

УДК 621.762.4.04:621.762–661.8:620.172:820.184.6

А.В. Лаптев, А.И. Толочин, М.В. Карпец, А.Н. Мысливченко, И.Ю. Окунь, Я.И. Евич

Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ УДАРНОГО СПЕКАНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА Ni₃Al – 45 об. % WC

Проведено исследование процесса уплотнения, структуры и механических свойств композита Ni₃Al-45 об. %WC, полученного из смеси порошков методами ударного и свободного спекания в вакууме. Ударное спекание брикетов проведено при температурах 1160, 1220, 1280 и 1330 °C с изотермической выдержкой перед ударом 20 мин. Свободное спекание выполнено при температурах 1280, 1330 и 1360 °C с выдержкой также 20 мин. Установлено, что метод ударного уплотнения обеспечивает получение высокоплотных образцов, 96,5-97%, как при низкой, так и при высокой температурах. При свободном спекании высокая относительная плотность образцов, 96,6 %, достигается при 1360 °C. Образцы, полученные ударным и обычным спеканием, имеют соответственно прочность при изгибе 1670 и 1400 МПа, предел текучести при сжатии 2700 и 2200 МПа, твердость по Виккерсу 7800 и 7100 МПа, трещиностойкость 9,4 и 12,7 МПа·м^{1/2}.

Ключевые слова: композит Ni₃Al-WC, ударное спекание, плотность, свойства, структура.

А.В. Лаптев, О.І. Толочин, М.В. Карпец, О.М. Мысливченко, І.Ю. Окунь, Я.І. Євич

Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ УДАРНОГО СПІКАННЯ НА ЩІЛЬНІСТЬ, СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТУ Ni₃Al – 45 об. % WC

Проведено дослідження процесу ущільнення, структури та механічних властивостей композиту Ni₃Al-45 об. % WC, отриманого з суміші порошків методами ударного та вільного спікання в вакуумі. Ударне спікання брикетів проведено при температурах 1160, 1220, 1280 та 1330 °C з ізотермічною витримкою перед ударом 20 хв. Вільне спікання виконано при температурах 1280, 1330 и 1360 °C з витримкою також 20 хв. Встановлено, що метод ударного ущільнення забезпечує отримання високощільних зразків, 96,5-97%, як при низькій так і при високій температурах. При вільному спіканні висока щільність зразків, 96,6%, досягає при 1360 °C. Зразки, які отримані ударним та звичайним спіканням, мають відповідно міцність на вигин 1670 та 1400 МПа, межу текучості при стиску 2700 та 2200 МПа, твердість по Виккерсу 7800 та 7100 МПа, тріщиностійкість 9,4 та 12,7 МПа·м^{1/2}.

Ключові слова: композит Ni₃Al –WC, ударне спікання, густина, властивості, структура.

A.V. Laptiev, O.I. Tolochyn, M.V. Karpets, O.M. Myslivchenko, I.Yu. Okun, Ya.I. Yevych

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU

INFLUENCE OF THE IMPACT SINTERING TEMPERATURE ON THE DENSITY, STRUCTURE AND PROPERTIES OF Ni₃Al-45 vol.%WC COMPOSITE

The study of consolidation process, structure and mechanical properties of a Ni₃Al-45 vol.% WC composite obtained from powders by impact sintering and conventional sintering in vacuum methods at different temperatures is conducted. The impact sintering of green briquettes is carried out at the temperatures of 1160, 1220, 1280 and 1330 °C with isothermal holding of 20 min before a hammering. The conventional sintering is executed at the temperatures of 1280, 1330 and 1360 °C with holding of 20 min also. It is established that the impact sintering method provides the dense specimens, 96.5-97%, both at low and at high temperatures. The high density, 96.6%, are reached by the conventional sintering method at the 1360 °C. Mechanical properties change when increase sintering temperature of specimens. The maximal transverse rupture strength, 1540-1670 MPa, have the specimens obtained by impact sintering at 1160 and 1220 °C, but the strength of 1400 MPa have the specimens obtained by conventional sintering at 1360 °C. The maximal compression yield strength of 2700 MPa and the Vickers hardness of 7800 MPa have the specimens obtained by impact sintering at the lowest temperature. When using a conventional sintering of specimens the greatest yield strength 2200 MPa and Vickers hardness 7100 MPa turn out at the temperatures of 1360 and 1330 °C. The maximal fracture toughness values are obtained on the samples densified at a low temperature in case of impact sintering and at high temperature in case of conventional sintering. At that, the crack resistance of freely sintered samples appeared above crack resistance of the samples obtained by impact sintering – 12.7 against 9.4 MPa·m^{1/2}.

Keywords: Ni₃Al –WC composite, impact sintering, density, properties, structure

Введение. Интерметаллическое соединение Ni₃Al привлекает внимание материаловедов по нескольким причинам: во-первых, как основа перспективных жаропрочных сплавов и композитных материалов [1-3], во-вторых, как эффективная альтернативная связка в твердых сплавах [4-9], и, в-третьих, как износостойкий материал при комнатной и повышенной температурах, который может существенно превосходить по износостойкости жаропрочные никелевые сплавы и материал типа «Стеллит» [1], а также эффективно сопротивляться кавитационному и абразивному износу, например, при эксплуатации изделий (лопаток гидротурбин) в потоке гидроабразивной среды [10]. Кроме того, данное интерметаллическое

соединение может быть использовано для разработки жаропрочных материалов, предназначенных для штампов изотермической штамповки титановых сплавов и никелевых суперсплавов. Традиционными материалами для изотермической штамповки являются жаропрочные сплавы на никелевой основе ЖС6, ЖС6У [11] и ЖС6К [12]. Последний сплав содержит повышенное количество легирующих элементов, включая такие элементы как хром, кобальт, молибден, вольфрам, церий марганец, кремний, железо и в небольших количествах – серу, бор и фосфор. Для повышения жаропрочности такого сплава в патенте [12] предлагается дополнительное введение редких и дорогостоящих элементов, таких как ниобий, рений, гафний, цирконий и неодим. Однако больший интерес для разработки жаропрочных штампов представляет направление, связанное с получением композиционного материала с интерметаллидной матрицей на основе Ni_3Al , а в качестве упрочняющей фазы использовать карбид вольфрама, поскольку твердые сплавы на основе WC с данным интерметаллидом в качестве связки показали свою эффективность [4, 6]. Более того, разработаны износостойкие интерметаллидные покрытия, упрочненные наночастицами карбида вольфрама [9].

При выборе оптимального количества твердой фазы в интерметаллидной матрице необходимо учитывать две крайности. При малом количестве твердой фазы в более пластичной матрице композит будет обладать повышенной пластичностью, но невысоким уровнем твердости, а при большом по объему содержании карбидных частиц твердость композита будет высокой, а пластичность - низкой. Поэтому компромиссным решением на данном этапе исследований является композит с приблизительно равным объемным соотношением алюминид никеля Ni_3Al и твердых частиц карбида вольфрама WC. Кроме того, имеются дополнительные аргументы в пользу исследования такого по количественному составу композита. Во-первых, это наличие возможности более равномерного распределения компонентов в исходной смеси порошков при их размоле, во-вторых, это обеспечение минимальной степени контакта карбидных частиц, обладающих пониженной прочностью, в-третьих, это реальная возможность достижения высокой плотности при низкотемпературном уплотнении порошка и, в-четвертых, это возможность корректного сравнения механических свойств экспериментального композита со свойствами подобных композитов, но имеющих другие матрицы, например, такие, как кобальт (композит WC-40 мас. % Co [13]) или сталь (карбидостали [14, 15]). Интерес представляет также сравнение механических свойств композитов WC- Ni_3Al с разным объемным соотношением интерметаллида и карбидной фазы. В зарубежной литературе представлены результаты исследования композитов WC- Ni_3Al с объемным содержанием карбида вольфрама 83 и 32 % [16], 60 % [17, 18, 19], 70 % и 60% WC соответственно в [20] и [21, 22], 70 и 80 % карбида вольфрама в работе [23]. При этом для получения плотных образцов были использованы различные методы порошковой металлургии – от обычного спекания в жидкой фазе и инфильтрации до горячего прессования и лазерной обработки [24].

Большее внимание привлекают все же методы, основанные на горячей обработке давлением, поскольку они позволяют получать высокоплотные образцы при пониженных температурах и, следовательно, сохранять более мелкую структуру для обеспечения повышенной прочности и твердости. Повышенный интерес представляет метод горячей обработки давлением под действием ударной нагрузки, разрабатываемый в Институте проблем материаловедения НАН Украины. Для проведения с помощью данного метода исследований по изучению структуры и свойств материала был выбран интерметаллидный композит с объемным содержанием карбида вольфрама 45 %. Такое же количество карбида было ранее выбрано для композита WC-Co [13], который имел мелкозернистую структуру и высокие механические свойства и который может служить базовым материалом для сравнения. Замена кобальта на интерметаллид в композите с карбидом вольфрама представляет интерес еще и потому, что метод низкотемпературного ударного спекания был ранее применен для уплотнения порошка интерметаллида Ni_3Al , структура и свойства которого были представлены в работе [25]. Поэтому целью данной работы было исследование структуры и свойств нового композита, содержащего алюминид никеля в качестве матрицы и частицы карбида вольфрама в качестве упрочняющей фазы. При этом интерес представляли два способа уплотнения композита – обычное или свободное спекание и спекание под действием удара в твердой фазе при разных температурах. Это позволит установить влияние второй фазы на механические свойства композита с интерметаллидной матрицей.

Методика эксперимента. Для подготовки смеси использовали крупный карбид вольфрама марки KM22, производства компании «Куйбышевбурмаш». Поскольку крупные частицы порошка

состоят из мелких частиц (рис. 1а), то этот порошок был предварительно размолот в шаровом барабане в среде бензина в течение 24 часов при соотношении масс шары:порошок = 5:1 (рис. 1б).

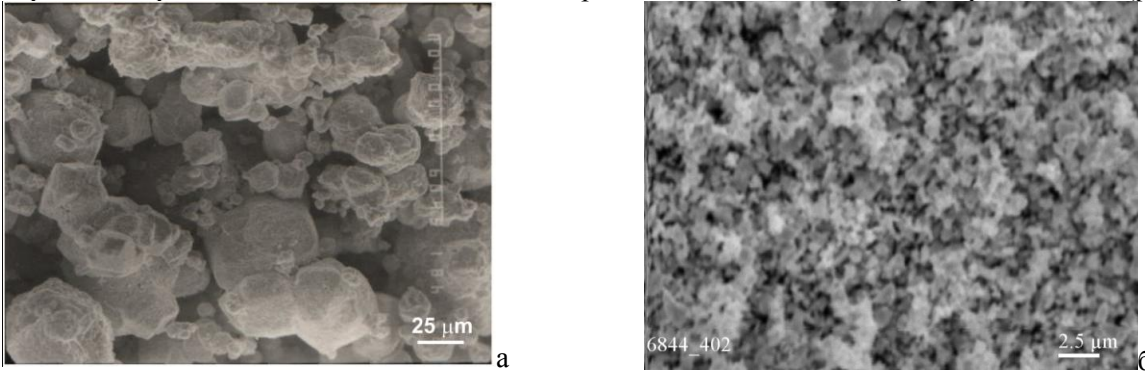


Рис. 1. Исходный порошок карбида вольфрама KM22 (а) и после размола в течение 24 часов (б).

Рентгенофазовый анализ исходного и размолотого порошков карбида вольфрама марки KM22 показал, однако, что после размола порошка карбид вольфрама состоит из двух фаз – WC и W_2C , рис. 2. Причина появления полукарбида W_2C в количестве 4,4 мас. %, очевидно, связана с неполной карбидизацией крупных частиц вольфрама, подверженных науглероживанию.

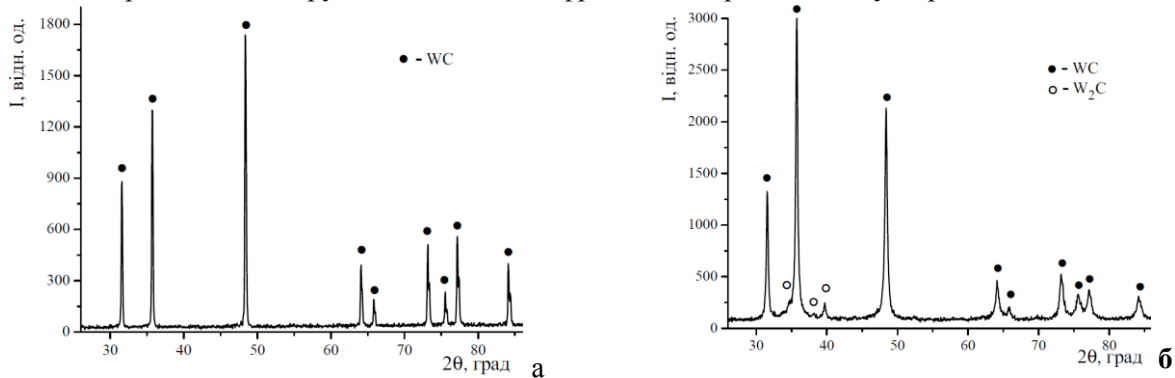


Рис. 2. Рентгенограммы исходного (а) и размолотого в течение 24 часов (б) порошков карбида вольфрама.

Размолотый порошок карбида вольфрама смешивали с порошком интерметаллида Ni_3Al (ПН85Ю15) производства НПО «Тулачермет», рис. 3а. Размол порошков WC и Ni_3Al проводили в шаровом барабане в среде бензина при соотношении массы шаров к массе порошка 8:1 в течение 73 часов. Полученная смесь порошков WC+ Ni_3Al представлена на рис. 3б.

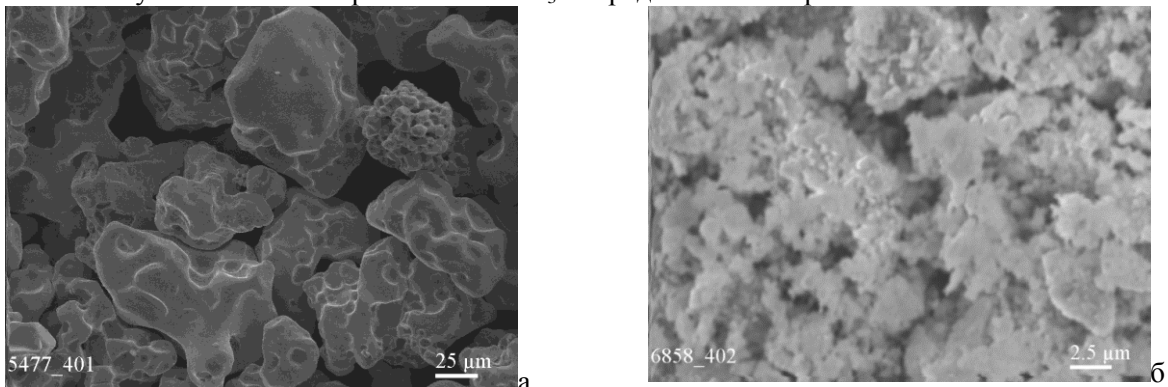


Рис. 3. Исходный порошок интерметаллида Ni_3Al (а) и полученная смесь порошков WC+ Ni_3Al после размола-смешения (б).

Из смеси порошков алюминида никеля и карбида вольфрама (Ni_3Al +45 об.% WC) были спрессованы при комнатной температуре и под давлением 300 МПа сырые брикеты диаметром 25 мм. Они имели высоту 15 мм и пористость 35 %. Далее брикеты помещали в нагревательную камеру экспериментальной установки ударного действия, нагревали до заданной температуры со

скоростью 20°C/мин, выдерживали 20 или 45 мин и затем перемещали в рабочую зону, где происходило их уплотнение под действием удара. Ударное уплотнение (спекание) проводили при температурах 1160, 1220, 1280, 1330 °С. Перед ударом при указанных температурах брикеты выдерживали 20 мин, но для температур 1160 и 1220 °С были применены дополнительно изотермические выдержки длительностью 45 мин. Уплотнение всех брикетов осуществлялось с энергией 9 кДж и скоростью деформирования 6 м/с. При этом продолжительность ударного уплотнения составляла $(4-6) \cdot 10^{-3}$ с. Для сравнения проводили свободное спекание образцов композита при температурах 1280, 1330 и 1360 °С с изотермической выдержкой при спекании 20 мин. Также проводилось комбинированное уплотнение брикетов, заключающееся в ударном спекании при 1220 °С и дальнейшем свободном спекании при 1330 °С с выдержкой 20 мин в каждом случае. После ударного уплотнения образцы имели форму дисков с размерами ~27 мм в диаметре и высотой ~10 мм, которые разрезали электроискровым способом на прямоугольные штабики для проведения испытаний с целью определения механических свойств. Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания, а удельное электросопротивление – путем сравнения падения напряжения на исследуемом образце и эталонном сопротивлении. Предел прочности при изгибе и трещиностойкость определяли на образцах с размерами, соответственно, 4×4×25 и 4×2×25 мм и расстоянием между опорами 20 мм. Надрез в образцах для оценки трещиностойкости создавали электроискровым методом, используя проволоку диаметром 0,1 мм. Для определения прочности композита при сжатии использовали образцы с размерами 4×4×8 мм. Измеряли также твердость образцов по методу Виккерса при нагрузке 300Н. Для проведения испытаний использовали испытательные машины «Ceramtest System» и «UTM-100». Рентгенофазовый анализ материала осуществляли на установке ДРОН-3 в Cu-Kα излучении. Структурные и фрактографические исследования образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе «JEOL Superprobe-733».

Результаты эксперимента и их обсуждение. Уплотнение сырых брикетов из порошковой смеси Ni₃Al+45 об.% WC при помощи удара в выбранном диапазоне температур приводит к получению образцов с относительно высокой плотностью, рис. 4а. В частности, при низкой температуре уплотнения (1160 °С) относительная плотность образцов получается равной 96,5 %, а при высокой температуре уплотнения (1330 °С) – 97%. Увеличение длительности изотермической выдержки перед ударным спеканием с 20 до 45 мин при температурах уплотнения 1160 и 1220 °С не обеспечило повышение плотности образцов. Обычное спекание сырых брикетов позволило получить плотность на уровне 96,6 % только при температуре 1360 °С. При снижении температуры обычного спекания плотность образцов резко падает, рис. 4а. Примечательным является тот факт, что дополнительное свободное спекание при 1330 °С брикетов, предварительно уплотненных под действием удара при температуре 1220 °С и имеющих при этом пористость 3,3%, способствовало устранению этой пористости, рис. 4а (темная круглая точка). При оценке достигнутой плотности данного композита в результате ударного уплотнения важно отметить, что его относительная плотность практически не отличается

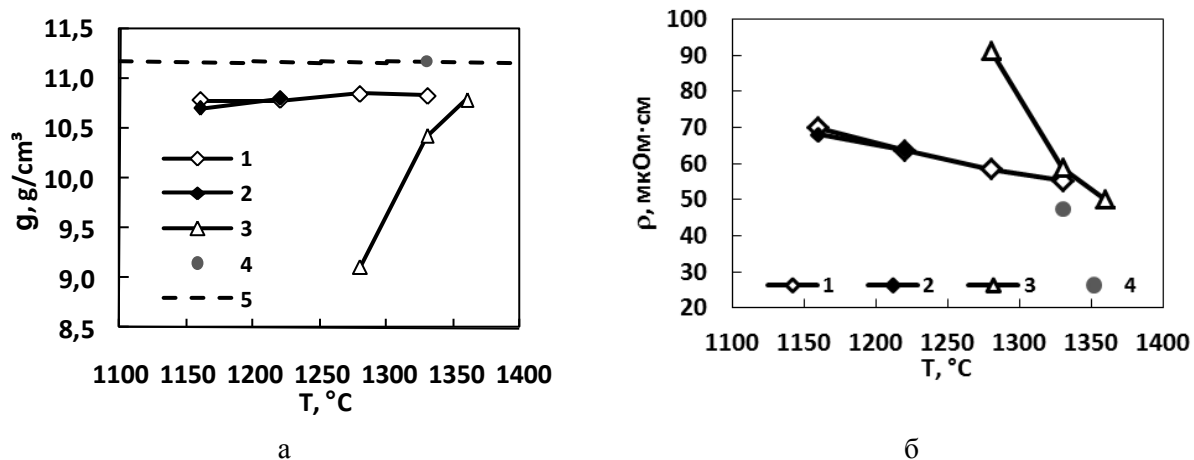


Рис. 4. Зависимость плотности (а) и удельного электросопротивления (б) от температуры и способа уплотнения порошкового композита WC–55об.%Ni₃Al: 1 – ударное спекание с выдержкой 20 мин, 2 – ударное спекание с выдержкой 45 мин, 3 – свободное спекание, 4 – комбинированная обработка (ударное спекание + свободное спекание), 5 – аддитивная плотность смеси порошков 37Ni₃Al-60,5WC-2,5W₂C (мас. %) равна 11,17 г/см³.

от относительной плотности одного интерметаллида (без карбидных частиц WC), уплотненного в таком же диапазоне температур [25]. То есть, добавление в порошок интерметаллида большого количества частиц карбида вольфрама (45 об. %) не повлияло существенно на процесс уплотнения в случае применения ударной нагрузки.

Вторым важным фактором (после плотности), определяющим качество композита, является прочность межчастичных границ. При этом в двухфазной структуре композита межчастичные границы могут быть трех видов: а) границы между частицами карбида вольфрама (однофазная карбидная граница), б) границы между частицами алюминида никеля (однофазная интерметаллидная граница) и в) границы между частицами карбида вольфрама и интерметаллида (межфазная граница). Кроме типа границ в композите необходимо учитывать и их количественное соотношение. Для композита с практически равным объемным содержанием фаз количество границ между частицами карбида вольфрама может отсутствовать или быть минимальным, а основную долю границ будут составлять межфазные границы и границы между частицами интерметаллида. Качество или прочность именно этих границ и будет определять свойства и качество данного композита, полученного при разных температурах уплотнения. Для предварительной оценки качества границ можно использовать величину удельного электросопротивления образцов. Зависимость удельного электросопротивления образцов от температуры и способа их уплотнения показана на рис. 4б. Как видно из данного рисунка, повышение температуры уплотнения сырых брикетов приводит к снижению удельного электросопротивления, что является вполне закономерным явлением в связи со снижением пористости образцов. И чем интенсивнее снижается пористость (в случае свободного спекания), тем интенсивнее снижается удельное электросопротивление. Но в случае ударного спекания повышение температуры приводит к снижению пористости всего на 0,5 %, а удельное электросопротивление уменьшается на существенную величину - с 68 до 55 мкОм·см. Такое изменение электросопротивления с повышением температуры уплотнения в данном случае может быть связано с улучшением качества границ в композите. Однако полученное качество границ у этих образцов (если судить по величине электросопротивления) все же хуже качества границ у свободно спеченных образцов, поскольку последние имеют более низкое удельное электросопротивление при соизмеримой пористости.

Обращает на себя внимание также и тот факт, что абсолютное значение удельного электросопротивления практически плотных образцов (черная точка на рис.4б), равное 47,4 мкОм·см, существенно выше теоретического значения, соответствующего уровню 27,5–31,5 мкОм·см и рассчитанного по нескольким методикам, предложенным в работе [26]. При этом принималось во внимание, что удельное электросопротивление WC равно 19,3 мкОм·см, а Ni₃Al - 38 мкОм·см.

В основе несоответствия теоретического и экспериментального значений удельного электросопротивления образцов, может лежать несколько факторов. Один из них — это наличие небольшого количества частиц полукарбида вольфрама W₂C, удельное электросопротивление которого достаточно высокое и составляет 75,7 мкОм·см [27]. Но из-за небольшого объемного количества данной фазы (меньше 2 %) трудно ожидать значительного повышения удельного электросопротивления образцов. Второй фактор – это образование дополнительных фаз в композите в результате взаимодействия при нагреве карбидных и интерметаллидных частиц. Для установления наличия или отсутствия новых фаз в данном композите был проведен рентгенофазовый анализ образцов, полученных ударным и свободным спеканием при разных температурах. Все рентгенограммы показали отсутствие в образцах новых фаз. Рентгенограммы образцов, полученных при температурах 1160 и 1360 °С, показаны на рис. 5.

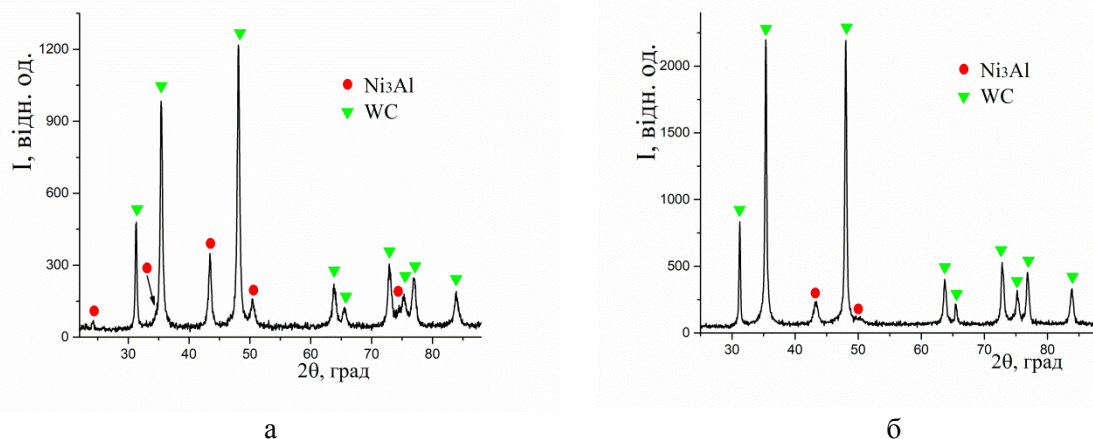


Рис. 5. Рентгенограммы образцов композиционного материала Ni_3Al –45 об. % WC, полученного ударным спеканием при температуре 1160 °C (а) и свободным спеканием при–1360 °C (б).

В связи с тем, что рентгенофазовый анализ образцов показал отсутствие новых фаз в образцах данного композита и, следовательно, отсутствие причины для повышения удельного электросопротивления, то еще один фактор, влияющий на электросопротивление, заслуживает внимания. Имеется в виду равномерность распределения структурных составляющих. При наличии в структуре образцов, например, скоплений карбидных частиц с плохой между ними связью, их удельное электросопротивление также может быть повышенным. Поэтому интерес представляло исследование микроструктуры полученных образцов (рис. 6). Как видно из этого рисунка, распределение карбидных частиц не является равномерным. Наблюдаются скопления как карбидных частиц (светлые частицы), так и большие участки интерметаллидной фазы (темные участки). Такая структура образцов отражает, скорее всего, структуру приготовленной порошковой смеси из Ni_3Al и WC, характеризующуюся чередованием крупных частиц интерметаллида и скоплений мелких частиц карбида вольфрама. Уплотнение такой смеси под давлением при низких температурах не позволяет

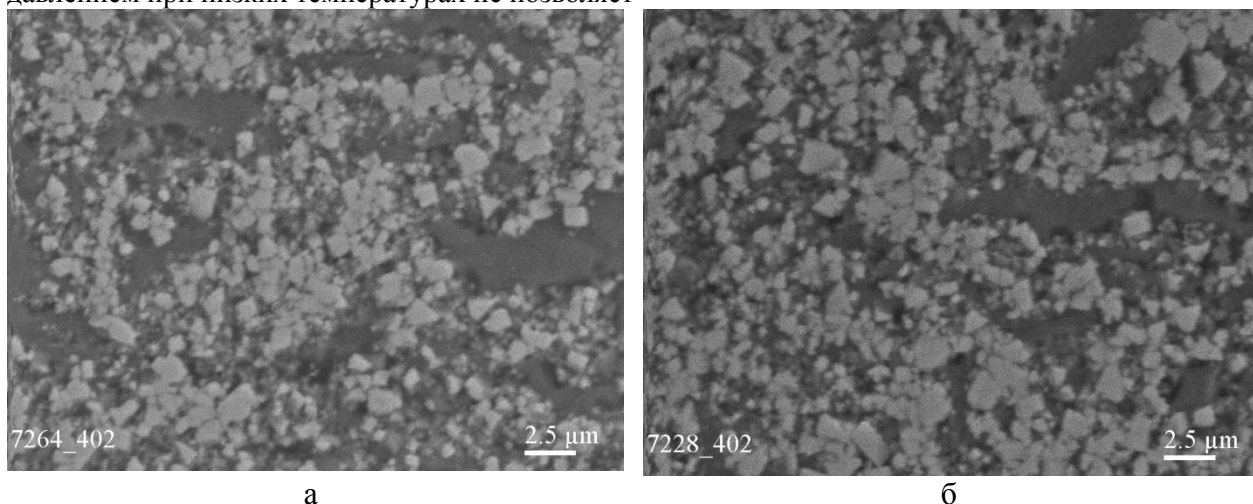


Рис. 6. Микроструктура композита Ni_3Al –45 об.% WC, полученного при температуре ударного спекания 1220 °C (а) и 1330 °C (б).

осуществить перераспределение карбидных частиц. Поэтому в скомпактированном образце фиксируется степень распределения компонентов, характерная для порошковой смеси. При повышении же температуры спекания образцов происходит некоторое перераспределение компонентов, и микроструктура образцов становится более равномерной, как это видно, например, на рис. 7, где представлена микроструктура образцов, свободно спеченных при высоких температурах.

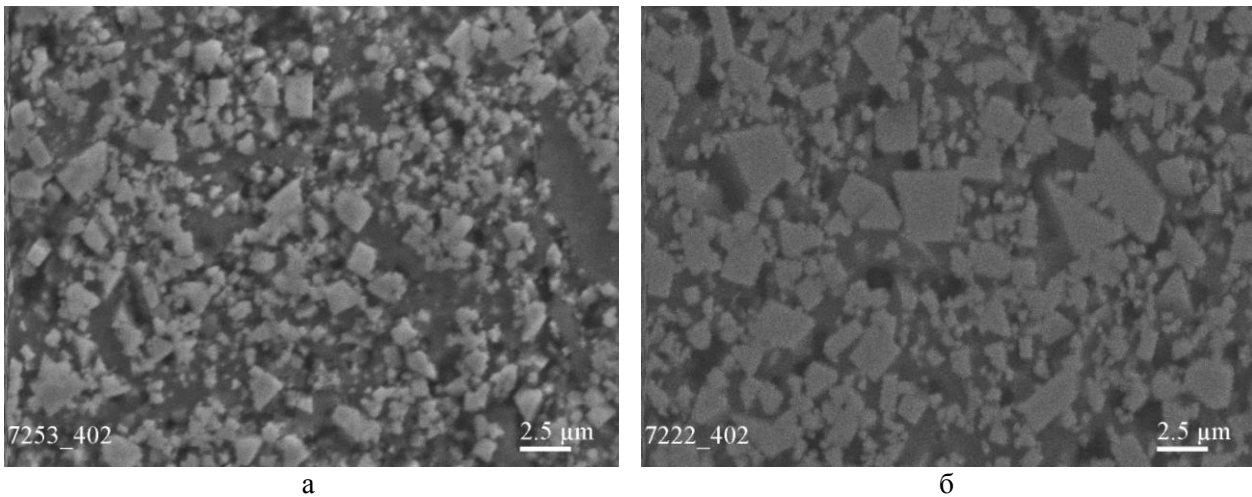


Рис. 7. Структура композита $Ni_3Al-45ob.\% WC$ после уплотнения свободным спеканием при температурах 1280 °C (а) и 1360 °C (б).

Следует при этом заметить, что перераспределение карбидных частиц может быть затруднено и при высокой температуре, если образец перед этим был уплотнен до высокой плотности при помощи удара. Микроструктура образца, который был уплотнен ударом при 1220 °C, а затем дополнительно спечен при 1330 °C и имел практически 100 %-ную плотность, показана на рис. 8.

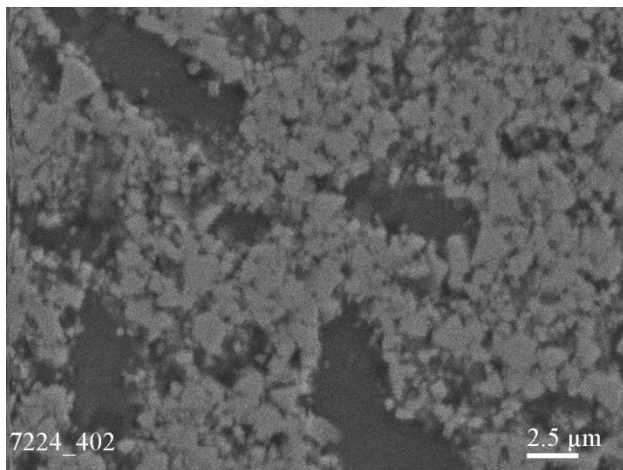


Рис. 8. Микроструктура композита $Ni_3Al-45 об.\% WC$ после уплотнения ударным спеканием при 1220 °C и затем дополнительным свободным спеканием при 1330 °C.

Удельное электросопротивление данного образца было самым низким из всех образцов, но более высоким по отношению к теоретическому значению. В связи с тем, что образцы с неравномерной и равномерной структурами обладают высоким электросопротивлением, то и фактор равномерности распределения структурных составляющих не может быть причиной в данном случае повышенного электросопротивления образцов. Следовательно, на данном этапе исследования вопрос о причинах высокого электросопротивления образцов остается открытым. Наличие относительно высокого электросопротивления образцов может свидетельствовать о слабой связи между одноименными и разноименными частицами. Поэтому интерес вызывают механические свойства образцов данного

композиата, полученного разными методами и при разных температурах.

Одной из основных прочностных характеристик порошковых металлокерамических композиатов является прочность при изгибе. Немаловажными являются также и испытания образцов на сжатие, позволяющие во многих случаях установить не только предел прочности, но и предел текучести, а также степень пластической деформации. Эти характеристики различных образцов представлены на рис. 9. На рис. 9а показаны зависимости предела прочности при изгибе от температуры уплотнения образцов исследуемого композита $Ni_3Al-45 об.\% WC$, полученного двумя способами, а также для сравнения зависимость прочности при изгибе одного интерметаллида Ni_3Al , ранее полученной в работе [25]. Прежде всего внимание заслуживает тот факт, что введение в интерметаллид большого количества частиц карбида вольфрама приводит к существенному повышению прочности при изгибе образцов композиата. Причем повышение прочности в 2,5 раза наблюдается на образцах, уплотненных при низкой температуре (1160 °C), и в 2 раза – на образцах, полученных при высокой температуре (1300 °C). Вторым интересным

моментом является то, что наибольшая прочность при изгибе образцов композита, полученного ударным спеканием, характерна для процесса уплотнения при низкой температуре. Причины снижения прочности при изгибе образцов с повышением температуры ударного спекания пока не совсем понятны, поскольку это снижение (с 1540 до 1046 МПа - среднее из трех значений) сопровождается небольшим ростом плотности и снижением удельного электросопротивления. Однако увеличение длительности изотермической выдержки до 45 мин перед ударным спеканием при температуре 1220 °С привело к повышению прочности при изгибе до уровня 1670 МПа. При этом следует отметить, что максимальная прочность при изгибе образцов в данном случае была 1770 МПа, а максимальная прочность образцов с короткой изотермической выдержкой, 20 мин, составила 1695 МПа. Максимальная же прочность при изгибе образцов композита, полученного свободным спеканием в вакууме, равная 1400 МПа, была достигнута при максимальной температуре спекания 1360 °С. Уменьшение температуры спекания данного композита приводит к интенсивному снижению прочности при изгибе в связи с резким увеличением пористости и, возможно, снижением качества межчастичного взаимодействия, то есть уменьшением прочности межфазных границ. Важно отметить также и то, что прочность при изгибе образца, полученного двойной обработкой (ударным спеканием при низкой температуре и затем свободным спеканием при высокой температуре) и обладающего наибольшей плотностью, получилась относительно невысокой, 1255 МПа.

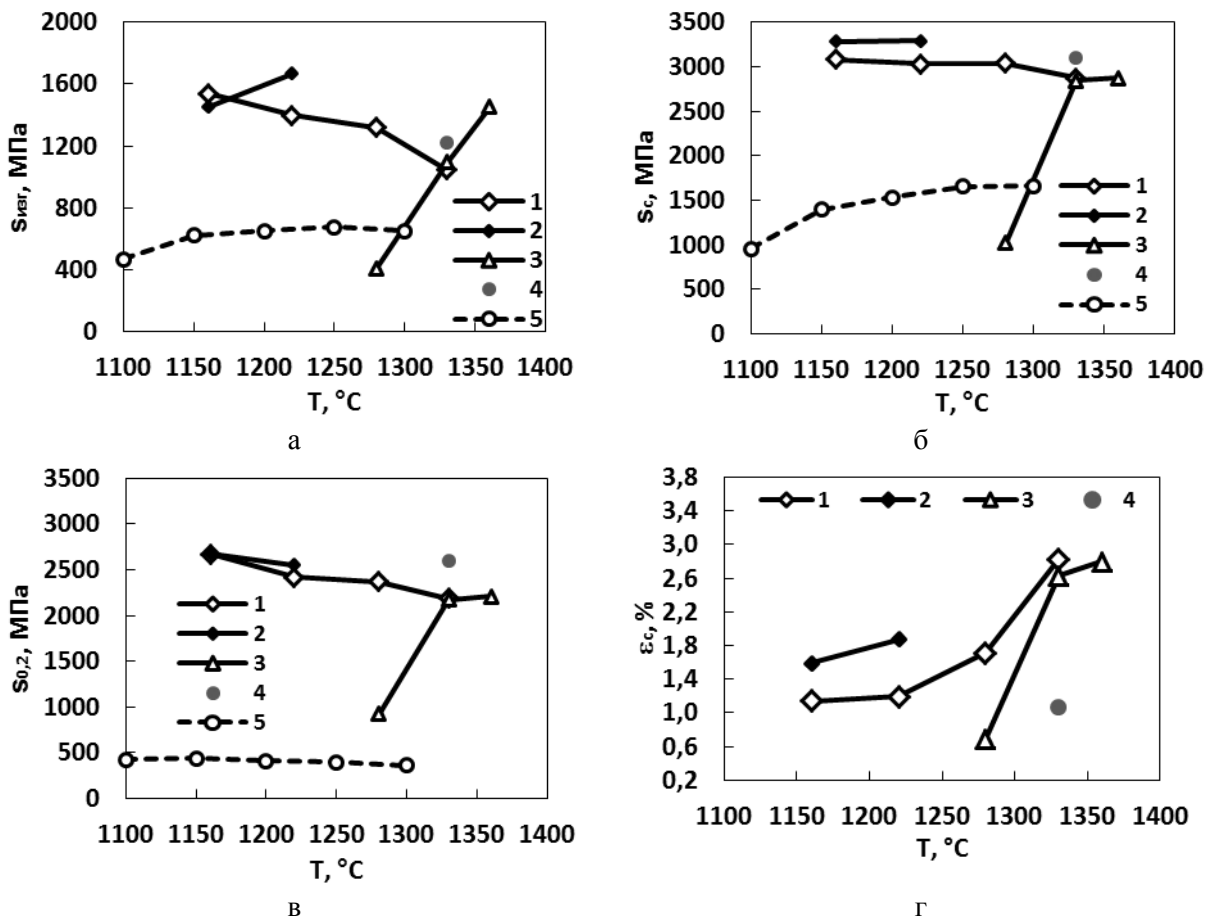


Рис. 9. Зависимость прочности при изгибе (а), сжатии (б), предела текучести при сжатии (в) и пластической деформации при сжатии (д) от температуры и способа уплотнения порошкового композита Ni_3Al-45 об.% WC: 1 – ударное спекание с выдержкой 20 мин, 2 – ударное спекание с выдержкой 45 мин, 3 – свободное спекание, 4 – комбинированная обработка (ударное спекание + свободное спекание), 5 – свойства интерметаллида Ni_3Al без карбидной фазы [25].

Интерес вызывает сравнение прочности при изгибе образцов данного экспериментального композита с прочностью при изгибе подобных композитов из других работ. Такое сравнение будет не совсем корректным, поскольку интерметаллидные композиты, взятые из литературы для сравнения, содержат иные количества карбидной фазы. Одним из более близких композитов по

составу, Ni_3Al -32 об. % WC, был частично исследован в работе [16], где показана его прочность при изгибе, равная 1750 МПа (почти такая же как в нашем случае). Больше исследований проведено на композите с 60 об. % WC [17-21]. Однако прочность при изгибе имеется в работе [21], в которой показано, что при оптимальном содержании углерода композит имеет прочность при изгибе 2200 МПа. В этой работе приведена для сравнения также прочность при изгибе сплава с кобальтовой матрицей 60WC-40Co (об. %), которая равна 2560 МПа. Нами был ранее исследован также композит с кобальтовой матрицей и объемным содержанием карбида вольфрама 45%, который показал прочность при изгибе 3140 МПа [13]. То есть, замена кобальтовой матрицы в композитах с карбидом вольфрама на интерметаллидную матрицу приводит к падению изгибной прочности материала. Можно привести также значения прочности при изгибе образцов с интерметаллидной связкой, содержащие 70 об. % WC. В частности, прочность при изгибе, равная 1800 МПа, показана в [20] и прочность на уровне 1400 МПа представлена в работе [23]. В последних двух случаях следует подчеркнуть, что использованный интерметаллид Ni_3Al был предварительно улучшен за счет легирования в одном случае бором, а в другом случае бором и цирконием.

Испытание образцов на сжатие, рис. 9б и рис. 9в, показало высокий уровень предельной прочности, на уровне 3000 МПа, и предела текучести, достигающего значений около 2700 МПа на образцах, полученных ударным спеканием при низкой температуре, 1160 °С. Интересно отметить, что введение частиц карбида вольфрама в интерметаллидную матрицу в объеме 45 % повышает предел прочности при сжатии образцов в 1,8-2,2 раза, а предел текучести – в 6-6,5 раза. Однако пластичность композита при этом снижается еще в большей степени. В частности, при температуре ударного спекания 1160 °С композит имеет пластичность порядка 1,2-1,6 %, рис. 9г, а чистый интерметаллид – 14 % [25], то есть в 10 раз ниже. При более высокой температуре спекания, 1330 °С, композит обладает пластичностью в 2,8 %, а чистый интерметаллид – 42 % [25], что ниже уже в 15 раз. Однако драматизировать такую ситуацию с пластичностью композита не следует, поскольку в ряде случаев эксплуатации изделий высокая пластичность не требуется, чтобы не терять форму при высоких нагрузках, а требуется как раз высокий предел текучести, что в данном случае выполняется. Снижение предела текучести данного композита при повышении температуры его уплотнения, очевидно связано с некоторым укрупнением карбидных частиц и более равномерным их распределением, хотя не исключено влияние и других факторов, таких как, например, состояние интерметаллидной матрицы с той или иной степенью дефектности. Состояние интерметаллидной фазы в исследуемом композите может также влиять не только на прочность, но и на пластичность композита, которая увеличивается с повышением температуры ударного спекания, рис. 9г. Пластичность при сжатии образцов, полученных свободным спеканием, достигает максимума также при высокой температуре уплотнения и по значению соизмерима с пластичностью образцов, полученных ударным уплотнением при такой же температуре. Более детального анализа заслуживает низкий уровень пластичности образца, полученного комбинированным уплотнением и имеющем высокий предел текучести, но это возможно при проведении дополнительных исследований.

Пластичность материала влияет существенным образом на такую механическую характеристику, как вязкость разрушения или трещиностойкость. В то же время и при наличии незначительной пластичности материалы обладают определенной трещиностойкостью, величина которой очень важна для характеристики того или иного композита. Поэтому исследуемый композит был подвержен испытаниям на трещиностойкость, результаты которых представлены на рис. 10а. На этом рисунке показана трещиностойкость композита, полученного при разных температурах двумя способами спекания, а также трещиностойкость образцов одного интерметаллида (пунктирная линия), полученная в работе [25]. Если трещиностойкость интерметаллида Ni_3Al увеличивается с повышением температуры ударного спекания с 8,6 до 18,2 МПа·м^{1/2}, то трещиностойкость композита, состоящего из этого интерметаллида и частиц карбида вольфрама, уменьшается при повышении температуры уплотнения под действием удара с 9,9 до 7,7 МПа·м^{1/2}. В то же время если проводить обычное спекание этого же композита, то его трещиностойкость повышается с увеличением температуры спекания, с 8,3 до 12,7 МПа·м^{1/2}, см. рис. 10а. При этом абсолютные значения трещиностойкости свободно спеченных при температурах 1330 и 1360 °С образцов, как видно, выше значений трещиностойкости образцов полученных ударным спеканием. Причины, вызывающие такое поведение композита при испытании на трещиностойкость, весьма интересны и важны, но на данном этапе их можно только

обозначить. Весьма вероятно, что одной из причин более высокой трещиностойкости свободно спеченных образцов по сравнению

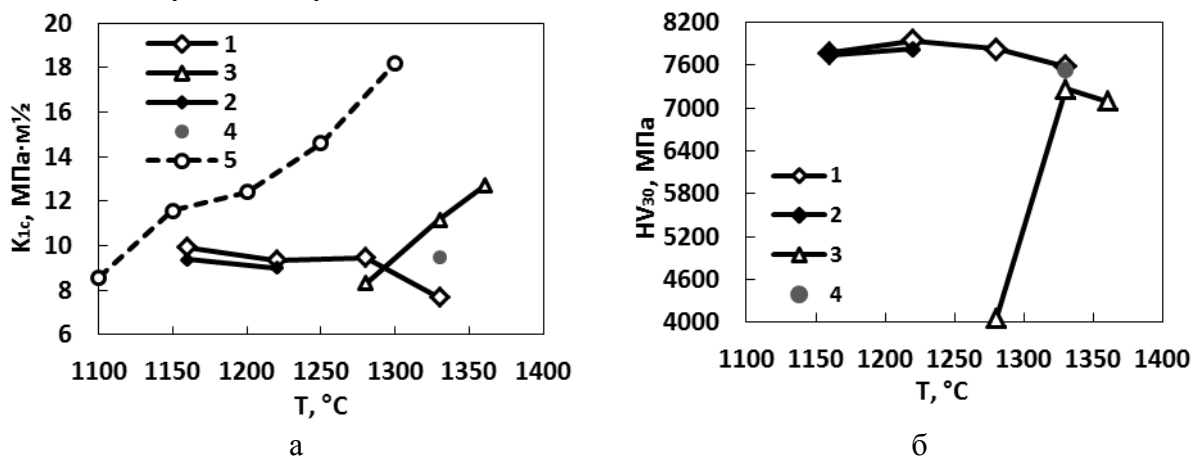


Рис. 10. Зависимость трещиностойкости (а) и твердости по Виккерсу (б) от температуры и способа уплотнения порошкового композита Ni_3Al-45 об.% WC: 1 – ударное спекание с выдержкой 20 мин, 2 – ударное спекание с выдержкой 45 мин, 3 – свободное спекание, 4 – комбинированная обработка (ударное спекание + свободное спекание), 5 – трещиностойкость интерметаллида без добавок частиц карбида вольфрама.

с трещиностойкостью образцов, спеченных под действием удара, является явное различие в равномерности распределения интерметаллидной и карбидной фаз. В свободно спеченных образцах карбидная фаза или карбидные частицы распределены более равномерно в интерметаллидной матрице, а в образцах, спеченных под действием удара, наблюдаются скопления карбидных частиц, сравни рис. 7, 9 с рис. 8. Трещиностойкость скоплений карбидных частиц не может быть высокой из-за наличия в них весьма тонких прослоек интерметаллида. Как известно, тонкие прослойки даже из пластичных металлов таких, как кобальт и никель, снижают трещиностойкость твердых сплавов WC-Co и WC-Ni. Очевидно поэтому структура композита с интерметаллидной матрицей, содержащая скопления карбидных частиц, оказывает меньшее сопротивление распространению трещины, чем равномерная структура. При этом важно подчеркнуть, что плотность у образцов с равномерной и неравномерной структурами одинаковая, а образцы, свободно спеченные при 1330 °C, имеют даже меньшую плотность, чем образцы после ударного спекания, но обладают при этом более высокой трещиностойкостью, сравни рис. 5а и рис. 10а.

Другой интересный результат связан с противоположным характером изменения трещиностойкости свободно спеченных и ударно спеченных образцов исследуемого композита при увеличении температуры уплотнения. Увеличение трещиностойкости свободно спеченных образцов с повышением температуры их уплотнения легко объяснить проявлением двух факторов: уменьшением пористости и укрупнением структуры, приводящей к утолщению интерметаллидных прослоек. При получении же образцов другим способом, а именно, спеканием под действием удара, доминируют другие факторы, которые при повышении температуры приводят не к росту трещиностойкости, а ее падению. Этими факторами могут быть, в первую очередь, более плотные скопления карбидных частиц, то есть скопления с более тонкими прослойками интерметаллидной фазы, а, во вторую очередь, повышенная концентрация микродефектов типа микротрещин в тех же скоплениях карбидной фазы. Проявление второго фактора (образование микротрещин) представляется все же маловероятным, поскольку образец, полученный комбинированной обработкой, то есть спеканием или высокотемпературным отжигом после ударного уплотнения, также имеет пониженную трещиностойкость (темная точка на рис. 10а) несмотря на то, что микротрещины после высокотемпературного отжига должны исчезнуть. Невысокий также уровень трещиностойкости образцов, полученных ударным спеканием с удлиненной изотермической выдержкой, свидетельствует об отсутствии существенного влияния длительности изотермической выдержки при низких температурах на равномерность распределения компонентов в исходной смеси. Подтверждением того, что более низкая трещиностойкость может быть обусловлена более мелкозернистой структурой, а, следовательно,

более тонкими прослойками пластичной фазы, является поверхность разрушения образцов, представленная на рис. 11.

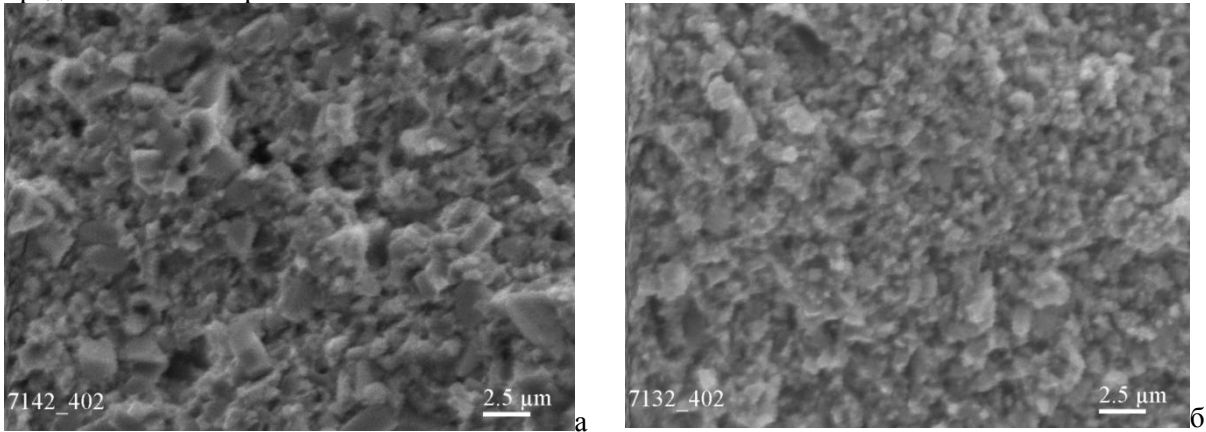


Рис. 11. Поверхность разрушения образцов композита Ni_3Al –45 об.% WC после их уплотнения при температуре 1330 °C методами свободного (а) и ударного (б) спекания.

Для получения представления о трещиностойкости подобных по типу композитов, но с разным объемным содержанием карбидной фазы, приведем данные по трещиностойкости из различных зарубежных работ. В частности, в работе [16] композит с объемным содержанием частиц карбида вольфрама 32 % имеет трещиностойкость $25 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, но при этом был использован Ni_3Al , легированный бором. Композит с содержанием карбида вольфрама 60 об. % и спеченный при температуре 1500 °C [17] показал трещиностойкость $9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, а при добавлении бора в количестве 500 ppm (0, 0005 мас. %) – $12 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. В работе [20] на композите с содержанием WC 70 об. % и с добавкой бора (количество не указано) была достигнута трещиностойкость $18 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Очень высокая трещиностойкость $30,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ достигнута в работе [21] на композите с 60 % карбида вольфрама и оптимальном содержании углерода в сплаве. При этом интерметаллид Ni_3Al был синтезирован из элементов с добавкой бора.

Еще одна важная характеристика исследуемого композита представляет интерес - твердость. Результаты измерения твердости образцов, полученных по разным режимам, показаны на рис. 10б. Твердость, а точнее макротвердость, то есть твердость при большой нагрузке, проявляет меньшую «чувствительность» к пористости, качеству межчастичного взаимодействия и степени равномерности распределения компонентов. Поэтому значения твердости образцов, полученных под действием удара, обладают высокой твердостью 7700-8000 МПа, и она практически не зависит от температуры спекания. Максимальное значение твердости получено при температуре ударного спекания 1220 °C - 7945 МПа, и при увеличении температуры уплотнения оно снижается до значения 7580 МПа. Твердость же образцов, полученных свободным спеканием, оказалась ниже твердости образцов после ударного спекания. При этом максимальная твердость, 7270 МПа, получилась при температуре спекания 1330 °C. Резкое падение твердости при более низкой температуре спекания, рис. 10а, обусловлено наличием высокой пористости, а небольшое уменьшение твердости при более высокой температуре спекания, очевидно, вызвано укрупнением структуры. Сопоставление твердости данного экспериментального композита с твердостью интерметаллида без карбидных частиц показывает, что добавление в интерметаллид 45 об. % частиц WC повышает твердость образцов в три раза. Твердость же подобных по типу композитов, представленная в зарубежных работах следующая. Интерметаллидный композит с 32 об.% WC имеет твердость 7000 МПа [16], композиты с объемным содержанием карбидных частиц 60 % обладают твердостью 8540 МПа [21], а композиты с 70 об. % WC достигают значений твердости на уровне 9700 МПа [20].

Выводы. Таким образом, в данной работе представлены результаты исследований плотности, микроструктуры и свойств композиционного материала на основе интерметаллида Ni_3Al с объемным содержанием частиц карбида вольфрама WC 45 %, полученного двумя способами твердофазного спекания – свободным или обычным спеканием и спеканием под действием удара. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Ударное спекание композита в области температур от 1160 до 1330 °С обеспечивает получение образцов с относительной плотностью 96,5 – 97,0 %, а плотность образцов, свободно спеченных при температурах 1280 и 1360 °С, имеет значения 81,5 % и 96,7 % соответственно.

2. Ударное уплотнение порошковой смеси алюминида никеля Ni₃Al и 45 об. % карбида вольфрама в выбранном диапазоне температур фиксирует в плотном состоянии образцов структуру, характеризующуюся наличием большого количества скоплений карбидных частиц и интерметаллидной фазы. Спекание же порошков без давления при относительно высокой температуре приводит к более равномерному распределению карбидной фазы в интерметаллидной матрице.

3. Повышение температуры спекания образцов данного композита влияет на механические свойства по-разному в зависимости от способа спекания. При обычном спекании свойства образцов, как правило, увеличиваются, а при спекании под действием удара механические свойства образцов снижаются.

4. Более высокие механические свойства, за исключением трещиностойкости, характерны для образцов композита, полученных ударным спеканием при низкой температуре. При этом предел прочности при изгибе достигает уровня 1600-1700 МПа, предел прочности при сжатии – 3000-3200 МПа, предел текучести - 2700 МПа, вязкость разрушения – 10 МПа·м^{1/2} и твердость – 7700-7800 МПа.

5. Достаточно высокий уровень механических свойств композита Ni₃Al–45 об. % WC реализован при помощи низкотемпературного ударного спекания на интерметаллиде невысокого качества (с повышенным содержанием примесей) и на порошковой смеси с неравномерным распределением компонентов. Поэтому потенциальные возможности метода ударного спекания в данном случае не реализованы в полной мере.

Список использованных источников:

1. Портной К. И., Бунтушкин В. П., Захаров Б. М., Шарыпов А. З. Высокотемпературные материалы и покрытия на основе интерметаллидов системы никель-алюминий. // Порошковая металлургия, 1980.– № 2.– С. 33-39.
2. Поварова К. Б., Бунтушкин В. П., Казанская Н. К., Дроздов А. А. Сравнительный анализ принципов создания жаропрочных никелевых суперсплавов и сплавов на основе интерметаллида Ni₃Al (γ'-фаза). // Перспективные материалы, 2005. – № 2. – С. 10-19.
3. Sheng Li-yuan, Xi Ting-fei, Lai Chen, Guo Jian-ting, Zheng Yu-feng. Effect of extrusion process on microstructure and mechanical properties of Ni₃Al–B–Cr alloy during self-propagation high-temperature synthesis // Trans. Nonferrous Metals Society of China. – 2012. – Vol. 22. – P. 489–495.
4. Панов В. С., Шугаев В. А., Гольдберг М. А. О возможности применения Ni₃Al в качестве связки для твердых сплавов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 4. – С. 56–59.
5. Панов В. С., Гольдберг М. А. Характер взаимодействия карбида вольфрама с никелидом алюминия Ni₃Al. // Порошковая металлургия. – 2009. – № 7/8. – С. 100 – 104.
6. Long Jian-zhan, Zhang Zhong-jian, Xu Tao, Peng Wen, Wei Xiu-yu, Lu Bi-zhi, Li Ren-qiong. WC–Ni₃Al–B composites prepared through Ni+Al elemental powder route // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2012. – Vol. 22. – P. 847–852.
7. Kai Zhang, Zhongjian Zhang, Xingxu Lu, Kai Li, Yong Du et al. Microstructure and composition of the grain/binder interface in WC–Ni₃Al composites // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2014. – Vol. 44. – P. 88–93.
8. Fras E., Janas A., Kolbus A., Olejnik E. Cast in situ composites of Ni₃Al/MeC type // Archives of Foundry Engineering. – 2009. – Vol. 9. – No. 2. – P. 81–86.
9. Зорин И. В., Соколов Г. Н., Дубцов Ю. Н., Лысак В. И., Самохин А. В., Алексеев Н. В., Цветков Ю. В. Исследование структуры и свойств наплавленного алюминида никеля Ni₃Al, легированного нанодисперсными карбидами вольфрама. // Перспективные материалы. – 2012. – № 2. – С. 21–27.
10. Ye Wujun, Feng Di, Luo Heli. The microstructure and its properties of Ni₃Al based composite. // Mat Res Innovat, 1999.–No. 2.–P. 321–324.
11. Анищенко А.С. Штамповый материал для изотермической штамповки поковок из титановых сплавов. // Вопросы материаловедения, 1995.– № 2.– С. 40-44.
12. Патент №2088685, Россия. С22С19/05, Жаропрочный сплав на никелевой основе, Ганеев А.А., Жернаков В.С., Готовцева Е.Р., Уфимский государственный авиационный технический университет, Заявка: 95103705/02, 14.03.1995, Опубликовано: 27.08.1997.
13. Laptiev A., Pakielia Z., Tolochyn O., Brynk T. Microstructure and mechanical properties of WC–40Co composite obtained by impact sintering in solid state // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 687. – P. 135–142.

14. Кипарисов С. С., Нарва В. К. Жаростойкость металлокерамических материалов карбид титана - сталь. // Известия вузов. Цветная металлургия, 1970.– № 6.– С. 120-123.
15. Кюбарсепп Я. П., Решетняк Х. Д. Показатели работоспособности карбидосталей. // Порошковая металлургия, 1990.– № 2.– С.48-53.
16. Tiegs T.N., Alexander K.B., Plucknett K.P., Menchhofer P.A., Becher P.F., Waters S.B. Ceramic composites with a ductile Ni3Al binder phase. // Materials Science and Engineering A209 (1996) 243-247.
17. Ahmadian M., Wexler D., Calka A., Chandra T. Liquid phase sintering of WC-FeAl and WC-Ni3Al composites with and without boron. // Materials Science Forum, 2003.– vols. 426-432.– P. 1951-1956.
18. Ahmadian M., Wexler D., Calka A., Chandra T. The Effect of Boron on the Hardness and Fracture Toughness of WC-FeAl-B and WC-Ni3Al-B Composites// Materials Science Forum, 2007.– vols. 539-543.– P. 962-967.
19. Ahmadian M., Chandra T., Wexler D., Calka A. The effect of boron on the grain size of the aluminides matrix in hot pressed WC composites. // Powder Metallurgy Progress, Vol.9 (2009), No 3. –P. 173-177.
20. Long Jian-zhan, Zhang Zhong-jian, Xu Tao, Peng Wen, Wei Xiu-yu, Lu Bi-zhi, Li Ren-qiong. WC-Ni3Al-B composites prepared through Ni+Al elemental powder route. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012.–vol. 22.–P. 847-852.
21. Jianzhan Long □, Zhongjian Zhang, Tao Xu, Bizhi Lu. Microstructure, mechanical properties and fracture behavior of WC-40 vol.% Ni3Al composites with various carbon contents. // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013.– vol. 40.– P. 2–7.
22. Kai Zhang, Zhongjian Zhang, Xingxu Lu, Kai Li, Yong Du, Jianzhan Long, Tao Xu, Hong Zhang, Li Chen, Yi Kong. Microstructure and composition of the grain/binder interface in WC–Ni3Al composites. // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 2014.–vol. 44.–P. 88–93.
23. Subramanian R. Schneibel J. H. Intermetallic bonded WC-based cermets by pressureless melt infiltration. // Intermetallics, 1997.–vol. 5.– P. 401-408.
24. Liang Liang, Jiandong Yuan, Xiaoqiang Li, Fan Yang, Lelun Jiang. Wear behavior of the micro-grooved texture on WC-Ni3Al cermet prepared by laser surface texturing. // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 2018.–vol. 72.–P. 211–222.
25. Лаптев А. В., Толочин А. И., Ковальченко М. С., Евич Я. И., Окунь И. Ю. Структура и свойства интерметаллида Ni3Al, спеченного в вакууме под действием удара // Порошковая металлургия.– 2015.-№9/10.–С. 60-79.
26. Скороход В. В. Теория физических свойств пористых и композиционных материалов и принципы управления их микроструктурой в технологических процессах // Порошковая металлургия. – 1995. – №1/2. – С. 53–71.
27. Самсонов Г. В., Витрянюк В. К., Чаплыгин Ф. И. Карбиды вольфрама. Киев: Наукова думка, 1974.– 176 с.

Стаття надійшла до редакції 05.05.2019