)

Решение задачи определения трещиностойкости покрытия в плоскости совпадающей с ГРПМ осложнено малыми линейными размерами образцов. Поскольку образец, который состоит из покрытия и матрицы, имеет малую толщину $\sim 2,5\text{ мм}$, то для получения размеров, которые отвечают требованиям испытаний на трещиностойкость, предложено использовать захваты-удлиннители, которые клеятся к основному образцу с помощью специального клея. После приклейки образцы должны иметь форму и размеры, отвечающие стандартным требованиям к образцам на трещиностойкость хрупких материалов: $5*3*30\text{ мм}$. Для проведения испытания на трещиностойкость в плоскость ГРПМ вводится макронадрез, который завершается электроэрозионной трещиной. Образец для испытания на трещиностойкость в плоскости границы раздела "покрытие – матрица" имеет сложную форму и состоит из нескольких элементов (рис. 6, а): 1 – покрытие, 2 – матрица, 3 – опорные ролики, 4 – механический надрез, 5 – электроискровая трещина, 6 – граница раздела "покрытие – матрица", 7 – клеевое соединение. На рис. 6, б приведена микрофотография такого образца, сделанная на сканирующем микроскопе. Испытания такого образца позволяет характеризовать адгезионные свойства ГРПМ с помощью стандартной характеристики - трещиностойкости.

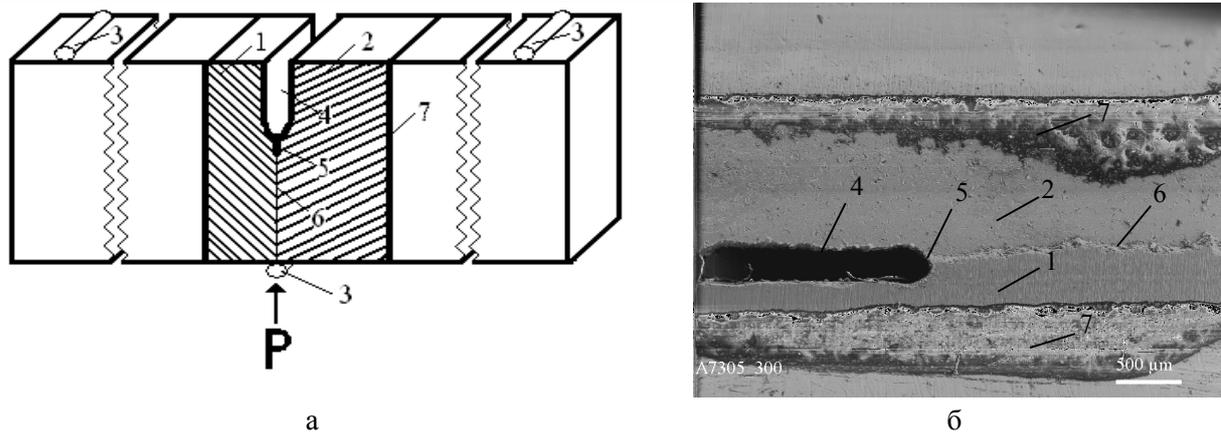


Рис. 6 – Схема (а) и микрофотография (б) образца для испытания на трещиностойкость ГРПМ: 1 – покрытие; 2 – матрица; 3 – опорные ролики; 4 – механический надрез; 5 – электроискровая трещина; 6 – ГРПМ; 7 – клеевое соединение

Описанный выше метод, был использован для определения трещиностойкости детонационного покрытия на основе интерметаллида $TiAl_3$ при распространении трещины в плоскости, совпадающей с плоскостью ГРПМ (рис. 6, а). Для сравнения были проведены испытания трех типов образцов: сплав стандартного состава на основе интерметаллида $TiAl_3$, который разработан американской фирмой WABIK и обозначенной (WAB); сплав на основе интерметаллида $TiAl_3$ с добавлением 12 % Cr с кубической решетки $L1_2$, позволяющей существенно повысить пластичность [11]; сплав на основе $TiAl_3$ с добавлением 23 % Cr с эвтектической, которая способствует повышению низкотемпературной пластичности и жаростойкости. Эти образцы были испытаны на трещиностойкость в плоскости ГРПМ по стандартной методике испытаний на 3-точечный изгиб образцов с трещиной, используемой для малопластичных материалов. Результаты исследований показали, что трещиностойкость на границе раздела титановой матрицы с детонационным покрытием из сплава разработанного фирмой WAB составляет $0,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Для интерметаллидного покрытия на основе $TiAl_3$, содержащего 12% Cr, трещиностойкость составляет $1,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, а для сплава эвтектического состава с содержанием хрома 23 % – $2,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Полученные значения характеризуют энергию адгезии на ГРПМ для разных составов покрытий и свидетельствуют о том, что в случае интерметаллидных покрытий на основе $TiAl_3$ или эвтектических покрытий на основе этого интерметаллида, значение трещиностойкости ГРПМ значительно выше, чем в покрытии, сделанного из сплава состава, предложенного фирмой WABIK.

Поскольку полученная характеристика является стандартным механическим свойством, ее значение можно сравнить с существующими характеристиками интерметаллидных и керамических материалов. В частности, значение трещиностойкости литых сплавов на основе $TiAl_3$ составляет $2\text{--}4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что близко к полученному экспериментальному значению и свидетельствует о наличии качественного контакта на ГРПМ в сплаве эвтектического состава.

Выводы

1. Испытания на трещиностойкость материалов, склонных к межчастичному разрушению позволяют точно определить температурный интервал, в пределах которого формируется качественный контакт.

2. В пластичных материалах (например, в титане), для которых испытания на трещиностойкость не корректны, в качестве критериального параметра, определяющего склонность материала к межчастичному разрушению, целесообразно использовать величину истинной деформации до разрушения.

3. Для оценки качества контакта между покрытием и матрицей предлагается определять величину трещиностойкости при распространении трещины вдоль границы раздела. Для корректного измерения этой величины используются захваты–удлинители, прикрепленные к образцу с помощью высокопрочного клея.

1. Гликман Е.Э., Черпаков Ю.И., Лунин Ю.И. О влиянии размера зерна на переход от транс- к интеркристаллитному излому и эффективную поверхностную энергию при хрупком разрушении кремнистого железа // *Металлофизика.*- Киев: Наук. Думка, 1973.- N44.- С. 26-31.
2. Орлов А.И., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах.- М.: Металлургия, 1980.- 156 с.
3. Гляйтер Г., Чалмерс Б. Большеугольные границы зерен.- М.: Мир, 1975.- 375 с.
4. Андреева А.В., Фионова Л.К. Низкоэнергетические ориентации границ зерен в алюминии // *ФММ.*- 1981.- 52, N 3.- С. 593- 602.
5. Кан Р.У. Возврат и рекристаллизация // *Физическое металловедение.*- Т.3.- М.: Металлургия, 1987.- С. 434-508.
6. Хесспер Ф., Хофман С. Миграция большеугольных границ зерен// *Рекристаллизация металлических материалов.*- М.: Металлургия, 1982. С.71-103.
7. Димитров О., Фромажо Р., Димитров М. Влияние примесей на процессы рекристаллизации // *Рекристаллизация металлических материалов.*- М.: Металлургия, 1982.- С. 145-165.
8. Межчастичное разрушение железных порошковых материалов / С.А. Фирстов, Ю.Н. Иващенко, Ю.Н. Подрезов и др. // *Порошковая металлургия.* – 1991. – № 4. – С. 71-79.
9. Hahn G.T., Rosenfield A.R. The Influence of Fine Dispersion on the Cleavage // *Trans. AIME.*- 1967.- 239.- P.668-674.
10. Подрезов Ю.М., Назаренко В.А., Лаптев А.В., Толочин А.И, Даниленко, Коряк О.С., Евич Я.И., Вдовиченко А.В. Механические свойства порошкового титана на разных стадиях его получения. IV. Физико-механические свойства и закономерности контактообразования в порошковом титане, полученным ГПД. *Порошковая металлургия* – 2009. – № 5/6. С. 60–68.
11. Barabash O.M., Milman Yu.V., Miracle D.V., Karpets V.M., Korzhova N.P., Legkaya T.N., Mordovets N.M., Podrezov Yu.N., Voskoboynik I.V. Formation of periodic microstructure involving the $L1_2$ phase in eutectic Al-Ti-Cr alloys // *Intermetallics.* - 2003. – No. 11. – P. 954-962.