

Junxi Zhang*, Baiming Chen, Wu Yue, Hui Chen

School of Materials Engineering, Lanzhou Institute of Technology,

Lanzhou Gansu, China

*57764866@qq.com

**Фазовий склад, мікроструктура
та властивості зносу композитів Ni/Ni₃Si,
отриманих механічним легуванням**

Досліджено фазовий склад, мікроструктуру і властивості зносу композитів Ni₃Si і Ni/Ni₃Si, отриманих механічним легуванням з використанням порошків Ni і Si як сировини. Показано, що твердий розчин Ni(Si), проміжні фази Ni₇Si₂₆ і Ni₃₁Si₁₂ утворюються під час процесу кульового подрібнення, а після 30 год подрібнення утворюється нанокристалічний порошок Ni₃Si. На основі напівемпіричної теорії Мієдема розраховано вільну енергію утворення різних фаз, що виникають при механічному легуванні змішаних порошків 3Ni–Si. Упорядкована фаза Ni₃Si є стабільною в умовах рівноваги і має найнижчу ентальпію при формуванні під час кульового подрібнення. Порівняно з монолітним Ni₃Si, композит Ni/Ni₃Si має відмінні коефіцієнт тертя та зносостійкість, а також високі міцність і ударну в'язкість. Зі збільшенням навантаження коефіцієнт тертя композита зменшується, швидкість зношування композита спочатку збільшується, а потім зменшується. При навантаженні 10 Н коефіцієнт тертя і швидкість зносу композита становлять відповідно 0,246 і $5,23 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м). Основний механізм зносу матеріалу змінюється від адгезійного зносу до абразивного зі збільшенням навантаження і демонструє значне трибоокислювальне зношування при будь-яких навантаженнях.

Ключові слова: силіциди металів, гаряче пресування, мікроструктура, характеристики тертя і зносу.

ВСТУП

З бурхливим розвитком аерокосмічних технологій традиційні сплави на основі нікелю вже не можуть відповідати вимогам до високотемпературних конструкційних матеріалів через їх високу щільність і низьку (≤ 1100 °C) робочу температуру.

Силіцид металу Ni₃Si вважається найбільш перспективним матеріалом-кандидатом для використання в суворих умовах через високу (1523 К) температуру плавлення, високу міцність, низьку щільність, високий питомий модуль, відмінні зносостійкість і корозійну стійкість [1–3]. Однак, як і для більшості силіцидів металів, висока низькотемпературна крихкість обмежує його практичне застосування [4]. Деякі дослідження показали, що високотемпературна міцність, корозія і властивості тертя і зносу Ni₃Si були значно покращені введенням до Ni₃Si таких легуючих елементів, як Ti, Nb, B, Ta та ін. Але підвищення ударної в'язкості при кімнатній температурі обмежене через відсутність ключових фаз пластичного зміцнення [5–7]. Подрібнення зерен матриці та поєднання з другою фазою є ще одним ефективним методом

поліпшення механічних властивостей силіцидів металів [8, 9]. В [10–12] отримували евтектичні композити Ni–Ni₃Si *in situ* методом дугового плавлення та спрямованої кристалізації. Композит утворюється *in situ* і має високу міцність міжфазного зчеплення та рівномірний розподіл другої фази. Однак обмеження цих методів полягає в тому, що вони мають високі вимоги до обладнання, складні процеси отримання, виникають мікроструктурні напруги та дефекти структури матеріалу або він стає пористим.

Механічне легування – це загалом сухий та високоенергетичний процес кульового подрібнення, який застосовували для одержання силіцидів і композитів металів з нанокристалічною структурою [13]. Однак нанокристалічну структуру матеріалу, отриманого механічним легуванням, легко пошкодити внаслідок росту зерен при високотемпературному спіканні. Тому при отриманні нанокристалічних конструкційних матеріалів необхідно контролювати ріст зерна під час спікання [14]. Середньочастотний індукційний метод гарячого пресування має високоенергетичне джерело тепла для спікання одночасно з одновісним тиском насамперед агломераційних порошків. Спечений компактний матеріал можна отримати за короткий проміжок часу при відносно низькій температурі. Багато інтерметалічних сполук, кераміки і композитів, отриманих середньочастотним індукційним спіканням при гарячому пресуванні, мають високу щільність і дрібну мікроструктуру [15].

У цій роботі нанокристалічні композиційні порошки Ni₃Si отримували механічним легуванням. Вивчали мікроструктуру, фазовий склад та термодинаміку порошків під час кульового подрібнення. Згодом евтектичні композити Ni₃Si і Ni/Ni₃Si отримували методом спікання при гарячому пресуванні. Перехідну фазу трансформації, мікроструктуру та зносостійкість композитів Ni₃Si і Ni/Ni₃Si також детально вивчали.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПРОЦЕДУРА

Вихідними матеріалами були елементарні порошки Ni (чистота 99,5 %, < 200 меш, Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd.) і Si (чистота 99,9 %, < 200 меш, Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd.). Для отримання евтектичних композитів Ni₃Si і Ni/Ni₃Si частинки 86,3Ni–13,7Si і 88,5Ni–11,5Si (% (за масою)) зважували та змішували між собою відповідно до бінарної фазової діаграми Ni–Si. Процес механічного легування проводили у високоенергетичному планетарному кульовому млині (QM-3SP2) при кімнатній температурі в атмосфері Ar. Для кульового млина використовували флакони із загартованої сталі і кульки зі сталі GCr15. Співвідношення ваги кульки і порошку та швидкість подрібнення становили 15:1 і 400 об/хв відповідно. Одночасно за допомогою напівемпіричної теорії Мієдема було розраховано енергії вільного утворення різних фаз, що виникають при механічному легуванні змішаних порошків 3Ni–Si. Після 30-годинного розмелювання суміш поміщали в графітову матрицю, і потім у вакуумну індукційну піч для спікання під тиском 25 МПа. Зразки спікали при 1100 °C протягом 1 год, а потім охолоджують до кімнатної температури в печі. Унаслідок було отримано зразки дисків діаметром 30 мм і товщиною 5 мм.

Відносну щільність спечених зразків отримували за методом Архімеда. Значення твердості за Віккерсом зразків вимірювали за допомогою мікротвердоміра HVS-1000 з навантаженням 500 гс і часом витримки 15 с. Також вимірювали міцність під час згинання та в'язкість руйнування. Розмір прямокутних зразків становив 2×4×25 мм, а проліт кріплення – 20 мм. Перед випробуванням на знос спечені зразки вирізували та відшліфували наждачним папе-

ром № 1200, а потім ультразвуком очищали в ацетоні. Експерименти з тертя та зносу проводили за допомогою машини TE 70SLIM для випробування в умовах фретингу з кулькою на диску в сухих умовах при кімнатній температурі на повітрі з відносною вологістю 50–60 %. Під час випробування на знос кулька зі сталі GCr15 (твердість 5,8 ГПа) стирала поверхню зразка з частотою коливань 15 Гц і лінійним ходом 3 мм протягом 30 хв за прикладених нормальних навантажень 2, 5, 7 і 10 Н відповідно. Поперечні зрізи зношених відбитків зразків вимірювали за допомогою поверхневого профілометра MicroXAM після випробувань на зношування. Об'єм зносу та питому швидкість зносу зразків оцінювали за формулами

$$V = AL; \quad (1)$$

$$W = V/LN, \quad (2)$$

де V – об'єм зносу; A – площа перерізу; L – відстань ковзання; N – нормальне навантаження. Коефіцієнт тертя автоматично реєструється тестером тертя та зносу. Мікроструктуру і фазовий склад змішаних порошків 3Ni–Si і спечених зразків аналізували за допомогою рентгенівського дифрактометра D/Dmax-2400. Мікроструктуру і морфологію зносу композитів спостерігали за допомогою металографічного мікроскопа OlympusBX51M та скануючого електронного мікроскопа JSM-6700F, а хімічний склад поверхні зносу визначали за допомогою енергетично-дисперсійного спектрометра (ЕДС).

РЕЗУЛЬТАТИ

Структурні зміни під час механічного легування

На діаграмі рентгенівської дифракції змішаних порошків 3Ni–Si, отриманих протягом різного часу подрібнення, видно різкі піки як Ni, так і Si для змішаного порошку після 0,5 год розмелу (рис. 1). Ніякої хімічної реакції між порошками Ni і Si не відбулося. Зі збільшенням часу подрібнення дифракційний пік Si зникає, тобто Si розчинився в Ni, утворюючи твердий розчин Ni(Si) після 10 год подрібнення. Водночас впорядкована сполука Ni₃Si та метастабільні фази Ni₇₄Si₁₂ і Ni₃₁Si₁₂ утворилися в результаті реакції між порошком Ni і Si під час механічного легування. Після подрібнення протягом 20 год частина метастабільних фаз Ni₇₄Si₁₂ і Ni₃₁Si₁₂ під дією механічних сил трансформувалася в Ni₃Si, що значно збільшило інтенсивність дифракції Ni₃Si. Однофазний порошок Ni₃Si був сформований після подрібнення протягом 30 год. Отже, можна зробити висновок, що зі збільшенням часу подрібнення з 0,5 до 30 год відбувається фазовий перехід від суміші порошків 3Ni–Si до твердого розчину Ni(Si), а метастабільних фаз Ni₇₄Si₁₂ і Ni₃₁Si₁₂ – до впорядкованої сполуки Ni₃Si.

Розмір зерен та деформування решітки Ni₃Si-фази отримували при аналізі XRD із використанням методу Вільямсона-Холла [16]. Згідно з формулою

$$B \cos \theta = 0.94\lambda/D + 3\varepsilon \sin \theta, \quad (3)$$

де D – середній розмір зерен; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; B – FWHM дифракційного піку; θ – кут дифракції Бреґґа; ε – спотворення решітки. Розмір зерна D і деформування решітки ε Ni₃Si-фази можна розрахувати шляхом введення значень B і λ (111) і (200) в дифракційному спектрі в формулу (3). Результати показали, що розмір зерен і деформування решітки Ni₃Si становили 52,3 нм і 0,76 % відповідно після 30 год подрібнення.

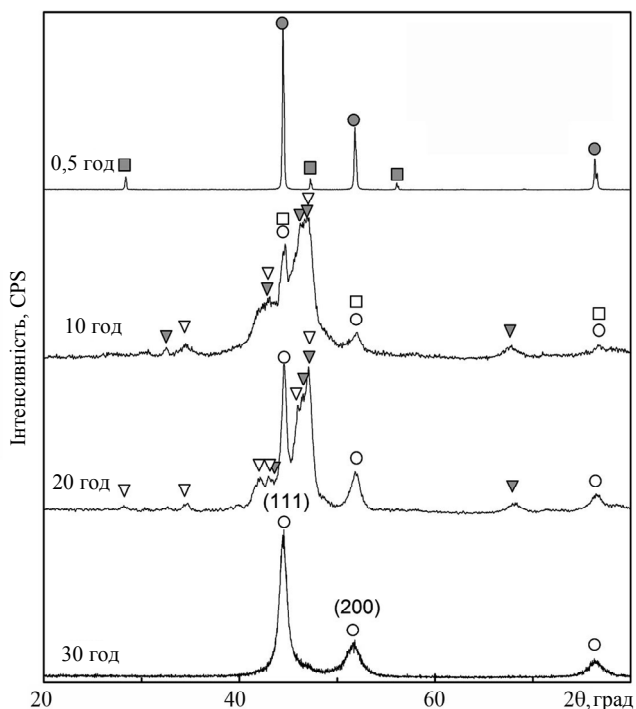


Рис. 1. Рентгенограми суміші порошоків 3Ni-Si, отриманих подрібнення протягом різного часу: Ni (●), Si (■), Ni_{ss} (□), Ni₇₄Si₂₆ (▼), Ni₃Si (○), Ni₃₁Si₁₂ (▽).

Мікроструктура та механічні властивості спечених зразків

Композити Ni₃Si і Ni/Ni₃Si отримували методом спікання при гарячому пресуванні порошоків після 30 год подрібнення. Рентгенівську дифракційну картину спечених зразків показано на рис. 2. Видно, що основною фазою спечених зразків при 1100 °C є Ni₃Si, отриманий з використанням суміші порошоків 3Ni-Si як вихідного матеріалу (див. рис. 2, а). Дифракційних піків порошоків Ni і Si та інших нових фаз не було виявлено, що вказувало на те, що реакція була завершена. Головна фаза евтектичного композита Ni-Ni₃Si складається з Ni₃Si, Ni_{ss} і невеликої кількості фази Ni₃₁Si₁₂ (див. рис. 2, б). Доведено, що Ni₃₁Si₁₂ є метастабільною фазою, з якої при відпалі протягом тривалого часу може утворюватися Ni₃Si.

Мікроструктура виробів, які були відшліфовані та протравлені за допомогою розчину HNO₃ (4 % (за об'ємом)) та етанолу (96 % (за об'ємом)) представлено на рис. 3. Композити Ni₃Si і Ni/Ni₃Si мають однорідну та компактну мікроструктуру без очевидних дефектів, таких як пори, вclusions і мікротріщини. Евтектичний композит Ni-Ni₃Si в основному складається з білої матричної фази та сірої граничної фази. Результати XRD (див. рис. 2) і аналізу EDS (фаза білого кольору – 86,71Ni–13,29Si % (ат.), і фаза сірого кольору на границі – 72,57Ni–25,43Si (ат.)) демонструють, що фаза білого кольору (матриця) – Ni_{ss} + Ni₃Si, а сірого кольору (зернова гранична фаза) – Ni_{ss} + Ni₃₁Si₁₂. В основному це пов'язано з тим, що змішаний порошок Ni/Ni₃Si, який використовують під час спікання при гарячому пресуванні, має більш високу активність спікання після 30 год подрібнення, знижує температуру спікання. Під час спікання за температури 1100 °C (що наближається до температури плавлення евтектики Ni/Ni₃Si – ~ 1143 °C) на границі зерен утворю-

ється розплавлена рідка фаза. Під час подальшого процесу охолодження спочатку виділяється Ni з рідкої фази на границях зерен, що призводить до збільшення вмісту Si у залишковій рідкій фазі на границях зерен і утворення метастабільного силіциду металу $Ni_{31}Si_{12}$, якій не може бути повністю перетворений у стабільну Ni_3Si -фазу через швидкий процес кристалізації. Таким чином, метастабільна евтектична неправильна структура $Ni_{ss}Ni_{31}Si_{12}$ утворюється на границі зерен (див. рис. 3, б).

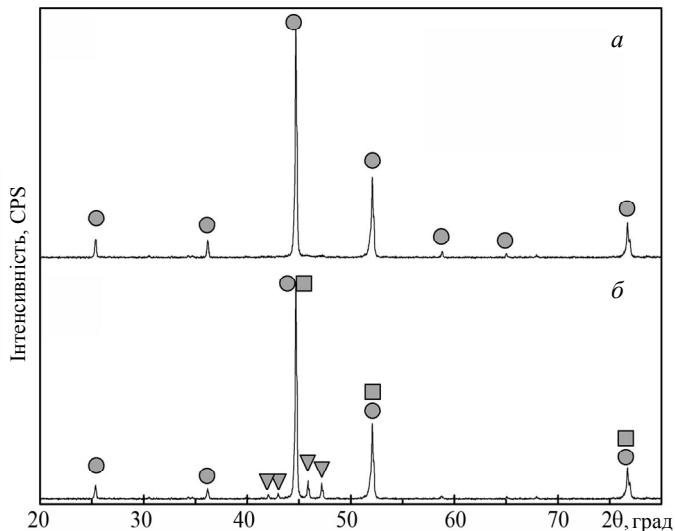


Рис. 2. Рентгенограми гарячепресованих зразків Ni_3Si (а) і композитів Ni/Ni_3Si (б); Ni_3Si (●), Ni_{ss} (■), $Ni_{31}Si_{12}$ (▼).

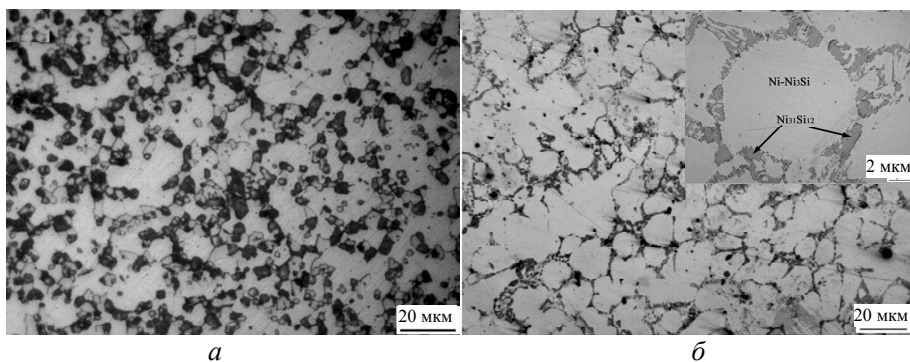


Рис. 3. Мікроструктура спечених зразків Ni_3Si (а) і композита Ni/Ni_3Si (б).

Таблиця 1. Механічні властивості композитів Ni_3Si та Ni/Ni_3Si

Матеріал	Відносна щільність, %	Твердість, ГПа	Міцність під час згинання, МПа	В'язкість руйнування, МПа·м ^{1/2}
Ni_3Si	98,0	6,97	624	5,47
Ni/Ni_3Si	98,5	6,68	741	8,92

Механічні властивості композитів Ni_3Si і Ni/Ni_3Si наведено в табл. 1, з якої видно, що спечені зразки мають високу компактність спікання. Головним чином це пов'язано з рідкою фазою на границі зерен, що сприяє ущільненню спікання. Порівняно зі сплавом Ni_3Si , композит Ni/Ni_3Si має більш високу компактність спікання, а його відносна щільність становить $\sim 98,5\%$. Композит Ni/Ni_3Si має гарне поєднання міцності та в'язкості завдяки високій твердості силіцидів металів – Ni_3Si і $Ni_{31}Si_{12}$, і посилюючому ефекту Ni_{ss} . Твердість, міцність під час згинання і в'язкість руйнування композита Ni/Ni_3Si становили 6,68 ГПа, 741 МПа і $8,92 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ відповідно.

Властивості тертя та зносу спечених зразків

Ковзання композитів Ni_3Si і Ni/Ni_3Si проти кульок зі сталі GCr15 призвело до значного зносу зразків (рис. 4). Спостерігали, що зношені заглибини знаходяться в діапазон 8–12 мкм. Розрахований питомий коефіцієнт тертя і швидкість зносу зразків з композитів Ni_3Si і Ni/Ni_3Si , що ковзають по кулькам зі сталі GCr15 при різних навантаженнях, представлено на рис. 5. Відзначається, що коефіцієнт тертя композитів Ni_3Si і Ni/Ni_3Si зменшується зі збільшенням навантаження. Порівняно зі сплавом Ni_3Si , композит Ni/Ni_3Si демонструє низький коефіцієнт тертя при кожному прикладеному навантаженні. Коефіцієнт тертя композита Ni/Ni_3Si при навантаженні 10 Н становить $\sim 0,246$, що на 35 % нижче, ніж у Ni_3Si (див. рис. 5, а).

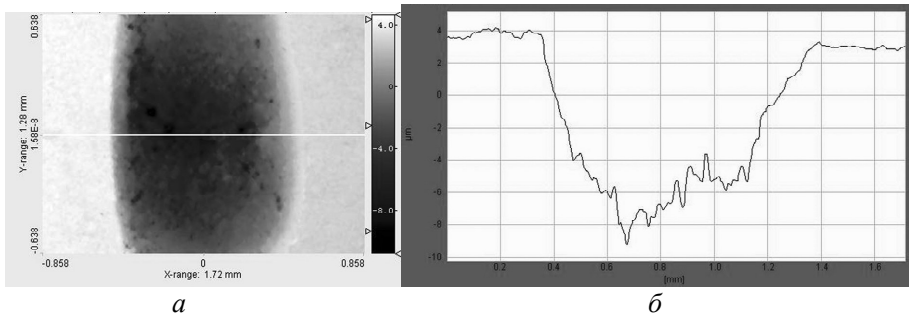


Рис. 4. Оптичний профіль (а) і профіль поперечного перерізу (б) заглибини зносу на композиті Ni/Ni_3Si при навантаженні 10 Н.

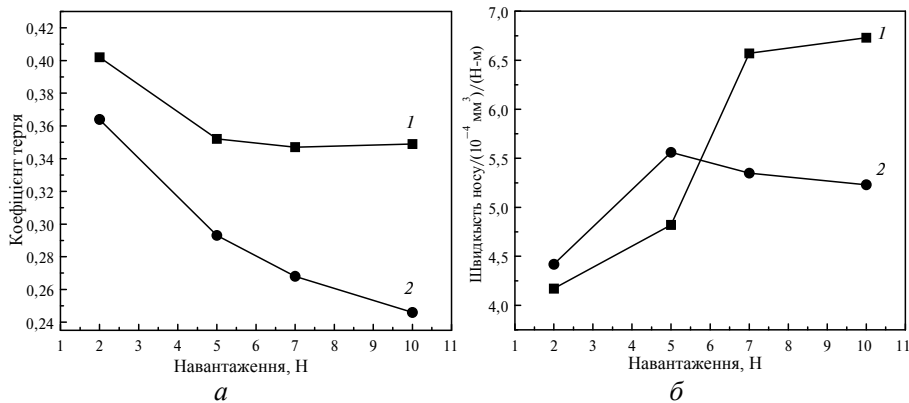


Рис. 5. Крива варіації коефіцієнта тертя (а) і швидкості зносу (б) композитів Ni_3Si (1) і Ni/Ni_3Si (2) при різних навантаженнях.

Як показано на рис. 5, б, композити Ni₃Si і Ni/Ni₃Si продемонстрували неабиякі зносостійкі властивості та низьку швидкість зносу в умовах випробування на знос сухим фретингом при кімнатній температурі проти кулі зі сталі GCr15. Швидкість зносу Ni₃Si збільшується зі збільшенням навантаження, а швидкість зносу композита Ni/Ni₃Si спочатку збільшується, а потім зменшується, його максимальна швидкість зносу становить $\sim 5,56 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м) при навантаженні 5 Н. При більшому навантаженні швидкість зносу композита Ni/Ni₃Si значно нижча, ніж сплаву Ni₃Si. При навантаженні 10 Н швидкість зносу композита Ni/Ni₃Si становить лише $5,23 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м), що на 25 % нижче, ніж у однофазного Ni₃Si.

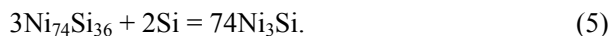
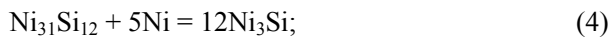
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Аналіз процесу механічного легування

Нанокристалічний порошок Ni₃Si можна отримати шляхом високоенергетичного кульового подрібнення з використанням порошоків Ni і Si як сировини. Механічне легування – це хімічний твердотільний реакційний процес, і дифузія компонентів відіграє важливу роль у формуванні різних фаз у твердому стані. Згідно з попередніми результатами досліджень [17], у процесі механічного легування існує два основних механізми реакції:

- нові фази утворюються внаслідок взаємної дифузії компонентів, а структури виробів, як правило, впорядковуються зі збільшенням часу подрібнення;
- раптове утворення продуктів за короткий проміжок часу, що подібно до самопідтримуючої реакції з механічним легуванням.

У цьому дослідженні, відповідно до результатів дифракції XRD (див. рис. 1), продукти фаз Ni₇₄Si₂₆, Ni₃₁Si₁₂ і Ni₃Si поступово утворювалися шляхом дифузії між компонентами. У процесі кульового подрібнення було вперше сформовано проміжну фазу з Ni₇₄Si₂₆ і Ni₃₁Si₁₂. Після подрібнення протягом 30 год проміжний продукт фаз Ni₇₄Si₂₆ і Ni₃₁Si₁₂ взаємодіє із залишковими компонентами, утворюючи Ni₃Si за реакціями



Однак це суперечить результатам [10], із яких випливає, що твердий розчин на основі Ni можна отримати лише механічним легуванням. Для подальшого визначення фазового складу продукту за допомогою напівемпіричної теорії Міедема було розраховано утворення ентальпії та вільної енергії впорядкованої інтерметалічної сполуки, твердого розчину і аморфного стану порошку 3Ni–Si під час механічного подрібнення [18] (табл. 2). Розрахункова температура становила 298 К. Видно, що порошки 3Ni–Si більш схильні до утворення впорядкованої інтерметалічної сполуки під час механічного подрібнення через більш низьку ентальпію утворення і вільну енергію системи. Твердий розчин і аморфна метастабільна фаза утворюються, головним чином, завдяки механічному легуванню, яке є нерівноважним способом приготування, що викликає великі дефекти решітки та збільшення вільної поверхневої енергії порошку під час процесу кульового подрібнення. На додаток, Ni є феромагнітним, тоді як Ni₃Si не є феромагнітним. Проаналізовано магнітні властивості порошоків з різним часом подрібнення. Результати показали, що феромагнетизм порошоків зменшувався зі збільшенням часу подрібнення. Після 30 год подрібнення у порошоків відсутній феромагнетизм, і встановлено, що саме тоді утворюється Ni₃Si-фаза.

Таблиця 2. Результати розрахунку ΔH і ΔG порошку 3Ni–Si в різних станах у процесі кульового подрібнення

Параметр	Інтерметалічна сполука	Твердий розчин	Аморфний стан
ΔH , кДж·моль ⁻¹	-615,07	-68,72	-372,13
ΔG , кДж·моль ⁻¹	-615,07	-62,31	-363,79

Механізми зношування спечених зразків

Загалом зносостійкість матеріалу прямо пропорційна його твердості та в'язкості руйнування за формулою [19]

$$W \propto K_{lc}^{-3/4} H^{-1/2}, \quad (6)$$

де H – твердість матеріалів; K – в'язкість руйнування. Згідно з табл. 2, композит Ni/Ni₃Si має гарне поєднання твердості та в'язкості руйнування завдяки синергетичному ефекту зміцнення фаз (Ni₃Si і Ni₃₁Si₁₂) та пластичної фази (Ni_{ss}). Тому низький рівень зносу в основному пояснюється хорошим поєднанням твердості та в'язкості руйнування композита Ni/Ni₃Si. Зносостійкість матеріалу пов'язана з параметрами матеріалу (твердістю і в'язкістю), робочими параметрами (навантаження, швидкість ковзання, вологість і температура) та його фізико-хімічними властивостями в процесі зношування. Результати, викладені в [20], показали, що коефіцієнт тертя залежав від реальної площі контакту, стану контакту і змащувальної ролі шламу. Згідно з цією теорією коефіцієнт тертя матеріалу збільшується при більших нормальних навантаженнях. Однак автори у представленій роботі спостерігали зменшення коефіцієнта тертя з навантаженням. Це може бути результатом утворення змащувального поверхневого шару за допомогою трибохімічної реакції при більших навантаженнях. На рис. 6 показано морфологію зносу композитів Ni₃Si і Ni/Ni₃Si при різних навантаженнях. Видно, що композити Ni₃Si і Ni/Ni₃Si мають однакову морфологію поверхні зносу і демонструють чіткий адгезійний знос при низькому навантаженні (2 Н). За результатами аналізу EDS, основними компонентами адгезивного шару на зношеній поверхні є елементи Fe, Ni, Si і O (табл. 3). Наявність елемента O свідчить про трибоокиснення експериментальних матеріалів і перенесення оксиду Fe зі сталевोї кулі. Передача матеріалу зі сталі, ймовірно, зумовлена зменшенням міцності на зсув кульок зі сталі GCr15 під впливом тепла тертя, тому адгезія та трибоокиснення є основними механізмами зносу композитів Ni₃Si і Ni/Ni₃Si при меншому навантаженні. Зі збільшенням (до 10 Н) навантаження, композити Ni₃Si і Ni/Ni₃Si демонструють добрі характеристики абразивного зносу. Поверхня зносу стає гладкою при шліфуванні дрібними частинками абразиву (див. рис. 6, в, з).

Таблиця 3. Результати аналізу EDS поверхні зносу

Поверхня зносу	Елементи, % (ат.)			
	Ni	Si	Fe	O
Точка А на рис. 6, а	20,15	5,12	49,82	24,91
Точка В на рис. 6, б	27,88	4,67	43,37	23,08

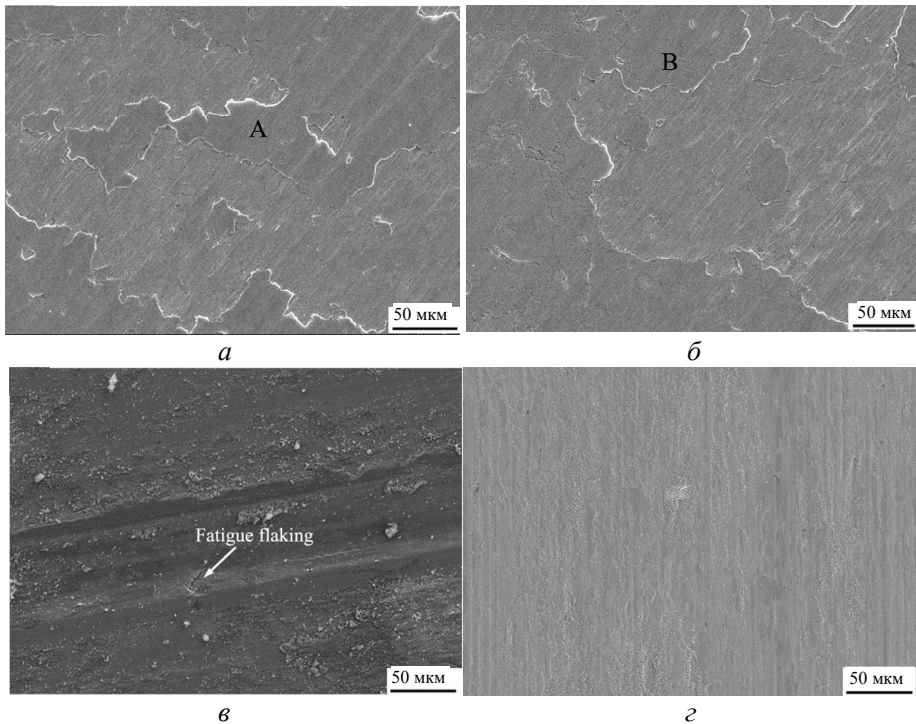


Рис. 6. Морфологія зносу композитів Ni_3Si (а, б) і $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{Si}$ (в, г) при різному навантаженні: 2 Н (а, в) і 10 Н (б, г).

Крім того, трибоокисний знос спостерігався при всіх навантаженнях. Важливим фактором, що в значній мірі контролює трибологічну поведінку силіцидів металів та їх композитів, є їх взаємодія з атмосферою з утворенням трибохімічних оксидів [21]. Зокрема, трибохімічний знос буде відбуватися переважно, як і в випадку з металами, в умовах сухого ковзання без мастила. Рентгенографічний аналіз поверхні зносу композита $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{Si}$ після подрібнення при навантаженні 10 Н показано на рис. 7. Сполуки SiO_2 , NiO і Fe_2O_3 було виявлено в місцях руйнування на додаток до фаз Ni_{ss} , Ni_3Si і $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ матриці. З одного боку, утворення фаз SiO_2 , NiO і Fe_2O_3 під час обробки зі змащенням запобігає адгезійному контакту між композитом і сталеву кулькою, що приводить до зменшення коефіцієнта тертя і швидкості зносу. З іншого боку, для крихкого матеріалу Ni_3Si велике навантаження та циклічне напруження також сприяють виникненню тріщин і подальшому крихкому руйнуванню і видаленню матеріалу з поверхні зносу, що посилює знос від втоми і збільшує швидкість зносу (див. рис. 6, в). Це пояснюється тим, що Ni_3Si має низький коефіцієнт тертя і високу швидкість зносу при великих навантаженнях.

Композит $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{Si}$ має кращу зносостійкість порівняно з однофазним матеріалом Ni_3Si . Для композита $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{Si}$ знос визначається за формулою Архара [22]

$$v = \frac{KWx}{H}, \quad (7)$$

де v – обсяг зносу; K – коефіцієнт тертя; W – прикладене навантаження; x – відстань ковзання; H – твердість матеріалу. Очевидно, що низька твердість і високий коефіцієнт тертя призведуть до великого обсягу зношування. Однак

у представленому дослідженні ступінь зносу композита Ni/Ni₃Si обернено пропорційний своїй твердості. Це можна пояснити тим, що властивості зносу матеріалу залежать, крім твердості, також від в'язкості руйнування і коефіцієнта тертя відповідно до формул (5) і (6). Отже, композит Ni/Ni₃Si має хорошу зносостійкість порівняно з однофазним матеріалом Ni₃Si завдяки високій твердості і в'язкості руйнування та низькому коефіцієнту тертя.

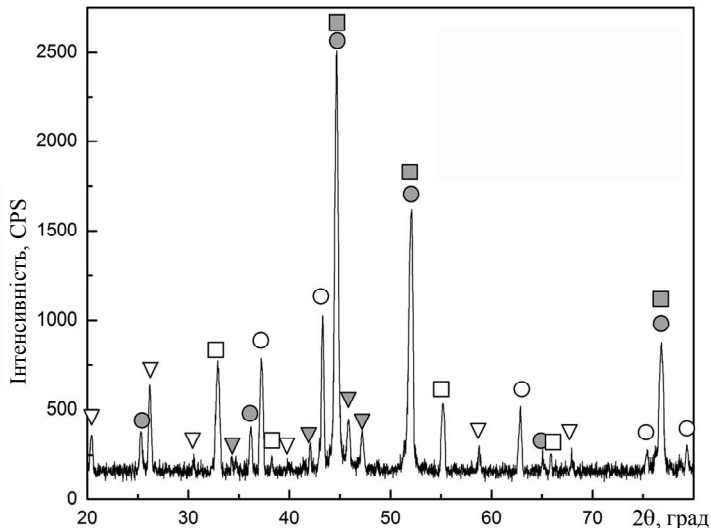


Рис. 7. Рентгенограми поверхні зносу композита Ni/Ni₃Si при навантаженні 10 Н: Ni₃Si (●), Ni_{ss} (■), Ni₃₁Si₁₂ (▼), NiO (○), SiO₂ (▽), Fe₂O₃ (□).

ВИСНОВКИ

Отримано нанокристалічний порошок Ni₃Si механічним легуванням із застосуванням порошкової суміші 3Ni–Si як сировини. Під час механічного легування твердого розчину Ni(Si), Ni₇₄Si₂₆ і Ni₃₁Si₁₂ утворилася метастабільна фаза, а через 30 год подрібнення було одержано нанокристалічний порошок Ni₃Si. Мікроструктура евтектичного композита Ni/Ni₃Si складається з Ni₃Si, твердого розчину на основі Ni (Ni_{ss}) і невеликої кількості фази Ni₃₁Si₁₂.

За допомогою напівемпіричної теорії Мієдема було розраховано вільну енергію утворення різних фаз, що виникають при механічному легуванні змішаних порошоків 3Ni–Si. Результати розрахунку показали, що впорядкована фаза Ni₃Si є стабільною в умовах рівноваги і має найменшу ентальпію утворення під час кульового подрібнення.

У порівнянні з монолітним Ni₃Si композит Ni/Ni₃Si демонструє відмінне поєднання механічних властивостей. Твердість, міцність під час згинання і в'язкість руйнування становлять 6,68 ГПа, 741 МПа і 8,92 МПа·м^{1/2} відповідно. Композит Ni/Ni₃Si має хорошу зносостійкість порівняно з однофазним матеріалом Ni₃Si завдяки високій твердості та в'язкості руйнування і низькому коефіцієнту тертя. Коефіцієнт тертя і швидкість зносу композита Ni/Ni₃Si дорівнюють лише 0,246 і 5,23·10⁻⁴ мм³/(Н·м) при навантаженні 10 Н, що відповідно на 35 і 25 % нижче, ніж для монолітного Ni₃Si.

Основний механізм зносу матеріалу зазнає перехід від адгезійного до абразивного зносу зі збільшенням навантаження і демонструє значний трибоокислювальний знос при всіх навантаженнях.

ФІНАНСУВАННЯ

Це дослідження було підтримане Фондом природничих наук провінції Шаньдун Китаю (грант No ZR2018MEM005). Автори дякують пані Шаою Ши та пані Цюсян Сун за сприяння в експериментах зі спікання під гарячим пресом та випробування на знос.

Junxi Zhang, Baiming Chen, Wu Yue, Hui Chen
School of Materials Engineering, Lanzhou Institute of Technology,
Lanzhou Gansu 730050, China
Phase composition, microstructure and wear properties
of Ni/Ni₃Si composites prepared by mechanical alloying

Ni₃Si and Ni/Ni₃Si composites were prepared by mechanical alloying with Ni and Si powders as raw materials. The phase composition, microstructure and wear properties of the Ni₃Si and Ni/Ni₃Si composites were investigated. The results showed that the Ni(Si) solid solution, Ni₇Si₂₆ and Ni₃₁Si₁₂ intermediate phases were formed during ball milling process and then Ni₃Si nanocrystalline powder was produced after 30 h of milling. Based on Miedema's semi-empirical theory, the formation free energies of different phases formed during mechanical alloying of 3Ni–Si mixed powders were calculated. The results showed that the ordered phase of Ni₃Si is stable under equilibrium conditions and has the lowest formation enthalpy during ball milling. Compared with the monolithic Ni₃Si, the Ni/Ni₃Si composite has an excellent friction and wear resistance and comprehensive strength and toughness. With the increase of load, the friction coefficient of the composite decreases, the wear rate of the composite increases first and then decreases. When the load is 10 N, the friction coefficient and wear rate of the Ni/Ni₃Si composite are 0.246 and $5.23 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, respectively. The main wear mechanism of the material experiences a transition from adhesive wear to abrasive wear with the increase of load, and exhibits a significant tribo-oxidation wear under all loads.

Keywords: metal silicides, hot pressing, microstructure, friction and wear behavior.

1. Semboshi S., Takeuchi T., Kaneno Y., Iwase A., Takasugi T. Thermal conductivity of Ni₃(Si,Ti) single-phase alloys. *Intermetallics*. 2018. Vol. 92. P. 119–125.
2. Musa G., Celal K., Kerem O G, Mehmet T, Yucel G. Microstructural and mechanical properties of binary Ni–Si eutectic alloys. *J. Alloys Comp.* 2015. Vol. 643, no. 1. P. 219–225.
3. Wei L.F., Zhao Z.L., Gao J.J., Cui K. Morphological instability of lamellar structures in directionally solidified Ni–Ni₃Si alloys. *J. Crystal Growth*. 2018. Vol. 483. P. 275–280.
4. Chen H. Microstructure and mechanical properties of Mo₂Ni₃Si–Al₂O₃ nanocomposite synthesized by mechanical alloying. *J. Mater. Res.* 2016. Vol. 31, no. 21. P. 3352–3359.
5. Gadang P., Sanat W., Kenji O., Akihiro I., Takayuki T. The environment-induced cracking of as-cold rolled Ni₃(Si,Ti) and Ni₃(Si,Ti) with 2Mo in sodium chloride solutions. *J. Alloys Comp.* 2015. Vol. 639. P. 504–510.
6. Jang J.S.C., Tsau C.H. The effect of niobium additions on the fracture of Ni–19Si–based alloys. *Mater. Sci. Eng.: A*. 1992. Vol. 153, no. 1–2. P. 525–531.
7. Imajo D., Kaneno Y, Takasugi T. Effect of Ta substitution method on the mechanical properties of Ni₃(Si,Ti) intermetallic alloy. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2013. Vol. 588. P. 228–238.
8. Chen H., Shao X., Wang C.Z., Pu X.P., Ma J., Huang B.X. Effect of Al₂O₃ and Cu on the microstructure and oxidation properties of Mo₅Si₃ composite. *Corrosion Sci.* 2015. Vol. 94. P. 129–134.
9. Guan K., Jia L.N., Kong B., Yuan S. N., Zhang H. Study of the fracture mechanism of Nb_{ss}/Nb₅Si₃ in situ composite: Based on a mechanical characterization of interfacial strength. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 663. 98–107.
10. Dyck S.V., Delacey L., Froyen L. Reactive powder metallurgy of Ni,Si-based alloys. *Intermetallics*. 1995. Vol. 3, no. 4. P. 309–314.
11. Chang F.E., Zhao Z.W., Zhu M., Li N., Fang W., Dong G.Z., Jian Z.Y. Solidification Behaviors of Highly Undercooled Ni–21.4% Si Eutectic Alloy. *Acta Metallurgica Sinica*. 2012. Vol. 48, no. 7. P. 875–881.

12. Cui C.J, Zhang J, Wu K., Ma Y.P., Fu H.Z. Microstructure and properties of Ni–Ni₃Si composites by directional solidification. *Physica B: Cond. Matter*. 2012. Vol. 407, no. 17. 3566–3569.
13. Zakeri M., Yazdani-Rad R., Enayati M.H., Rahimipour M.R. Synthesis of MoSi₂–Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. Vol. 430. P. 185–188.
14. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Wang Ch., Huang B. Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of Mo₅Si₃–Al₂O₃ composite. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 592. P. 12–18.
15. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Huang B.X. Corrosion and microstructure of the metal silicide (Mo_{1-x}Nb_x)₅Si₃. *Corrosion Sci.* 2013. Vol. 70. P. 152–160.
16. Ramezanalizadeh H., Heshmati-Manesh S. Preparation of MoSi₂–Al₂O₃ nano-composite via MASHS route. *Int. J. Refract. Met. H.* 2012. Vol. 31. P. 210–217.
17. Anvari S.Z., Karimzadeh F., Enayati M.H. Synthesis and characterization of NiAl–Al₂O₃ nanocomposite powder by mechanical alloying. *J. Alloys Comp.* 2009. Vol. 477. 178–181.
18. Chattopadhyay C., Prasad A., Murty B.S. Phase prediction in high entropy alloys – A kinetic approach. *Acta Materialia*. 2018. Vol. 153. P. 214–225.
19. Xu Jiang, Li Zhengyang, Xie Zong-Han, Munroe Paul, Lu Xiao Lin, Lan Xiu Feng. Novel high damage-tolerant, wear resistant MoSi₂-based nanocomposite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 270. P. 418–427.
20. Chen H., Shao X., Wang C.Z., Pu X.P., Zhao X.C., Huang B.X., Ma J. Mechanical and wear properties of Mo₅Si₃–Mo₃Si–Al₂O₃ composites. *Intermetallics*. 2017. Vol. 85. P. 15–25.
21. Murthy T.S.R.Ch, Basu Bikramjit, Srivastava Amitesh, Balasubramaniam R., A.K. Suri, Tribological properties of TiB₂ and TiB₂–MoSi₂ ceramic composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. P. 1293–1300.
22. Xu Jiang, Xie Zong-Han, Munroe P. Effect of Cr alloying on friction and wear of sputter-deposited nanocrystalline (Mo_xCr_{1-x})₅Si₃ films. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. P. 1146–1156.

Надійшла до редакції 11.06.19

Після доопрацювання 14.11.19

Прийнята до опублікування 20.01.20