

Механические свойства композиций СН30 и СН30м, полученных методом ударного горячего прессования в вакууме

Л. А. Крячко, А. В. Лаптев, А. И. Толочин,
Р. В. Минакова, Д. Г. Вербило, М. Е. Головкова

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Изучены морфология и дисперсный состав серебряникелевых порошков, полученных механическим смешиванием порошков исходных элементов — СН30 и химическим смешиванием и термолизом их солей — СН30м. Установлено, что для СН30 характерно наличие гетерогенных гранул размером 20 мкм и менее. Для СН30м свойственно присутствие дисперсных частиц размером 2 мкм и менее с тупиковой или сквозной пористостью и их спеков. Методом ударного горячего прессования (УГП) этих порошков при температурах 550—890 °С получены композиты КМ СН30 и КМ СН30м. Изучены механические свойства этих КМ при испытании на растяжение. Показано, что для КМ СН30 характерен разброс свойств, разрушение отрывом происходит вдоль границ гранул и внутригранульных частиц. Для КМ СН30м наблюдается устойчивое изменение свойств в соответствии с температурой УГП и деформационное упрочнение до разрушения независимо от температуры. Разрушение образцов происходит преимущественно срезом, вязко — по границам дисперсных частиц.

Ключевые слова: композит Ag—Ni, термолиз, ударное горячее прессование, структура, свойства.

Удар, как и изгиб, кручение, растяжение, с одной стороны, относится к квалифицирующим видам нагружения, а с другой — ударное (импульсное) воздействие в сочетании с тепловым может служить технологическим приемом, позволяющим реализовать природные свойства мономатериала и прогнозируемые создаваемых композитов.

Цель настоящей работы — исследование влияния ударного нагружения при температурах 550—890 °С на механические свойства (пределы текучести, прочности, разрушающее напряжение, удлинение, особенности разрушения) порошковых композиционных материалов (КМ) на основе серебра и никеля с различной технологической предысторией. При изготовлении КМ СН30 методами порошковой металлургии исходную смесь готовили механическим смешиванием вторичного серебра с карбонильным никелем. При изготовлении КМ СН30м смесь получали термолизом совместно осажденных оксалатов серебра и никеля.

Последующее ударное горячее прессование при температурах 550—890 °С в течение 10^{-3} с позволило получить образцы из КМ СН30 и СН30м с размером частиц r_{cp} 20 и 2 мкм соответственно. Твердость этих композиций изменяется в пределах: для КМ СН30 при 550—890 °С — от 1011 до 801 МПа, для КМ СН30м при 550—810 °С — от 5554 до 1199 МПа. Образцы для механических испытаний на растяжение изготавливали цилиндрической формы с большей осью, перпендикулярной направлению ударного воздействия. Испытания на растяжение проводили при комнатной температуре на машине типа ИТМ-100. Результатами испытаний на одноосное растяжение являлись первичные диаграммы нагрузка—удлинение, а также рассчитанные из первичных условных диаграмм напряжение—относительная деформация и истинные диаграммы нагружения, построенные в координатах истинное напряжение—истинная деформация. По характерным точкам на условной диаграмме определяли стандартные механические характеристики КМ СН30 и СН30м. Истинная диаграмма нагружения, используемая обычно для анализа физических процессов, которые сопровождают деформирование, в данной работе рассматривалась для оценки деформационного упрочнения. Для макро- и микроструктурного анализов поверхности разрушения использовали оптическую (МБС, Neophot) и сканирующую электронную микроскопию (Superprobe-733) с увеличением, соответственно, от 20 до 600 раз и до 6000 раз.

Температура является важнейшим фактором, обуславливающим механические свойства материалов. Для большинства кристаллов наблюдается увеличение сопротивления пластической деформации и предела текучести при снижении температуры. Особенно резко эта зависимость проявляется для металлов с объемно центрированной решеткой, для которых величина напряжения Пайерлса—Набарро имеет высокое значение ($\tau_{п} = 0,0002G$, где G — модуль сдвига). Для металлов с ГЦК решеткой, к ним относятся серебро и никель, это напряжение имеет настолько низкое значение ($\tau_{п} = (3,5 \cdot 10^{-6} — 7 \cdot 10^{-9})G$), что реальное сопротивление кристаллической решетки движению дислокации не дает вклада в температурно-зависимую часть предела текучести. Этим обусловлен наш выбор комнатной температуры как температуры механических испытаний исследуемых КМ СН30 и СН30м.

При визуальном и других видах осмотра устанавливали, прежде всего, макроориентированность поверхности разрушения, ее связь с действием нормальных (при отрыве) либо касательных (под углом 45° при срезе) либо тех и других (с микроотрывом и микросрезом) напряжений.

В табл. 1 и 2 приведены результаты наблюдения макроориентированности излома образцов и определения их механических свойств при испытании на растяжение. В соответствии со структурой материала СН30 в изломах образцов во всем исследуемом интервале температур преобладает нормальный отрыв, в изломах КМ СН30м — срез.

Анализ данных, приведенных в табл. 1 и 2, свидетельствует о том, что при температуре выше 650°C разрушение отрывом даже при чередовании с фасетками среза согласуется со снижением свойств. Это характерно для КМ СН30, изготовленного механическим смешиванием порошков регенерированного серебра и карбонильного никеля (табл. 1). Анализ механических свойств КМ СН30 (предела текучести, временного сопротивления разрушению и общего удлинения), проведенный на основании данных условной диаграммы напряжение—деформация, показал, что с ростом температуры ударного горячего прессования (УГП) наблюдается резко неоднородное изменение свойств прочности и пластичности. Такой же характер температурной зависимости разрушающего напряжения и удлинения фиксируется на истинной диаграмме напряжение—деформация. Однако заметно меньшими оказываются истинное разрушающее напряжение и пластичность у образца после УГП при 730°C , как и склонность к упрочнению перед разрушением. В интервале температур $550—810^\circ\text{C}$ разрушение можно охарактеризовать как нормальный отрыв (с некоторым влиянием при температурах $650—810^\circ\text{C}$ разрушения срезом).

Т а б л и ц а 1. Зависимость от температуры УГП макроориентированности поверхности разрушения КМ СН30 и его свойств при испытании на растяжение в условных (σ_{02} , σ_B , $\epsilon_{общ}$) и истинных (S , e) значениях параметров

Температура УГП, $^\circ\text{C}$	Макроориентированность поверхности разрушения	σ_{02} , МПа	σ_B , МПа	$\epsilon_{общ}$, %	S , МПа	e , %
550	Нормальный отрыв	349	542	5,1	540	0,06
650	Срез по кругу, отрыв в центре излома	209	325	12,8	367	0,26
730	Чередование среза и отрыва	210	301	8,1	310	0,14
810	Смешанный характер разрушения	184	341	23,2	377	0,26
890	Нормальный отрыв	215	318	11,5	368	0,27

Т а б л и ц а 2. Зависимость от температуры УГП макроориентированности поверхности разрушения КМ СН30м и его свойств при испытании на растяжение в условных (σ_{02} , σ_B , $\epsilon_{общ}$) и истинных (S , e) значениях параметров

Температура УГП, °С	Макроориентированность поверхности разрушения	σ_{02} , МПа	σ_B , МПа	$\epsilon_{общ}$, %	S , МПа	e , %
550	Срез	322	497	2,0	588	0,22
650	Срез от двух источников разрушения	296	441	8,1	534	0,22
730	Срез с подготовкой его отрывом	317	416	10,7	517	0,29
810	Срез	234	351	12,3	452	0,32

Известно, что отрыв относят к начальной стадии разрушения и связывают в большинстве случаев с межкристаллитным разрушением, которое определяется не свойствами зерна, а свойствами фаз, располагающихся по границам зерен. Срез считают завершением предшествующей деформации, чаще всего имеющим место внутри зерен.

Для выяснения природы такого изменения свойств КМ СН30 использовали сканирующую микроскопию с анализом достаточного количества полей зрения, сопоставляя затем полученные данные с уже сложившимися представлениями об основных типах разрушения (приведенных в справочнике “Фрактография и атлас фрактограмм”. — М.: Металлургия, 1982). К ним относят: скол; квазискол; ямки, как результат слияния микропор; гребни отрыва; фасетки межзеренного разрушения; рельеф изломов разрушения, включающий сочетание ранее названных.

При этом установлено следующее. Скол наблюдается при низких температурах в условиях трехосного напряженного состояния (при надрезе для ОЦК металлов; как следствие коррозионной усталости для ГЦК металлов). Квазискол идентифицируется трудно, поскольку образуются фасетки скола малого размера. Ямки представляют собой половину микропор, через которые прошла трещина. Эти микропоры зарождаются на несовершенствах, растут и расширяются до момента слияния с образованием ямок отрыва либо ямок сдвига. Отрыв сопровождается формированием гребней. Последние имеют острый край, который обуславливает резкий контраст изображения. Межзеренное разрушение — это расщепление вдоль границ с образованием (или без него) и слиянием пор по границам раздела зерен. Причиной межзеренного разрушения является снижение зернограницной энергии связи, например, под воздействием сегрегации металлических и неметаллических примесей. Смешанный механизм разрушения включает не менее двух разных идентифицированных механизмов разрушения, например внутризеренного скола, образования, слияния пор и формирования ямок, межзеренного разрушения и т. д.

Анализ особенностей макроориентированности поверхностей излома образцов из КМ СН30 в исследуемом интервале температур свидетельствует о тенденции к разрушению отрывом (см. табл. 1). Схема одновременного отрыва вдоль поверхности образца должна соответствовать бесконечно большой скорости разрушения, то есть разрушение в этом случае должно быть мгновенным, а не протекающим во времени процессом. Однако по А. Коттрелу и Н. Н. Довыденкову хрупкий отрыв недостижим. Разрушению всегда предшествуют пластические сдвиги. В реальных материалах, в том числе в КМ с ГЦК решеткой составляющих, изготавливаемых методом порошковой металлургии, время деформации и процесса разрушения определяется микроскопическими и субмикроскопическими величинами и является типичным структурно чувствительным свойством. Это иллюстрируется особенностями поверхности излома после обработки давлением при 550 °С (рис. 1). В этом случае в результате интеркристаллитного разрушения наблюдаются признаки гранулирования при смешивании порошков составляющих в КМ СН30 (рис. 1, а). Внутригранульное разрушение происходит либо сколом, либо путем образования и разрушения пор (рис. 1, б). В образцах, где отрыв сочетается со срезом,

имеет место волнообразный вид разрушения (рис. 2, *а*), в микрообъемах этот процесс реализуется путем образования, слияния и разрушения пор, а также интеркристаллитного разрушения в местах расположения примесных частиц (рис. 2, *б*). Резкая потеря прочности, пластичности и способности к деформационному упрочнению у КМ СН30, деформированного при 730 °С, соответствует, по данным сканирующей микроскопии, усилению роли при разрушении отрывом меж- и внутригранульного разрушения.

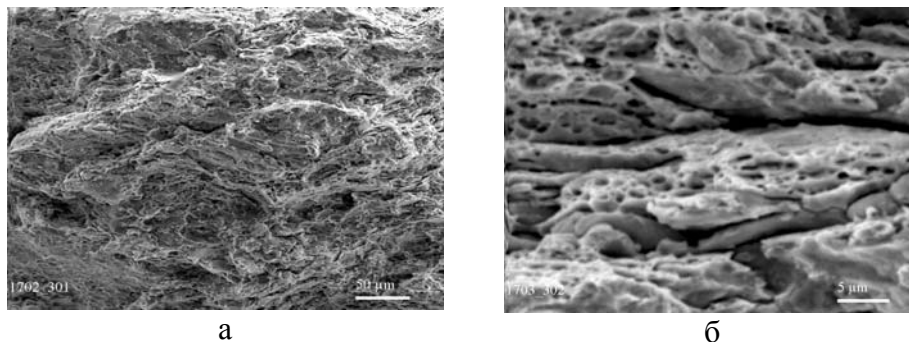


Рис. 1. Межгранульное (*а*) и внутригранульное разрушение КМ СН30 (*б*). Температура УГП — 550 °С.

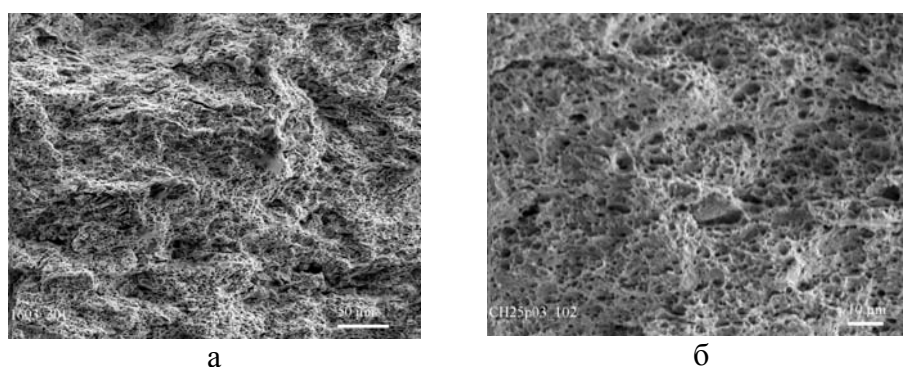


Рис. 2. Межгранульное (*а*) и разрушение в микрообъемах КМ СН30 путем образования и слияния пор (*б*). Температура УГП — 730 °С.

С повышением температуры ударного горячего прессования до 810 °С растет тенденция к уплотнению, упрочнению и вязкому разрушению КМ СН30 (рис. 3, *а*). Разрушение носит волнообразный характер (рис. 3, *б*). Это четко обнаруживается по контрасту совокупности гребней. Для образцов СН30 после ударного горячего прессования при 890 °С и испытании на растяжение наблюдается нормальный отрыв. Анализ особенностей микроразрушения свидетельствует о внутригранульном расслоении, которое независимо от прочности межгранульных границ может способствовать охрупчиванию композиции. Это соответствует уменьшению удлинения (рис. 4, *а*, *б*, см. табл. 2), но не снижает склонности к деформационному упрочнению. Преимущественным видом микроразрушения является образование и слияние пор, излом носит ямочный характер.

Подавляющее влияние в образцах начального вида разрушения — отрыва, который происходит согласно принятому мнению [1] по фазам на границах, свидетельствует о влиянии примесных элементов и соединений на границах гранул и частиц в них на процесс изготовления и свойства КМ СН30. Данные Оже-спектроскопии подтверждают это предположение: в спектрах, полученных от образцов КМ СН30, обнаружены кислород, азот, углерод, сера, железо (серебро или никель как основа).

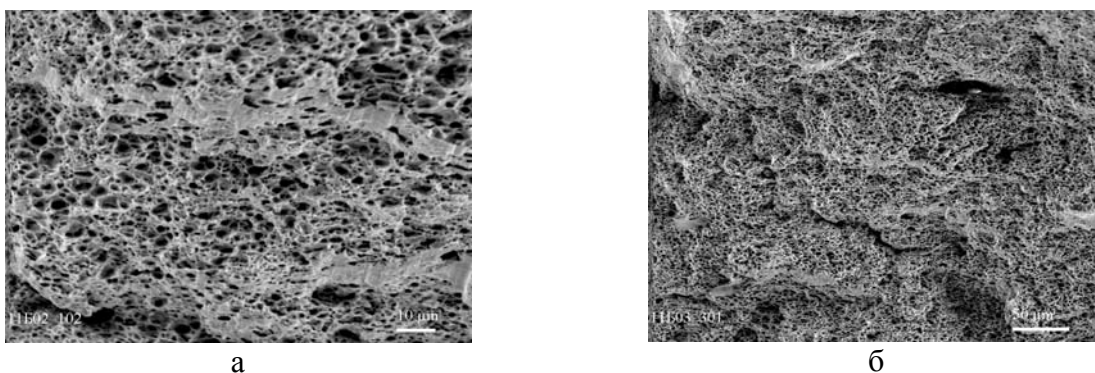


Рис. 3. Вязкость (а) и волнообразный характер разрушения (б). Температура УГП — 710 °С.

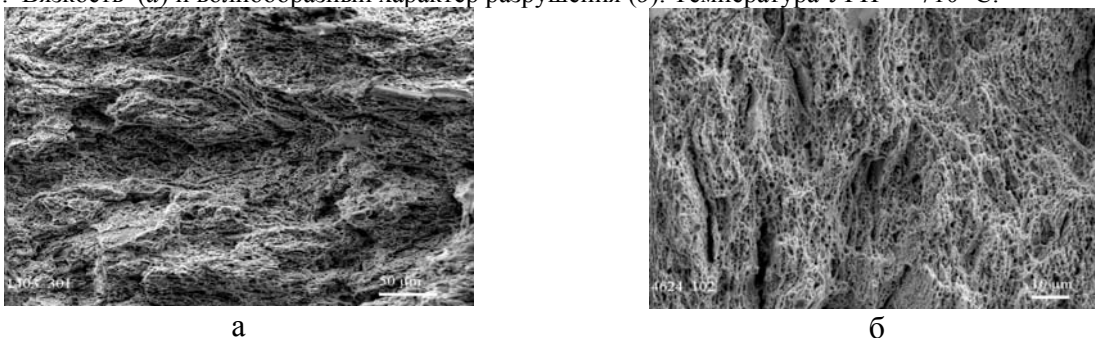


Рис. 4. Множественное трещинообразование вдоль границ (а) и в объеме гранул (б). Температура УГП — 890 °С.

Анализ изменения механических свойств КМ СН30м (см. табл. 2) показал, что σ_{02} , σ_B , снижаясь при повышении температуры УГП, оказываются существенно выше, чем те же характеристики КМ СН30. При этом во всем температурном интервале испытаний истинное разрушающее напряжение растет стабильно: при температурах 550—730 °С — на 90 МПа, при температуре 810 °С — приблизительно на 100 МПа, что указывает на устойчивое деформационное упрочнение КМ СН30м при динамическом горячем прессовании в данном интервале температур.

Можно предположить, что различие между КМ СН30 и СН30м обусловлено методом изготовления порошковой смеси. Как уже упоминалось, в случае КМ СН30м — это метод термолитиза оксалатов серебра и никеля. В случае КМ СН30 — это метод механического смешивания порошка серебра, регенерированного из отходов и карбонильного никеля.

Разложение соли серебра (и, по-видимому, никеля) начинается на поверхности частиц оксалата и является экзотермическим процессом [2]. Этот процесс может приводить к образованию газообразной металлической фазы с последующим ее осаждением в виде мелкокристаллического серебра (и никеля) на поверхности частиц оксалата. Дальнейшее разложение соли сопровождается формированием в частицах пор. Такие частицы образуют сростки со сквозными, закрытыми или тупиковыми порами. Размер частиц, образованных по данному механизму, может быть до 1 мкм, величина сростка, соответствующая размерам кристаллов соли, — от 1 мкм и более. Такие сростки видны на рис. 5, а, б. При нагружении этих частиц и сростков деформация материала стенок может способствовать упрочнению материала, повышению разрушающего напряжения (о чем свидетельствуют данные табл. 2). Как уже отмечалось, этот эффект упрочнения имеет место независимо от температуры ударного горячего прессования. Можно предположить, что этот эффект обусловлен не только повышением плотности пористого материала, перераспределением примесей, но и сменой механизма деформации от дислокационного скольжения к деформационному старению [3], что и вызывает существенное повышение разрушающего напряжения.

Анализ макроориентированности изломов образцов СН30м после ударного горячего прессования в интервале 550—810 °С свидетельствует о тенденции к разрушению срезом, хотя в присутствии некоторой неоднородности структуры основных составляющих и примесных частиц наблюдаются элементы отрыва. Срез часто сопровождается волнообразным разрушением от источников у поверхности (рис. 6).

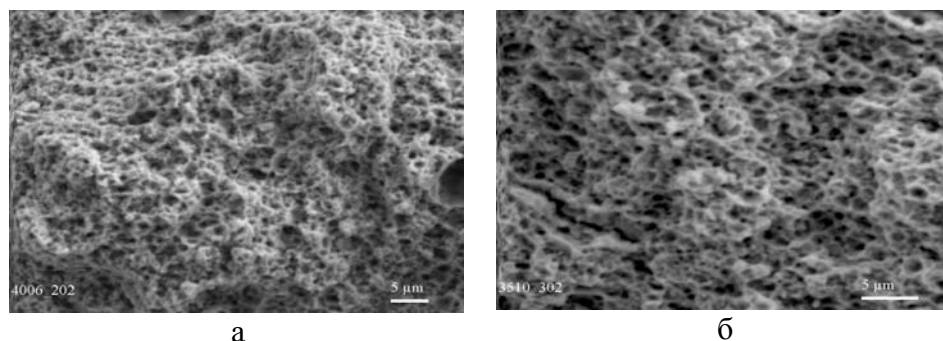


Рис. 5. Частицы оксалатного серебра и их сротки в изломе КМ СН30м. Температура УГП — 550 (а) и 730 °С (б).

Основной микромеханизм разрушения — образование и слияние пор. В отсутствие включений волновой рельеф среза образует последовательные ступени (рис. 6). Малые поры располагаются на ступеньках, крупные — у поверхности среза волны. Независимо от температуры ударного горячего прессования в изломе образцов присутствуют пористые скопления частиц порошка, полученного термолизом (рис. 7).

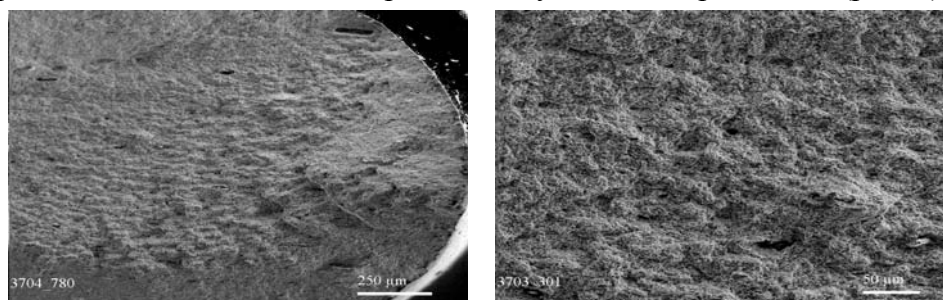


Рис. 6. Волнообразное движение трещины от двух очагов разрушения срезом. Температура УГП — 650 °С.

Рис. 7. Пористые скопления частиц порошка, полученного термолизом, в КМ СН30м, наблюдаемые в изломе при разрушении срезом независимо от температуры испытания.

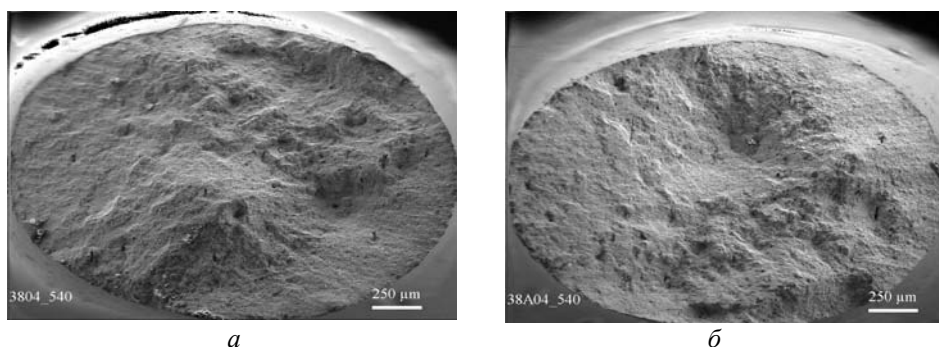


Рис. 8. Конусоподобные поверхности в области отрыва при смешанном разрушении СН30м при температуре УГП 730 °С: а — выпуклость; б — вогнутость.

Независимо от способа изготовления смеси в областях отрыва на поверхности разрывных образцов обращают на себя внимание конусоподобные (выпуклость на одной и вогнутость на другой ответной половине) области разрушения у примесных включений. Раскрытие такой поры у частицы происходит, по-видимому, в результате движения трещины от надреза по кругу, увеличивающемуся в диаметре (рис. 8).

Рельеф типа “выпуклость—впадина”, по данным визуального наблюдения, обусловлен преимущественно наличием примесей, обладающих прочной связью с материалом матрицы.

Выводы

Проведено исследование влияния горячего ударного прессования в интервале температур 550—890 °С на механические свойства и особенности разрушения серебряоникелевого КМ, который получен с использованием механической смеси порошков серебра, регенерированного из отходов, и карбонильного никеля, и смеси порошков, изготовленных термолизом оксалатов этих металлов.

Установлено, что способ изготовления порошка определяет уровень свойств и структурные особенности разрушения КМ.

Для КМ из механически смешанных порошков преимущественный вид разрушения — отрыв. Истинное разрушающее напряжение либо равно временному сопротивлению, либо увеличивается, но этот рост нестабилен.

Для КМ СН30м из порошков, полученных термолизом, характерным является макроразрушение срезом. Повышение дисперсности порошков серебра и никеля способствует росту условных предела текучести и временного сопротивления разрушению. Для КМ из таких порошков фиксируется стабильное во всем интервале температур УГП увеличение истинного разрушающего напряжения, вызванное деформационным упрочнением.

Основным механизмом разрушения микрообъектов независимо от способа изготовления шихты является ямочный излом путем образования, слияния и разрушения пор.

Установлена характерная особенность влияния примесных включений в КМ из термолизных порошков. Она заключается в раскрытии пор вокруг включений путем движения трещины по увеличивающемуся радиусу с образованием на ответных поверхностях разрушенного образца рельефа типа “выпуклость—впадина”.

Полученные результаты предполагают проведение дальнейших исследований механизма упрочнения пористых КМ и природы неоднородности структуры, которая не зависит от способа изготовления шихты.

1. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. Ч. 1. Деформация и разрушение. — М.: Машиностроение, 1974. — 472 с.
2. Колесников В. Н. Исследование образования порошков серебра и меди при разложении солей и процессов формирования металлокерамического материала: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Харьков, 1972. — 20 с.
3. Сотник А. А., Васильев А. Д., Слысь И. Г. Влияние пористости на трещиностойкость хрупких порошковых материалов // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1989. — С. 34—40.