

Synthesis of composite based on W–Ni–Al system by the electro-thermal explosion under pressure

A. S. Shchukin, A. V. Scherbakov[†], A. E. Sytshev, V. A. Shcherbakov

[†]ismandrew@ism.ac.ru

ISMAN, 8 Academician Osipyan str., Chernogolovka, 142432, Russia

A W–10NiAl composite was produced by the electro-thermal explosion method (ETE) under pressure. The ETE is based on the Joule heating of a sample made from the pressed powders of tungsten, nickel and aluminum and consolidation of the hot synthesized product under pressure. The possibility of synthesizing W–10NiAl composites by ETE under pressure has been demonstrated for the first time. Phase composition, microstructure and physico-mechanical properties of the composite obtained are studied. It is shown that fast heating of the sample by electric current at the stage of pre-explosive heating (2.6 seconds) and thermal explosion (0.5 seconds) allowed synthesizing of the composite and its consolidating to the minimum residual porosity. A short-term sample heating and high rate of exothermic synthesis (reaction) enabled one to avoid recrystallization of tungsten grains. Despite the high heating temperature (1600°C), the tungsten grain size in the synthesized composite corresponds to the size of the initial tungsten particles in the starting reaction mixture. It has been found out that under the effect of an external load, the deformation of the tungsten grains occurs and it results in the formation of contact areas (contact zones) on the surface of the tungsten grains. The synthesized composite has high physical and mechanical properties: its density is 15.7 g/cm³, open porosity is less than 0.2%, compressive strength is 2400 ÷ 2600 MPa. The fracture surface of the composite is mainly of an intergranular nature. The composite microhardness (HV) is 4.8 GPa.

Keywords: composite, ETE, exothermic synthesis, tungsten, intermetallide, NiAl.

УДК: 546.02+546.78+536.46+621.791

Синтез композита на основе системы W–Ni–Al методом электротеплового взрыва под давлением

Щукин А. С., Щербаков А. В.[†], Сычев А. Е., Щербаков В. А.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН,
ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432, Россия

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования возможности получения композита W–10NiAl методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением. Основу способа составляет джоулевый нагрев образца, спрессованного из приготовленной реакционной смеси порошков вольфрама, никеля и алюминия, и консолидация под давлением горячего синтезированного продукта. Впервые показана возможность синтеза композита W–10NiAl методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением. Изучены фазовый состав, микроструктура и физико-механические характеристики полученного композита. Показано, что быстрый нагрев исследуемого образца электрическим током на стадии предвзрывного нагрева (2.6 секунды) и теплового взрыва (0.5 секунды) позволил осуществить синтез композита и консолидировать его до минимальной остаточной пористости. Микроструктурный анализ показал, что кратковременный нагрев образца и высокая скорость экзотермического синтеза позволили избежать рекристаллизации зерен вольфрама. Несмотря на высокую температуру нагрева (1600°C), размер зерен вольфрама в композите соответствует размеру исходных частиц вольфрама в реакционной смеси. Установлено, что под действием внешней нагрузки происходит деформация (сплющивание) зерен вольфрама, в результате которой на поверхности зерен формируются контактные площадки (зоны контакта). Испытания показали, что синтезированный композит обладает высокими физико-механическими свойствами: плотность — 15.7 кг/мм³, открытая пористость — менее 0.2%, предел прочности на сжатие составляет 2400÷2600 МПа. Разрушение композита при достижении предела прочности (излом) происходит между зернами и имеет в основном межзеренный характер. Микротвердость композита по Виккерсу составляет 4.8 ГПа.

Ключевые слова: композит, ЭТВ, экзотермический синтез, вольфрам, интерметаллид, NiAl.

1. Введение

Известно, что высокие характеристики жаропрочности сплавов и композитов на основе твердых растворов Ni–Al достигаются за счет формирования интерметаллидной γ' -фазы (Ni_3Al), характеризующейся аномалией температурной зависимости прочности [1]. Термическая и термомеханическая стабильность структуры и свойств таких материалов может быть увеличена путем дисперсионного упрочнения субмикронными и наноразмерными частицами вторичных фаз (карбидов, нитридов и других соединений) на основе тугоплавких и редкоземельных металлов [2,3].

Исследование сплавов в тройной системе Ni–Al–W проводилось в ряде работ, в том числе выполненных в последние годы [4,5]. В частности, эвтектические сплавы NiAl–W использовали в качестве основы для получения NiAl нанопористых фольг, вольфрамовых нанопроволочных матриц и проволок [6]. Такие материалы получают методами порошковой металлургии, длительным спеканием при температуре 1350–1500°C. В присутствии жидкой фазы происходит перекристаллизация вольфрамового порошка с образованием почти сферических частиц, в десятки раз превосходящих по размеру частицы исходного порошка. Многокомпонентные сплавы на основе никеля обладают высокой термомеханической стабильностью при высоких температурах и широко используются в качестве материала лопаток газотурбинных двигателей и других конструкций [7]. Возможность получения интерметаллидных соединений на основе NiAl, содержащих более 10% молибдена или вольфрама методом горячего изостатического прессования порошков, синтезированных в реакции механического легирования, было продемонстрировано в работе [8]. Показана возможность значительного повышения прочностных характеристик за счет образования вторичных дисперсных фаз на основе Mo и W в широком интервале температур (вплоть до 700°C). Вольфрамовые сплавы широко применяются для изготовления различного рода утяжелителей, электрических контактов, а также комплектующих продукции оборонной промышленности.

Ранее было показано, что на границе раздела между NiAl и W в дисперсно-упрочнённом композиционном материале NiAl–W, полученном методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [9], происходит реактивная диффузия с предположительным образованием интерметаллидов W_2Ni и WNi [10]. После длительного отжига при 900°C образцов системы Ni–Al–W различного состава были обнаружены интерметаллиды NiW и Ni_4W .

Для псевдобинарной системы NiAl–W эвтектическая точка соответствует 1.5 ат. % W при 1664°C [11]. Эта температура близка к температуре СВС-реакции в системе Ni–Al, которая составляет примерно 1638°C [12], что недостаточно для плавления тугоплавких металлов, таких как W, имеющего температуру плавления 3422°C. При горении системы Ni–Al образуется большое количество жидкой фазы, а растворение W в расплаве Ni–Al определяется диффузионными процессами на границе раздела твёрдое–жидкость. Растворимость W в жид-

ком Ni достигает 17.5 ат. % при температуре 1510°C [13], и W в жидком Al около 15 ат. % при температурах выше 1300°C [14,15].

В работе [16] исследована структура переходной зоны, формирующейся в процессе СВС при взаимодействии расплава Ni–Al с металлической подложкой W. Были обнаружены дендриты W и псевдобинарная эвтектика на основе NiAl, содержащая преципитаты W-содержащей фазы размером около 50 нм.

Настоящая работа посвящена синтезу композита на основе системы W–Ni–Al методом ЭТВ под давлением.

2. Методика эксперимента

Реакционную смесь состава 90 вес. % W + 10 вес. % (Ni+Al) готовили из порошков вольфрама W0.8, никеля ПНК-УТ4 и алюминиевого сплава АСП-35AlSi10Mg. Использование алюминиевого сплава позволяет получать интерметаллид NiAl, легированный кремнием, что повышает его микротвёрдость за счёт формирования твёрдого раствора замещения. Из приготовленной смеси прессовали цилиндрические образцы диаметром 20 мм, высотой 15 мм и относительной плотностью 0.6.

Получение СВС-композитов методом ЭТВ под давлением подробно описано в [17–20]. В экспериментах исследуемый образец сжимали давлением 96 МПа и нагревали, пропуская электрический ток, до температуры воспламенения.

Микроструктурные исследования синтезированных образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss ULTRA Plus с приставкой рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments. Фазовый состав композитов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М. Предел прочности при сжатии определяли с использованием универсальной испытательной машины Instron-1195 на образцах диаметром 3.96 мм и высотой 7.55 мм. Микротвёрдость по Виккерсу HV измеряли по стандартной методике на приборе PMT-3 при нагрузке 100 г.

3. Экспериментальные результаты

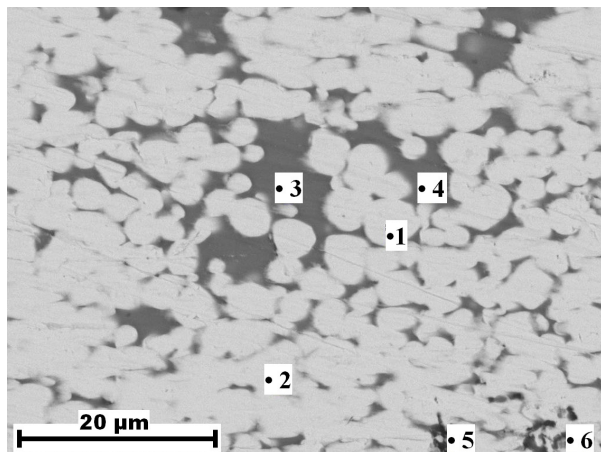
Рентгенофазовый анализ синтезированного композита показал наличие фаз вольфрама W и никеля Ni. Следов алюминия Al не обнаружено ввиду его малого количества. Формирования интерметаллидов Ni–W не обнаружено.

На Рис. 1 представлены результаты микроструктурного анализа синтезированного композита. Видно, что он состоит из равномерно распределённых по объёму зерен вольфрама W (точки 1, 2, Рис. 1) окруженных связкой на основе интерметаллида NiAl (точки 3, 4, Рис. 1). Обнаружено небольшое количество кремния Si, входящего в состав интерметаллида NiAl (точки 3, 4, Рис. 1), и оксидных фаз — Al_2O_3 (точки 5, 6 Рис. 1). Последнее связано с нагревом образца в атмосфере воздуха. Примеси кремния, кислорода, и магния являются компонентами алюминиевого сплава АСП-35AlSi10Mg. Важно отметить, что из-за скоротечности процесса ЭТВ

зерна вольфрама сохранили свой исходный размер. Это указывает на минимальное влияние процессов рекристаллизации на структурообразование конечного продукта синтеза.

Исследование микроструктуры излома образцов, полученных в результате определения прочности на сжатие, показало, что зерна вольфрама W деформированы в результате приложения нагрузки к образцу (давление сжатия 2600 МПа) (Рис. 2). На поверхности зерен вольфрама W хорошо просматриваются контактные площадки (зоны контакта) между зернами, излом имеет в основном межзеренный характер. В Табл. 1 приведены физико-механические характеристики синтезированного материала.

На Рис. 3 представлены диаграммы сжатия синтезированного композита, на примере двух одинаковых образцов. Подобные диаграммы характерны для мало пластичных материалов. Видно, что при увеличении напряжения нагрузки вплоть до 1210 кг деформация образца на начальном участке диаграммы имеет прямолинейный характер, что соответствует закону Гука. При дальнейшем увеличении нагрузки деформация растет быстрее, чем усилие. Это указывает на упругопластическую область работы материала. По-видимому, это происходит в результате деформации образца, вызванного межзеренным проскальзыванием. После достижения предела текучести образец незначительно пластически деформируется. Прочность разрушения (на сжатие) испытываемых образцов составила $2400 \div 2600$ МПа.



| № | W | Ni | Al | O | Si | Mg |
|---|------|------|------|------|-----|-----|
| 1 | 93.9 | 0 | 6.1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 92.7 | 2.4 | 4.9 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0 | 56.4 | 38.9 | 0 | 4.7 | 0 |
| 4 | 0 | 53 | 41.7 | 0 | 5.3 | 0 |
| 5 | 7.8 | 0.6 | 32.8 | 57.2 | 0 | 1.6 |
| 6 | 6.5 | 3.8 | 27.1 | 62.6 | 0 | 0 |

Рис. 1. Микроструктура композита и данные энергодисперсионного анализа (ат. %).

Fig. 1. Microstructure of the synthesized composite and EDS data, (at. %).

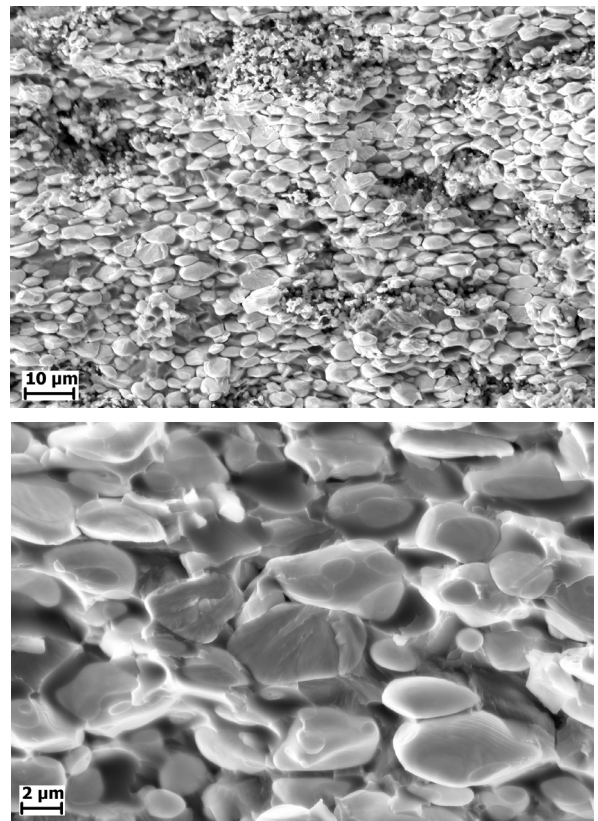


Рис. 2. Микроструктура излома образца.

Fig. 2. Microstructure of the fracture surface of the synthesized sample.

Табл. 1. Физико-механические характеристики композита.

Table 1. Mechanical properties of the synthesized composite.

| | |
|--|-------------|
| Плотность композита, г/см ³ Composite density, g/cm ³ | 15.7 |
| Открытая пористость, % Open porosity, % | < 0.2 |
| Предел прочности при сжатии, МПа Compression strength, MPa | 2400 ÷ 2600 |
| Микротвёрдость HV, ГПа Microhardness HV, GPa | 4.8 |

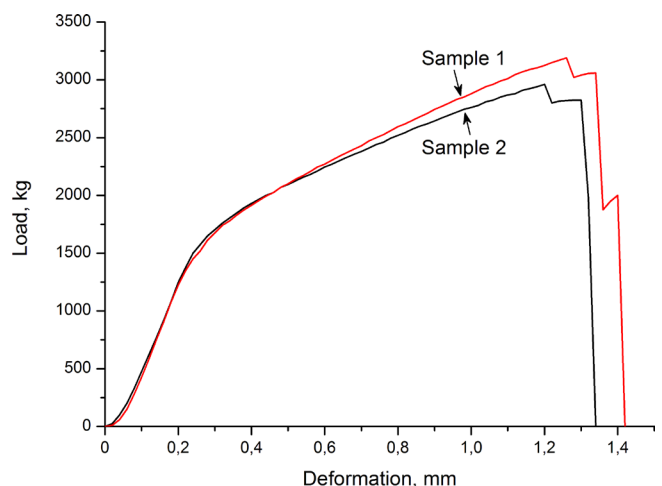


Рис. 3. Кривые нагрузка–деформация.

Fig. 3. Load-strain curves (load — kg, deformation — mm).

4. Выводы

Впервые показана возможность синтеза тяжелого сплава состава 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al) методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением. Синтезированный композит обладает высокими физико-механическими свойствами: плотность — 15.7 г/см³, предел прочности на сжатие 2400÷2600 МПа, микротвердость по Виккерсу — 4.8 ГПа.

Благодарности/Acknowledgements. Работа выполнена при использовании научного оборудования распределенного центра коллективного пользования (РЦКП ИСМАН).

Литература/References

1. N. M. Matveeva, E. V. Kozlov. Ordered phases in metallic systems. Moscow, Nauka (1989) 247 p. (in Russian) [Н.М. Матвеева, Э.В. Козлов. Упорядоченные фазы в металлических системах. Москва, Наука (1989) 247 с.]
2. Yu. R. Kolobov. Diffusion-controlled processes at grain boundaries and plasticity of metallic polycrystals. Novosibirsk, Nauka (1998) 184 p. (in Russian) [Ю.Р. Колобов. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск, Наука (1998) 184 с.]
3. Yu. R. Kolobov, E. N. Kablov, E. V. Kozlov, N. A. Koneva, K. B. Povarova. Structure and properties of intermetallic materials with nanophase hardening. Moscow, MISiS (2008) 328 p. (in Russian) [Ю.Р. Колобов, Е.Н. Каблов, Э.В. Козлов, Н.А. Конева, К.Б. Поварова. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанопазным упрочнением. Москва, МИСиС (2008) 327 с.]
4. J. Popovič, P. Brož, J. Buršík. Intermetallics, 16(7), 884 (2008). DOI: 10.1016/j.intermet.2008.04.003
5. S. Milenkovic, A. Schneider, G. Frommeyer. Intermetallics. 19(3), 342 (2011). DOI: 10.1016/j.intermet.2010.10.019
6. A. W. Hassel, A. J. Smith, S. Milenkovic. Electrochim. Acta. 52(4), 1799 (2006). DOI: 10.1016/j.electacta.2005.12.061
7. P. Brož, J. Buršík, Z. Stará. Chem. 136, 1915 (2005). DOI: 10.1007/s00706-005-0391-y
8. T. Takahashi, D. C. Dunand. Materials Science and Engineering. A192/193, 195 (1995).
9. A. G. Merzhanov. Combustion processes and synthesis of materials. Chernogolovka, ISMAN (1998) 511 p. (in Russian) [А.Г. Мержанов. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка, ИСМАН (1998) 511 с.]
10. A. E. Sytshev, D. Vrel, Yu. R. Kolobov, D. Yu. Kovalev, E. V. Golosov, A. S. Shchukin, S. G. Vadchenko. Int. Journal of SHS. 22(2), 110 (2013). DOI: 10.3103/S1061386213020118
11. K. Kornienko, V. Kublii, O. Fabrichnaya, N. Bochvar. In: Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data · Light Metal Systems. Part 3. (Eds. G. Effenberg, S. Ilyenko). Landolt-Börnstein — Group IV Physical Chemistry (2005) 35 chapters. Al-Ni-W (Aluminium–Nickel–Tungsten). Chapter 34. DOI: 10.1007/10915998_34
12. B. I. Itin, Yu. S. Nyborodenko. High-temperature synthesis of intermetallic compounds. Tomsk, Publishing house of Tomsk University (1989) 214 p. (in Russian) [В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск, Изд-во Томского ун-та (1989) 214 с.]
13. M. A. Tykipa. In: Constitution diagrams of binary metallic systems. Handbook. V. 3–1. (Ed. by N. P. Lyakishev). Moscow, Mashinostroenie (1996) 872 p. Ni-W. Nickel-Tungster. P. 664–666. (in Russian) [М.А. Тыпкипа. В книге: Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т.: Т. 3–1. (Под ред. Н.П. Лякишева). Москва, Машиностроение (1996) 872 с. Ni-W. Никель-Вольфрам. С. 664–666.]
14. T. V. Dobatkina. In: Constitution diagrams of binary metallic systems. Handbook. V. 1. (Ed. by N. P. Lyakishev). Moscow, Mashinostroenie (1996) 992 p. Al-W. Aluminum-Tungster. P. 235–236. (in Russian) [Т.В. Добаткина. В книге: Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т.: Т. 1. (Под ред. Н.П. Лякишева). Москва, Машиностроение (1996) 992 с. Al-W. Алюминий-Вольфрам. С. 235–236.]
15. Ed. by H. Baker. ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams. Vol. 3. Virginia, ASM International (1992) 800 p.
16. A. S. Shchukin, S. G. Vadchenko, A. E. Sytshev. Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings. 2, 72 (2017). (in Russian) [Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2, 72 (2017).] DOI: 10.17073/1997-308X-2017-2-72-78
17. A. V. Shcherbakov, V. Yu. Barinov, A. S. Shchukin, I. D. Kovalev, V. A. Shcherbakov, T. D. Malikina, A. I. Alhimenok. Fundamental research. 11(2), 344, (2017). (in Russian) [Щербаков А.В., Баринов В.Ю., Щукин А.С., Ковалев И.Д., Щербаков В.А., Маликина Т.Д., Альхименок А.И. Фундаментальные исследования. 11(2), 344, (2017).]
18. V. T. Telepa, V. A. Shcherbakov, A. V. Shcherbakov. Letters on Materials. 6(4), 286 (2016). (in Russian) [В.Т. Телепа, В.А. Щербаков, А.В. Щербаков. Письма о материалах. 6(4), 286 (2016).] DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-286-289
19. V. A. Shcherbakov, A. N. Gryadunov, M. I. Alymov, N. V. Sachkova. Letters on Materials. 6(3), 217 (2016). (in Russian) [В.А. Щербаков, А.Н. Грядун, М.И. Алым, Н.В. Сачкова. Письма о материалах. 6(3), 217 (2016).] DOI: 10.22226/2410-3535-2016-3-217-220
20. V. A. Shcherbakov, A. N. Gryadunov, M. I. Alymov. Letters on Materials. 7(4), 398 (2017). DOI: 10.22226/2410-3535-2017-4-398-401