

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ ПОРОШКА ПН85Ю15*

Л.И. ШЕВЦОВА¹, аспирант
И.А. БАТАЕВ¹, канд. техн. наук
В.И. МАЛИ², канд. физ.-мат. наук
А.Г. АНИСИМОВ², канд. физ.-мат. наук
Д.В. ЛАЗУРЕНКО¹, канд. техн. наук
Т.С. САМЕЙЩЕВА¹, аспирант
¹(НГТУ, г. Новосибирск)
²(ИГиЛ СО РАН, г. Новосибирск)

Поступила 16 октября 2013

Рецензирование 14 ноября 2013

Принята к печати 16 ноября 2013

Шевцова Л.И. – 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Новосибирский государственный технический университет,
e-mail: edeliya2010@mail.ru

Проведены исследования структуры и механических свойств образцов, полученных методом искрового плазменного спекания порошка ПН85Ю15 при температурах 1000, 1100 и 1150 °С. Относительная плотность спеченных материалов находится в диапазоне 85...95 %. Микротвердость спеченных материалов составляет 3950...4100 МПа. Максимальный уровень предела прочности при изгибе, составляющий 890 МПа, достигнут в процессе спекания при 1100 °С. С целью повышения плотности и снижения пористости целесообразно измельчение порошкового материала или добавление в спекаемую смесь наноразмерных частиц.

Ключевые слова: интерметаллид, алюминид никеля, искровое плазменное спекание.

Введение

В течение последних десятилетий особое внимание уделяется интерметаллидам на основе алюминидов переходных металлов, таких как никель, титан, железо, кобальт и ниобий благодаря возможности применять их в качестве высокотемпературных конструкционных материалов. Алюминиды никеля являются одними из наиболее перспективных материалов для использования в аэрокосмической отрасли. Повышенный интерес к алюминиду типа Ni₃Al обусловлен аномальной зависимостью предела текучести этого материала от температуры нагрева [1]. Такое яв-

ление особо благоприятно с позиции применения материала для изготовления конструкций, эксплуатирующихся при повышенных температурах. Кроме того, соединение Ni₃Al обладает высокой стойкостью к окислению и коррозии, более низкой плотностью (7,5 г/см³) и высокой температурой плавления (1395 °С) по сравнению с традиционными никелевыми сплавами [2,4].

Успешному коммерческому применению препятствует ряд особенностей алюминидов никеля, в первую очередь речь идет о низких значениях пластичности и трещиностойкости. Образцы из поликристаллического интерметаллида Ni₃Al хрупко разрушаются при комнатной

* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (исследования под руководством молодых кандидатов наук), соглашение № 14.В37.21.0943 от 05 сентября 2012 года.

температуре, обладают низким сопротивлением ползучести при высоких температурах, а также плохой обрабатываемостью при использовании технологических процессов резания [3,4].

Стандартные методы получения компактов из мелкозернистых порошков, такие как горячее прессование или горячая экструзия, считаются неэффективными из-за большой длительности процессов [2,5]. Длительное пребывание интерметаллидов в горячем состоянии приводит к росту зерна и, как следствие, к снижению предела текучести материала.

В последние годы повышенный интерес проявляется к получению интерметаллидов методом искрового плазменного спекания. В зарубежной литературе при его описании чаще всего используется термин Spark Plasma Sintering (SPS) [6]. Метод основан на пропускании через образец импульсов постоянного тока в течение всего периода спекания и приложении одноосного давления. При протекании тока в точках контакта частиц возникают электрические разряды, приводящие к локальному повышению температуры. В результате этого ускоряются диффузионные процессы и материал плавится. При продолжении процесса пропускания тока высокотемпературные области возникают в других точках образца. Если частицы порошка проводят электрический ток, то они нагреваются за счет Джоулева тепла. Непроводящие частицы получают тепло от нагреваемых пресс-формы и пуансонов. Использование импульсного тока позволяет снизить продолжительность спекания до нескольких минут. Этому же способствуют высокие скорости нагрева материала. В условиях кратковременного пребывания материала в высокотемпературном состоянии процесс укрупнения зеренной структуры в значительной степени развиваться не успевает. Высокая эффективность SPS-метода обусловлена балансом между уплотнением (спеканием) материала и ростом частиц, обусловленным развитием рекристаллизационных процессов. Методом SPS получены компакты различных соединений с плотностью 97–99 % от теоретического значения во всем диапазоне концентраций при малых давлениях (15...50 МПа) [7–9].

В процессе SPS одним из основных параметров, влияющих на структуру и свойства получаемых материалов, является температура спекания. Следует отметить, что фактическая

температура образца отличается от температуры графитовой матрицы измеренной термопарой. Это объясняется быстрым нагревом в процессе искрового плазменного спекания порошковой смеси. Авторы работы [10] проводили сравнение с экспериментальными результатами, которые показали, что фактическая температура образца на 120...160 °С выше того значения, которое фиксирует термопара. Анализ литературных данных свидетельствуют о том, что искровое плазменное спекание является эффективным методом получения различных материалов, в том числе и интерметаллидов, с особыми свойствами.

Целью данной работы является обоснование выбора режима спекания порошка ПН85Ю15 для получения высокоплотного материала с улучшенными механическими свойствами.

1. Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала применяли промышленный порошок ПН85Ю15 со средним размером частиц 80 мкм. Искровое плазменное спекание образцов проводили на установке Labox-1575. Процесс осуществляли следующим образом: порошок засыпали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 30 мм, которую помещали в вакуумную камеру установки. Скорость нагрева и охлаждения составляла 100 °С/мин, давление прессования было равно 40 МПа. Изменяемым параметром являлась температура спекания (от 1000 до 1150 °С). По окончании спекания образцы приобретали цилиндрическую форму диаметром 30 мм и высотой 5-6 мм. Плотность компактов рассчитывали, определяя их массу и линейные размеры.

Структурные исследования спеченных образцов проводили методами оптической и растровой электронной микроскопии. Металлографические исследования выполняли с применением растрового электронного микроскопа типа *Carl Zeiss EVO 50 XVP* и оптического микроскопа *Carl Zeiss Axio Observer Alm* с использованием методов светлого и темного поля. Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр *ARL X'TRA*. Источником рентгеновского излучения являлась медная трубка. Дифракционные картины регистрировали с шагом $\Delta 2\theta$ и временем накопления 10 с на одну точку.

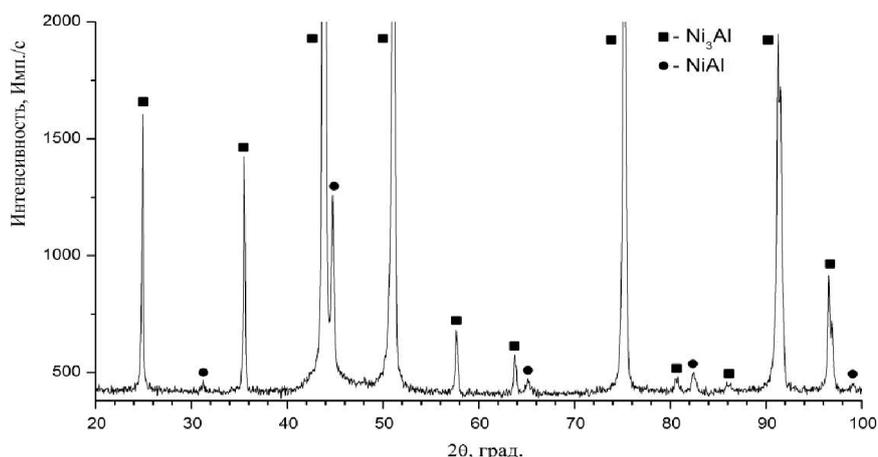


Рис. 1. Рентгенограмма образца, полученного спеканием (SPS) порошка ПН85Ю15 при 1100 °С

Оценку микротвердости спеченных материалов проводили с использованием микротвердомера *Wolpert Group 402MVD*. Отпечатки наносили при нагрузке на алмазный индентор 0,049 Н. Для определения среднего значения микротвердости на один образец наносили не менее 15 отпечатков.

В качестве основных показателей прочностных свойств материалов использовали значения предела прочности при изгибе. Механические испытания на трехточечный изгиб выполняли на машине *Instron 3369*. Скорость деформации составляла 0,5 мм/мин. Образцы прямоугольной формы с размерами 3×4×20 мм для испытаний на трехточечный изгиб вырезали из спеченных компактов на установке электроэрозионной резки *Sodick AG400L*.

2. Результаты исследований и их обсуждение

При проведении рентгеноструктурного анализа установлено, что фазовый состав материалов, спеченных при 1000, 1100 и 1150 °С, идентичен друг другу. Основной фазой в исследуемых образцах является соединение Ni_3Al . В то же время в структуре спеченных материалов содержится ~ 5 вес. % фазы $NiAl$. В качестве примера на рис. 1 представлена дифрактограмма образца, спеченного при 1100 °С.

Структура материалов, полученных по технологии искрового плазменного спекания порошка ПН85Ю15, однородна как в продольном, так и в поперечном сечениях. Особенностью спеченных образцов является отсутствие макротрещин. В то

же время для всех материалов характерно присутствие дефектов в виде пор. Максимальная пористость (15 %) зафиксирована на материале, спеченном при 1000 °С. Влияние температуры нагрева на относительную плотность спеченных материалов представлено в табл. 1.

Таблица 1

Относительная плотность материала, полученного спеканием порошка ПН85Ю15 при различных температурах нагрева

Соединение	Температура нагрева, °С	Относительная плотность, %
ПН85Ю15	1000	85
	1100	92
	1150	95

Спекание порошка ПН85Ю15 при 1000 °С не позволяет достигнуть необходимой плотности материала, хотя и приводит к образованию мостиков между отдельными частицами. Форма частиц изменяется незначительно. Образцы, спеченные при 1000 °С, благодаря высокой пористости удобны для анализа процессов, протекающих при спекании порошков. Особенности этого процесса иллюстрирует рис. 2, на котором представлена частица алюминида $NiAl$, окруженная частицами Ni_3Al .

При увеличении температуры нагрева порошковой смеси до 1100 °С плотность материала возрастает до 92 %. Однако следы исходных частиц в спеченном материале проявляются также отчетливо. Характер процессов, происходящих при искровом плазменном спекании, достаточно просто оценить при металлографических исследованиях с использованием функции тем-

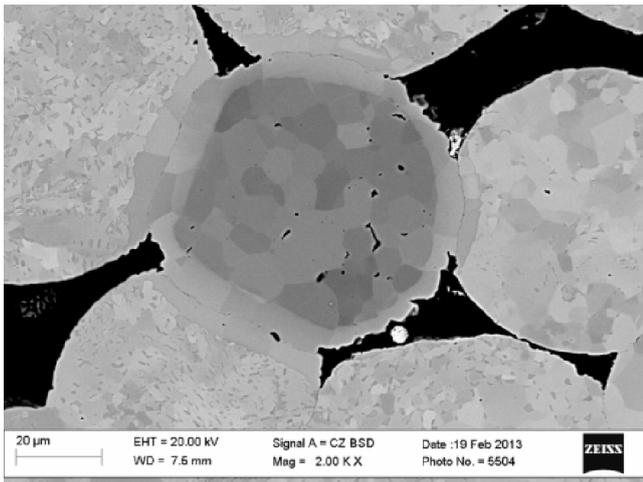


Рис. 2. Особенности процесса спекания частицы NiAl (в центре снимка) с окружающими частицами Ni₃Al при 1000 °С

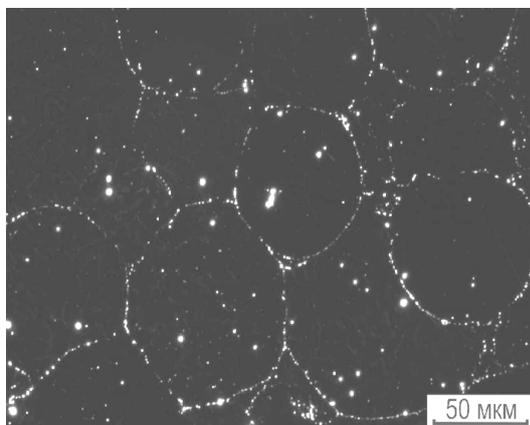
ного поля. Изображения, зафиксированные при изучении компактного материала, спеченного при 1100 °С, свидетельствуют о том, что многие частицы порошка свою первоначальную форму существенно не изменили (рис. 3, а). На приведенных снимках отчетливо различимы контуры сферических и близких к ним частиц. При реализации отмеченных выше условий спекания формируется материал с плотностью (6,9 г/см³), отличающейся от теоретической плотности соединения Ni₃Al (7,5 г/см³). Совокупность мелких пор можно наблюдать в виде характерных дорожек вдоль поверхностей сопряжения частиц порошка. Наиболее крупные поры наблюдаются в местах стыка трех частиц (рис. 3, б). Одно из объяснений присутствия тонких строчечных дефектов между частицами после их спекания при

температурах 1100 °С и выше может быть связано также с наличием на поверхности частиц тонкой оксидной пленки, снижающей скорость спекания. Эффекты подобного рода наблюдаются при различных видах диффузионной сварки.

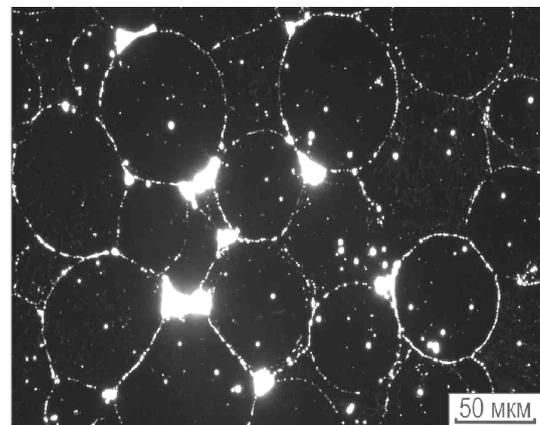
Дальнейшее повышение температуры до 1150 °С позволяет дополнительно повысить плотность материала. Однако даже при такой температуре полностью избавиться от пористости не удастся. Следует отметить, что наличие остаточной пористости является типичным для большинства технологических процессов, используемых в порошковой металлургии.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что описанные выше условия спекания (температура нагрева 1000...1150 °С, длительность выдержки 5 мин, давление 40 МПа) не позволяют получить монолитный материал с требуемой степенью дефектности. С учетом этой особенности сделаны выводы о необходимости корректировки режимов спекания порошковой смеси. С целью снижения пористости спекаемых материалов целесообразно в порошковые смеси вводить порошки более мелких фракций, позволяющие заполнить промежутки между крупными сферическими частицами. Второе предложение заключается в предварительном механическом измельчении порошка интерметаллида.

Особенность, характерная для образцов, спеченных при 1100 °С и 1150 °С, заключается в появлении во многих зернах полосчатой структуры (рис. 4). Можно предположить, что при повышении температуры активизируется



а



б

Рис. 3. Темнопольное изображение металлографического шлифа спеченного порошка ПН85Ю15. Температура нагрева 1100 °С, давление 40 МПа, время выдержки 5 мин

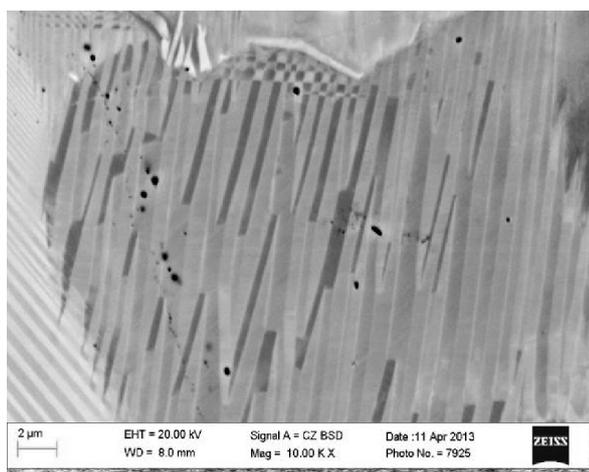
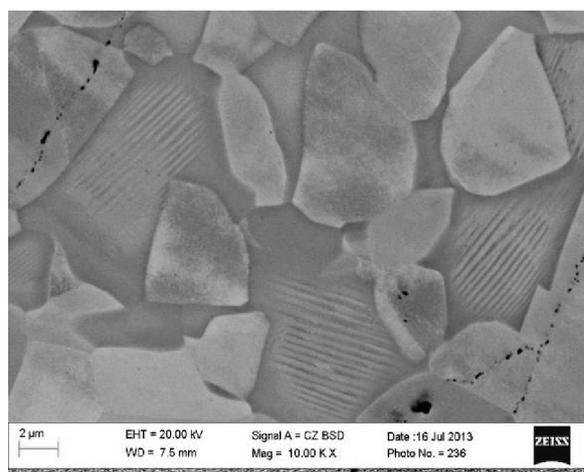
*a**б*

Рис. 4. Дефекты в структуре зерен интерметаллида Ni_3Al :

a – температура спекания 1100 °С; *б* – температура спекания 1150 °С

процесс пластической деформации материала, который в данных условиях развивается по механизму двойникования. При пересечении полос, распространяющихся в разных направлениях, образуется узор типа «шахматная доска», свидетельствующий о наличии кристаллографической связи между соседними участками, что также свидетельствует в пользу деформации по механизму двойникования (рис. 4, *a*). Для подтверждения высказанного предположения требуется проведение дополнительных исследований с использованием методов электронной дифракции. Тонкие строчечные дефекты, декорирующие границы между частицами, предположительно обусловлены наличием оксидов в поверхностном слое исходного порошка (рис. 4, *б*).

Результаты измерения микротвердости анализируемых материалов отражены в табл. 2. Экспериментальные данные, характеризующие свойства образцов трех типов, существенно не отличаются (3950...4100 МПа). В качестве

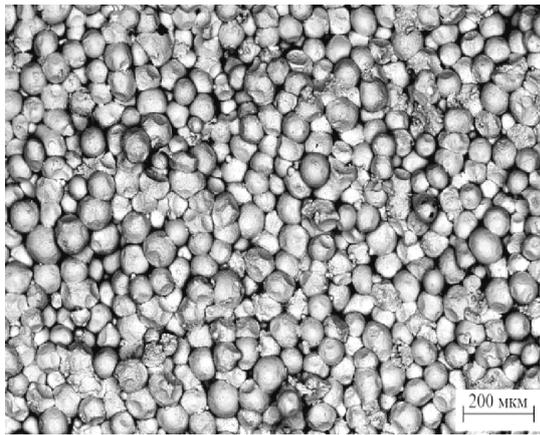
Таблица 2

Механические свойства материала, полученного спеканием порошка ПН85Ю15 при различных температурах нагрева

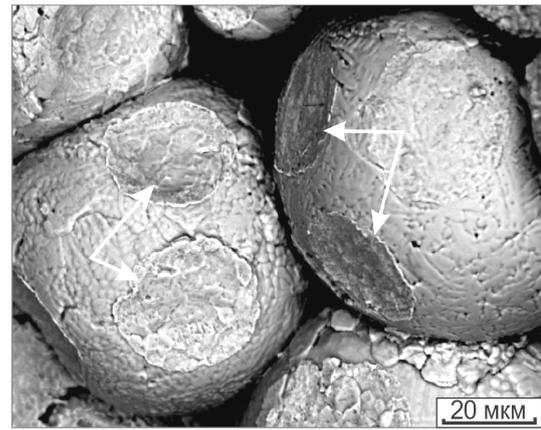
Температура спекания, °С	Микротвердость, МПа	Предел прочности на изгиб, МПа
1000	3950	270
1100	4000	890
1150	4100	810

критерия прочностных свойств материалов использовали значения предела прочности при изгибе. Наименьшей прочностью (270 МПа) обладает интерметаллид, спеченный при 1000 °С (см. табл. 2). Предел прочности образцов, полученных спеканием порошка ПН85Ю15 при 1100 °С (890 МПа), почти в три раза больше.

Анализ изломов дает важную информацию о качестве соединения частиц порошка в процессе спекания, об изменении формы исходных частиц, о наличии дефектов спеченных компактов и об энергоёмкости процессов разрушения. На рис. 5 представлены характерные зоны изломов образцов после спекания порошка при 1000 °С. Характерной особенностью, зафиксированной при разрушении данного материала, является рельеф, обусловленный присутствием в изломе множества частиц исходного порошка (рис. 5, *a*). В процессе спекания при 1000 °С существенного изменения формы частиц не произошло. Многочисленные поры, наблюдаемые в местах стыков частиц (рис. 5, *б*), свидетельствуют о том, что давление на уровне 40 МПа было явно недостаточным для эффективного компактирования и уплотнения порошкового материала. На рис. 5, *б* можно наблюдать две частицы с отпечатками, возникшими в результате контакта со смежными частицами (отпечатки указаны стрелками). Анализ формы и площади этих отпечатков свидетельствует об относительно малой площади контакта частиц порошка при спекании по описанному выше режиму. Оче-



а



б

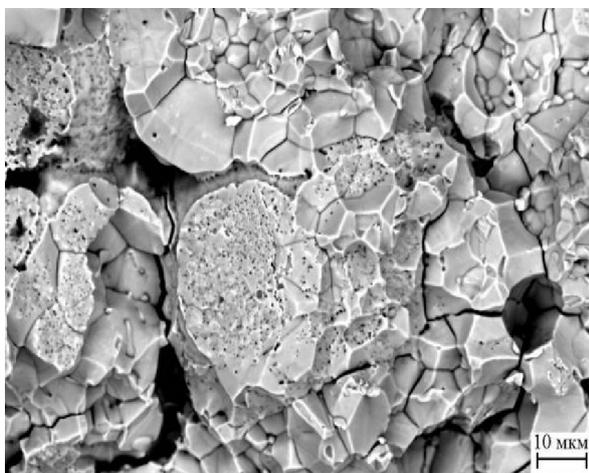
Рис. 5. Фрактограмма поверхности излома образца, полученного спеканием порошка ПН85Ю25 при 1000 °С

видно, что характер разрушения материала по данному механизму является низкоэнергетическим.

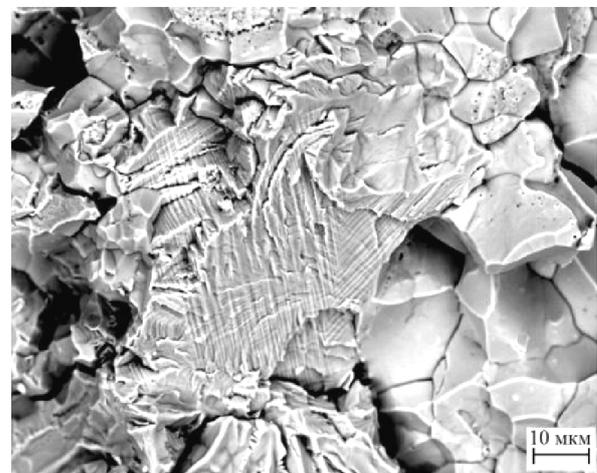
Результаты фрактографических исследований материала, спеченного при 1100 °С (рис. 6), свидетельствуют о том, что повышение температуры спекания благоприятно отражается на качестве компактированных образцов. Зона с разрушением материала по поверхности исходных частиц становится значительно меньше. Трещины преимущественно развиваются через тело частиц. Такой механизм разрушения является более энергозатратным. Этим обстоятельством может объясняться повышенный уровень предела прочности материала при испытаниях на трехточечный изгиб. Тем не менее следует подчеркнуть, что разрушение образцов являет-

ся хрупким. Повышение температуры спекания до 1150 °С, способствующее повышению плотности компактов, к существенному изменению характера разрушения материала не приводит. Однако результаты прочностных испытаний позволяют рекомендовать температуру спекания порошка ПН85Ю15 на уровне 1100 °С.

На основании полученных результатов были сделаны выводы о целесообразности корректировки процесса искрового плазменного спекания порошка ПН85Ю15. С целью снижения пористости компактируемых материалов и улучшения комплекса их механических свойств целесообразно в порошковую смесь вводить субмикронные и наноразмерные частицы, которые заполняют пустоты между крупноразмерными частицами.



а



б

Рис. 6. Фрактограмма поверхности излома образца, полученного спеканием порошка ПН85Ю25 при 1100 °С

Выводы

Нагрев порошка ПН85Ю15 при искровом плазменном спекании до 1000...1150 °С обеспечивает получение материалов с относительной плотностью 85...95 %. Микротвердость спеченных материалов находится в диапазоне 3950...4100 МПа. Максимальный уровень предела прочности при изгибе (890 МПа) достигнут при спекании порошковой смеси с нагревом до 1100 °С. С целью повышения плотности и снижения пористости целесообразно измельчение порошкового материала или добавление в спекаемую смесь наноразмерных частиц.

Список литературы

1. *Taub A. I., Fleischer R. L.* Intermetallic Compounds for High-Temperature Structural Use // *Science*. – 1989. – V. 243. – No. 4891. – P. 616–621.
2. *Deevi S.C., Sikka V.K.* Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications // *Intermetallics*. – 1996. – No. 4. – P. 357–375.
3. *Toshio M., Toshiyuki H.* Effects of unidirectional solidification conditions on the microstructure and tensile properties of Ni₃Al // *Intermetallics*. – 1995 – No. 3. – P. 23–33.

4. *Гринберг Б.А., Иванов М.А.* Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 360 с.

5. *Овчаренко В.Е., Первалова О.Б.* Эволюция зеренной структуры при экструзии интерметаллического соединения Ni₃Al в процессе высокотемпературного синтеза под давлением. II. Экспериментальные данные // *Физика и химия обработки материалов*. – 2007. – № 4. – С. 78–82.

6. *Tokita M.* Trends in Advanced SPS (Spark Plasma Sintering) Systems and Technology // *J. Soc.Powd. Tech.Japan*. – 1993. – V.30. – No.11. – P. 790–804.

7. *Groza J.R., Zavaliangos A.* Nanostructures bulk solids by field activated sintering // *Rev.Adv. Mater. Sci.* – 2003. – V. 5. – No. 1. – P. 24–33.

8. *Sivakumar R., Doni Jayaseelan D., Nishikawa T., Honda S., Awaji H.* Mullite-molybdenum composites fabricated by pulse electric current sintering technique // *J. European Ceramic society*. – 2002. – V. 22. – P. 761–768.

9. *Doni Jayaseelan D., Amutha Rani D., Nishikawa T., Awaji H., Ohji T.* Sintering and microstructure of mullite-Mo composites // *J. European Ceramic society*. – 2002. – V.22. – P. 1113–1117.

10. *Lu X., He X.B., Zhang B., Zhang L., Qu X.H., Guo Z.X.* Microstructure and mechanical properties of a spark plasma sintered Ti–45Al–8.5Nb–0.2W–0.2B–0.1Y alloy // *Intermetallics*. – 2009. – No. 17 – P. 840–846.

Обработка металлов

N 4(61), October–December 2013, Pages 35-42

Influence of heat temperature on the structure and mechanical properties of the material fabricated by spark plasma sintering of the PN85U15 powder

¹L.I. Shevtsova, ¹I.A. Bataev, ²V.I. Mali, ²A.G. Anisimov, ¹D.V. Lazurenko, ¹T.S. Sameyshcheva.

¹Novosibirsk State Technical University, Prospect K. Marksa, 20
Novosibirsk, 630073, Russia

²Lavrentyev Institute of Hydrodynamics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Prospect Lavrentyev, 15
Novosibirsk, 630090, Russia

E-mail: edeliya2010@mail.ru

Received 16 October 2013

Revised 14 November 2013

Accepted 16 November 2013

Abstract

The investigation of the structure and mechanical properties of the specimens fabricated by spark plasma sintering of the ПН85Ю15 powder at 1000, 1100 and 1150 °C are conducted. Density ratio of sintered materials ranges from

85 to 95 %. It is supposed that the temperature increase activates plastic deformation process which in such conditions proceeds according to the twinning mechanism. In order to increase density and decrease porosity of material it is rational to grind up the powder material and add nanoparticles to the powder mixture. Microhardness of the sintered materials ranges from 3950 to 4100 MPa. Sintering the powder mixture at 1100 °C leads to the formation of material with a maximum value of flexural strength equal to 890 MPa.

Keywords: intermetallics, nickel aluminide, spark plasma sintering, heat temperature.

References

1. Taub A. I., Fleischer R. L. Intermetallic Compounds for High-Temperature Structural Use. Science. 1989, Vol. 243, no. 4891, pp. 616 – 621.
2. Deevi S.C., Sikka V.K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. Intermetallics. 1996, no. 4, pp. 357–375.
3. Toshio M., Toshiyuki H. Effects of unidirectional solidification conditions on the microstructure and tensile properties of Ni₃Al. Intermetallics. 1995, no. 3, pp. 23–33.
4. Grinberg B.A., Ivanov M.A. *Intermetallidy Ni₃Al i TiAl: mikrostruktura, deformacionnoe povedenie* [Intermetallic compounds Ni₃Al and TiAl: microstructure, deformation behavior]. Yekaterinburg, Ural Branch of RAS Publ., 2002. 360 p.
5. Ovcharenko V.E., Perevalova O.B. *Fizika i himija obrabotki materialov*, 2007, no. 4, pp. 78-82.
6. Tokita M. Trends in Advanced SPS (Spark Plasma Sintering) Systems and Technology. Journal of the Society of Powder Technology, Japan. 1993, Vol. 30, no. 11, pp. 790-804.
7. Groza J.R., Zavaliangos A. Nanostructures bulk solids by field activated sintering. Reviews on advanced materials science. 2003, Vol. 5, no. 1, pp. 24-33.
8. Sivakumar R., Doni Jayaseelan D., Nishikawa T., Honda S., Awaji H. Mullite-molybdenum composites fabricated by pulse electric current sintering technique. Journal of the European Ceramic Society. 2002, Vol. 22, pp. 761-768.
9. Doni Jayaseelan D., Amutha Rani D., Nishikawa T., Awaji H., Ohji T. Sintering and microstructure of mullite-Mo composites. Journal of the European Ceramic Society. 2002, Vol. 22, pp. 1113-1117.
10. Lu X., He X.B., Zhang B., Zhang L., Qu X.H., Guo Z.X. Microstructure and mechanical properties of a spark plasma sintered Ti–45Al–8.5Nb–0.2W–0.2B–0.1Y alloy. Intermetallics. 2009, no. 17, pp. 840–846.