

Конструирование и исследование твердосплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами

Ю. И. Гордеев, А. К. Абкарян, Г. М. Зеер

Разработанные применительно к модифицированным твердым сплавам геометрические методики расчета прочности в зависимости от размеров, концентрации и объемных долей всех составляющих WC – Co – нано – $Al_2O_3(ZrO_2)$, были использованы для оценки эффективности “внедрения” наночастиц в структуру кобальтовой связки и прогнозирования конечных свойства материала на стадии “конструирования”. Экспериментальными методами было показано, что наночастицы керамики Al_2O_3 или ZrO_2 в количестве 0,05 – 0,20 масс.%, не только дисперсно упрочняют кобальтовую прослойку, но и улучшают прочностные характеристики твердого сплава в целом, повышают трещиностойкость по Палмквисту до 50%, прочность на изгиб до 25%, стойкость к температурным воздействиям, снижают адгезионное схватывание с обрабатываемым материалом, стабильно снижается абразивный износ (~1,5 раза) и средний размер карбидных зерен основной фазы WC, TiC (~1,2 – 1,25 раз). Представлены новые данные об особенностях уплотнения и формирования структуры бимодальных керамик $Al_2O_{3m} – Al_2O_{3f}$, $Al_2O_{3m} – ZrO_{2f}$ полученные расчетными и экспериментальными методами (дилатометрии, термоактивационного анализа, электронной микроскопии). Предложены составы и технологические режимы поэтапного (ступенчатого) нагрева бимодальных керамик на основе $Al_2O_3 – ZrO_2(Y_2O_3)$ (соответствующие смене механизмов массопереноса при спекании), обеспечивающие повышение уровня их физико-механических свойств.

Ключевые слова: наночастицы, твердые сплавы, композиты, бимодальные керамики, структурная модель, трещиностойкость, эксплуатационная стойкость

A geometric model for hard metals composites strengthening by nanoparticles additives was proposed; principles and equations for the evaluation of characteristic microstructural distance – binder mean free path (depending on nanoparticles concentration and their average size). The measured mechanicals properties was in good accord with calculated from geometrical model. Nanoparticles Al_2O_{3f} and ZrO_{2f} (0,05 – 0,2% mass) introduced into a binder average size decrease of the metal interlayer and therefore increase the strength of binder and composite as a whole. The reduction of the carbide grain average size (1,2 – 1,25-fold) was found out as well (owing to nanoparticles blocking influence on recrystallization). Besides, the internal thermotension and adhesion wear decrease under the circumstances of high speed cutting (especially for stainless steel) in comparison with base hard metals. The test results display that the modification through nanoparticles enables to improve the main properties: of hard metals tool life — 1,5 – fold; wear resistance — 1,5, fracture toughness — 1,8 – 2 — fold; transverse rupture toughness — at 25 – 50 %. New data about peculiarities of Al_2O_{3m} (matrix) – Al_2O_{3f} (fine), $Al_2O_{3m} – ZrO_{2f}$ bimodal ceramics density and formation of structure using calculated and experimental methods including dilatometry, thermoactivation analysis and electron microscopy are received. The use of nanoparticles increased the initial density of pressings and activities processes of mass transfer when sintering. It enables the effect of sintering regime similar to liquid – phase one. Components and technological modes of producing bimodal ceramics using nano-particles are developed.

Keywords: nano-particles, hard metal, composites, bimodal ceramics, model of structure, fracture toughness, tool life

Введение

Комплексные исследования твердых сплавов и керамик с использованием стандартных методов

испытаний механических характеристик в сочетании с металлографическими и электронной микроскопией указывают на стабильные корреляционные связи между объемным содержанием, средним

размером модифицирующих добавок наночастиц и конечными параметрами структуры, прочностными и эксплуатационными свойствами твердых сплавов и керамики.

Несмотря на значительный объем исследований в области получения и изучения свойств нанопорошков, их инновационное практическое использование в спеченных изделиях остается ограниченным, что объясняется технологическими трудностями (сложность сохранения мелкозернистой структуры, зональное обособление при спекании и т.д.). Кроме того переводение материала в наноразмерное состояние (частицы, порошки) в большинстве случаев приводит к увеличению стоимости материалов и изделий. В связи с этим, по нашему мнению, представляется целесообразным использовать нанопорошки в качестве модифицирующих добавок в порошковых композитах различного назначения с целью дисперсного упрочнения, активации процессов массопереноса, изменения состояния межзеренных границ, или других существенных эффектов которые обеспечивают соответствующие изменения структуры и конечных физико-механических, эксплуатационных характеристик материалов и изделий. На возможность такого положительного влияния добавок нанопорошков на порошковые композиты указывается в работах [1–4].

Цель работы — разработка технологии модифицирования наночастицами оксидов твердосплавных и керамических композитов для повышения их физико-механических и эксплуатационных характеристик.

Методика и аппаратура исследований

Нанотехнологическая составляющая исследований заключается в разработке новых способов различных высокоэнергетических методов, оборудования и аппаратуры для синтеза сверхтонких порошков (ударно-волнового, плазменного в специализированных камерах высокого и низкого давления при определенных режимах “давление – температура – рабочая среда”, при которых из парогазовой фазы металла образуется нанооксид), их диспергирования, технологии подготовки и защиты от конгломерации, способов введения в состав смесей базовых твердосплавных ВК8 (92% WC – 8% Co), Т15К6 (79% WC – 15% TiC – 6% Co), КНТ16 (84% TiCN – 16% (Ni – Mo)) и керамических материалов модифицирующих наночастиц и обеспечения их однородного распределения.

Для изготовления твердосплавных и керамических композитов в работе использовали нанопорошки,

Таблица 1

Средний размер и фазовый состав исходных порошков

Нанопорошки	Фазовый состав, тип решетки	Средний размер частиц, мкм
Al ₂ O ₃	δ	0,067
Al ₂ O ₃	α	0,006
ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	тетр., куб. решетка	0,030
ZrO ₂	куб. решетка	0,006
ZnO	куб. решетка	0,006

полученные методом ударно-волнового синтеза [5], характеристики порошков приведены в табл. 1.

Изготовление опытных твердосплавных и керамических образцов для проведения экспериментальных исследований проводили в условиях НТЦ Кировоградского завода твердых сплавов и лаборатории “Порошковая металлургия” Политехнического института Сибирского федерального университета по традиционной технологии. Порошки карбидов металла-связки для твердых сплавов, оксида алюминия — для керамики, а также нанопорошки оксидов подвергали совместному мокрому размолу-смешиванию в шаровой мельнице и последующему пластифицированию 4 %-ным раствором синтетического каучука в бензине (поливинилового спирта для керамики), сушке, просеву с протиркой через сито. Состав смеси варьировали по содержанию кобальта от 4 до 20 масс. % и нанопорошка Al₂O₃ от 0,05 до 0,5 масс. %.

Приготовленные смеси использовали для изготовления штабиков для проведения испытаний на изгиб (ГОСТ 20019-94), таблеток Ø 10 × 10 мм для измерения твердости, трещиностойкости по методу Палмквиста (K_{1C}) и износостойкости, изучения микроструктуры, резцовых пластин формы 0227 (ГОСТ 25395-92), четырехгранных и пятигранных резцовых пластин (ГОСТ 19052-90, ГОСТ 19065-90), твердосплавных оправок и волок для определения коэффициента стойкости.

Исследовали следующие физико-механические свойства разработанных материалов: в процессе спекания на дилатометре DIL 402 измеряли усадку, на спеченных образцах определяли и контролировали плотность гидростатическим методом; коэрцитивную силу на приборе “Кобальт”; модуль упругости и внутреннее трение ультразвуковыми методами; твердость по Роквеллу; твердость по Виккерсу и коэффициент трещиностойкости (K_{1C}) по методу Палмквиста на микротвердометре ТП-7Р-1 путем измерения длины трещины, распространяющейся от угла отпечатка пирамидки Виккерса (нагрузка 100, 200, и 300 Н); предел прочности на изгиб; микроструктуру образцов твердосплавных и керамических композитов — методом растровой электронной

микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6490LV и JEOL JSM-7001F с энергодисперсионным спектрометром; рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ — на дифрактометре D8 ADVANCE.

Коэффициент трещиностойкости образцов керамики вычисляли по формулам, предложенным в [6]:

$$K_{1C} = \beta \left(\frac{E}{H_V} \right)^{0,5} \frac{P}{c^{1,5}}, \quad (1)$$

$$K_{1C} = 0,036E^{0,4} P^{0,6} a^{-0,7} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1,5}, \quad (2)$$

где E — модуль упругости; H_V — твердость; P — нагрузка индентирования; c — длина трещины от центра отпечатка; β — эмпирический коэффициент.

Эксплуатационные и прочностные испытания твердосплавных инструментов проводили по методикам НТЦ Кировоградского завода твердых сплавов. Для получения достоверных данных о влиянии наночастиц на свойства твердых сплавов каждая серия испытаний (начиная с подготовки исходных смесей)

сопровождалась параллельным изготовлением контрольных образцов промышленных сплавов. Были проведены сравнительные испытания промышленных и модифицированных наночастицами оксида алюминия твердых сплавов ВК6, ВК8, ВК10КС, ВК15, Т15К6, КНТ16, ЛЦК20, ТН20.

Результаты и обсуждения

Твердосплавные композиты, модифицированные наночастицами

Разработанные применительно к модифицированным твердым сплавам геометрические модели, методики расчета прочности в зависимости от размеров, концентрации и объемных долей всех составляющих WC-Co-Al₂O₃(ZrO₂), были использованы для оценки эффективности “внедрения” наночастиц Al₂O₃ в структуру кобальтовой связки и прогнозирования конечных свойств материала на стадии “конструирования” (рис. 1). При этом исходили из предположения, что введенные в прослойку

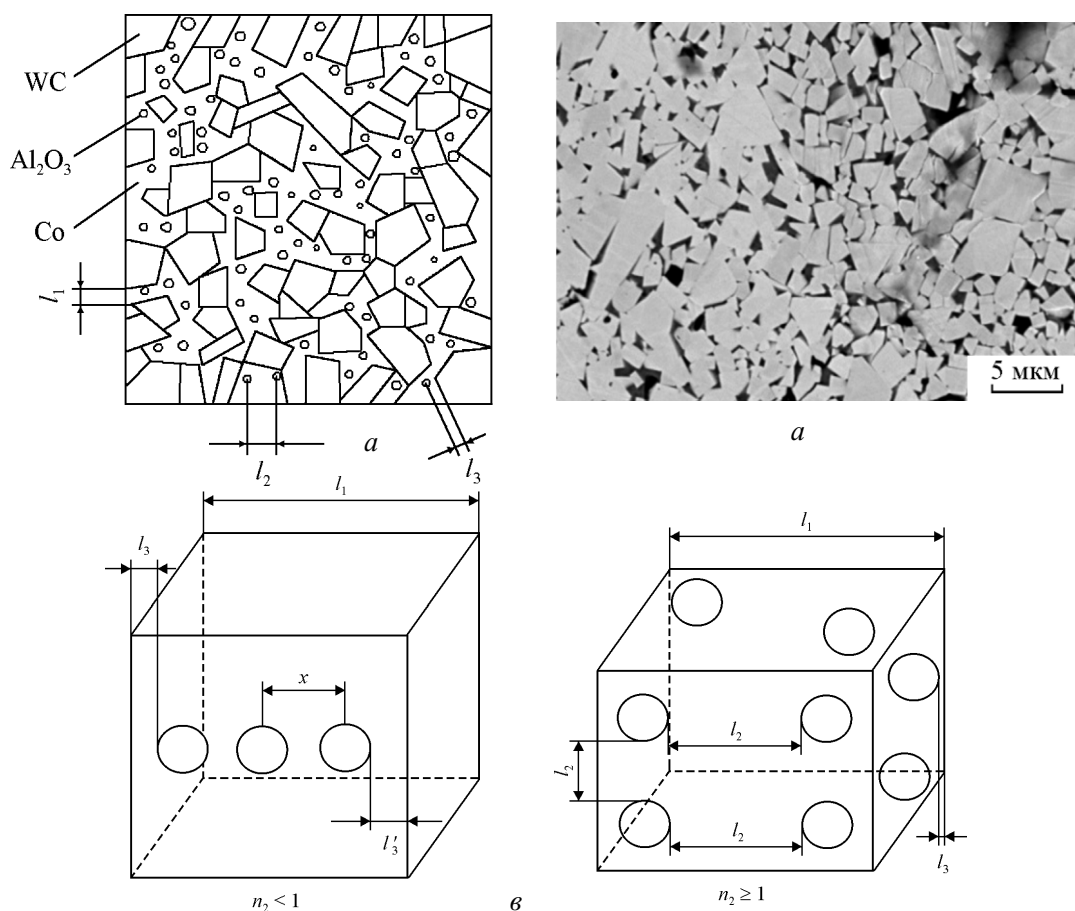


Рис. 1. Геометрическая модель твердого сплава, модифицированного наночастицами: а — схема микроструктуры; б — типичная микроструктура твердого сплава марки ВК8-наноAl₂O₃ (РЭМ); в — единичные объемы кобальтового связующего.

связующего наночастицы способствуют уменьшению ее эффективной толщины $\lambda_{эфф} = f(l_1, l_2, l_3, n_2)$, где l_1, l_2 и l_3 — расстояния обозначенные на рис. 2а, n_2 — количество частиц, что должно обеспечивать прирост прочности связующего и твердосплавных композитов в целом. Единичный объем кобальтовой связки (l_1^3) между карбидными зёрнами, модифицированный наночастицами, дисперсноупрочняется, то есть прочность такого материала связки выше, чем у базового материала кобальта.

Выбор эффективной толщины кобальтовой прослойки $\lambda_{эфф}$ проводили на основе вероятностного подхода и возможного распространения трещины через прослойки связующего шириной l_1, l_2, l_3 , размеры которых могут быть определены из выражений:

$$l_1^3 + 3\bar{d}_1 l_1^2 + 3\bar{d}_1^2 l_1 = \left(\frac{\beta_1}{k\beta_0} - 1 \right) \bar{d}_1^3;$$

$$l_2^3 + 3\bar{d}_2 l_1^2 + 3\bar{d}_2^2 l_2 = \left[\frac{\beta_2(1-k_1)}{\beta_4 k_2} - 1 \right] \bar{d}_2^3; \quad (3)$$

$$l_3 = \frac{l_1}{2} + \bar{x}_c - \frac{\bar{d}_2}{2} = \frac{3}{4}(l_1 - \bar{d}_2),$$

где \bar{d}_1 и \bar{d}_2 — средние размеры частиц WC и $Al_2O_{3ф}$ соответственно; β_1 и β_2 — коэффициенты формы зерен WC и $Al_2O_{3ф}$, соответственно; k_1 и k_2 — объемные доли частиц WC и Al_2O_3 , соответственно; x_c — эмпирический коэффициент.

При этом в качестве критерия применимости той или иной формулы при расчетах λ использовали концентрацию наночастиц в единичном объеме прослойки со стороны l_1 . В случае если количество частиц n_2 в единичном объеме прослойки l_1^3 меньше единицы, то эффективный размер прослойки определяется из выражений:

$$\lambda = l_1(1-n_2) + l_3 n_2, \quad (4)$$

$$n_2 = \frac{k_2 \beta_3 l_1^3}{\beta \bar{V}_2}, \quad (5)$$

где \bar{V}_2 — средний объем частиц $Al_2O_{3ф}$

В случае $n_2 > 1$, величина λ может принимать значения l_1 и l_2 с вероятностью p , пропорциональной концентрации наночастиц:

$$\lambda = \sum_{i=1}^n p_i l_i = p_1 l_1 + p_2 l_2 + l_3, \quad (6)$$

$$p_1 = \frac{n_0}{n_0 + n_2}, \quad (7)$$

$$p_2 = \frac{n_2}{n_0 + n_2}, \quad (8)$$

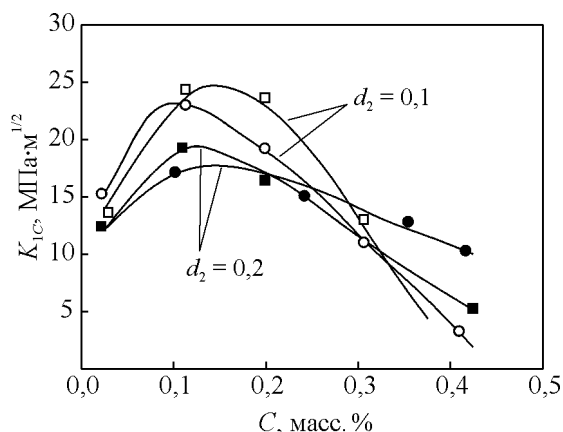


Рис. 2. Влияние размера наночастиц d_2 на трещиностойкость K_{1C} композита WC – Co – нано Al_2O_3 ; \circ, \bullet — расчет; \square, \blacksquare — эксперимент.

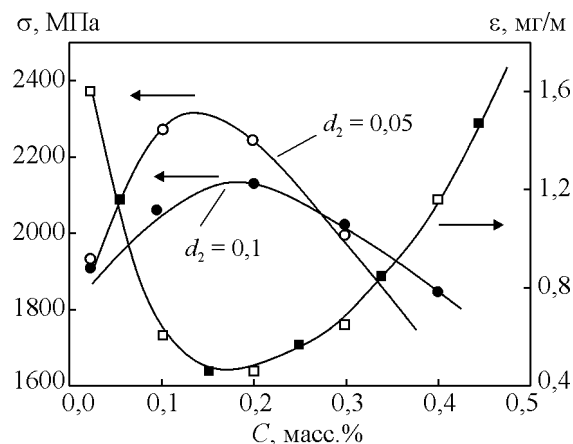


Рис. 3. Зависимость прочности на изгиб σ и относительного износа ϵ WC – Co – нано Al_2O_3 от концентрации C и среднего размера наночастиц d_2 .

где p_1 и p_2 — вероятность появления структурных параметров l_1 и l_2 , соответственно, n_0 — количество ячеек с объемом l_1^3 .

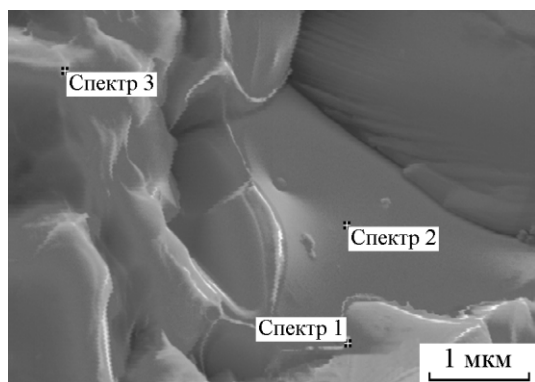
Вязкость разрушения (трещиностойкость) твердосплавного композита рассчитывали по формулам, предложенным в [7] и адаптированным к твердым сплавам, модифицированным наночастицами:

$$K_{1C} = \left\{ \frac{R(\lambda + d)\sigma'_B V_B E'}{C_1} \right\}^{1/2}, \quad (9)$$

где σ'_B — предел прочности связующей фазы,

$$\sigma'_B = 480 + \frac{1550}{\lambda'}, \text{ а } \lambda' = \lambda_{эфф}, \quad (10)$$

где R — эмпирический коэффициент, V_B — объемная доля связующей фазы, E' — приведенный модуль упругости, C_1 — эмпирический коэффициент “контактности”.



№ спектра	Химический состав, масс. %					
	C	Al	Ti	Co	Cu	W
1	11,72	26,28	5,92	34,18		21,90
2	15,15	46,27	7,52	4,24	7,80	19,02
3	5,83	10,16		2,54		1,7

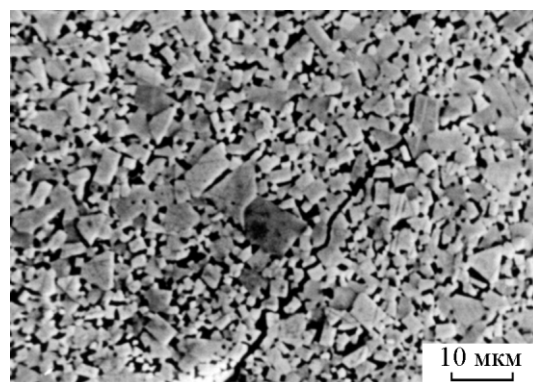
Рис. 4. Микроструктура типичного участка сплава VK8-нано Al_2O_3 с нанесенными маркерами точечных спектров характеристического рентгеновского излучения.

Результаты расчетов по предложенной модели показывают удовлетворительную сходимость расчетных данных с экспериментальными (рис. 2).

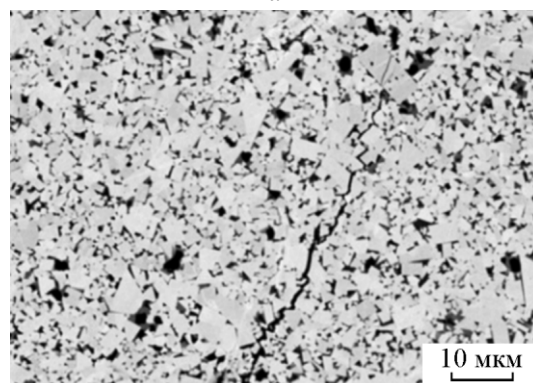
Экспериментальными методами было показано, что наночастицы керамики Al_2O_3 в количестве 0,05–0,25% по массе, не только дисперсно упрочняют кобальтовую прослойку и, как результат, повышают трещиностойкость по Палмквисту (до 50%), прочность на изгиб (до 25%), но и снижают абразивный износ ~1,5 раза (рис. 2, 3), адгезионное схватывание с обрабатываемым материалом при резании.

Существенным результатом, который был обнаружен при многократных исследованиях микроструктуры твердосплавных материалов, модифицированных наночастицами в условиях ЦЗЛ и УНТЦ Кировградского завода твердых сплавов, является снижение среднего размера карбидных зерен WC, TiC (~1,2–1,25 раз). Это, почти наверняка, можно объяснить торможением массопереноса через кобальтовую связку, и как следствие, затруднение рекристаллизации.

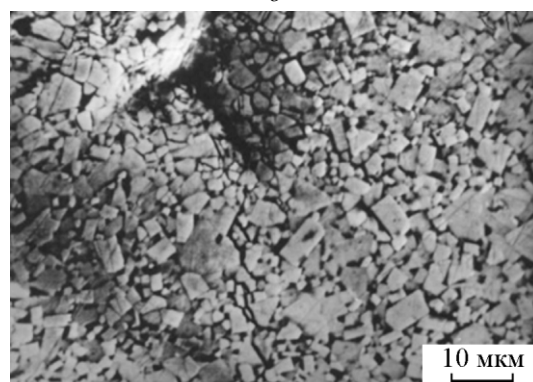
Положительное влияние добавок наночастиц на свойства стандартных твердых сплавов объясняется, на наш взгляд, изменением его структурных параметров. Нанопорошки, однородно распределенные в объеме связующего кобальта (рис. 4), приводят к ее дисперсному упрочнению и увеличивают способность сплава сопротивляться сдвиговым деформациям. Включения тугоплавких и твердых наночастиц в прослойках связующего (таблица на рис. 4) позволяют повысить стойкость сплавов к износу при повы-



a



б

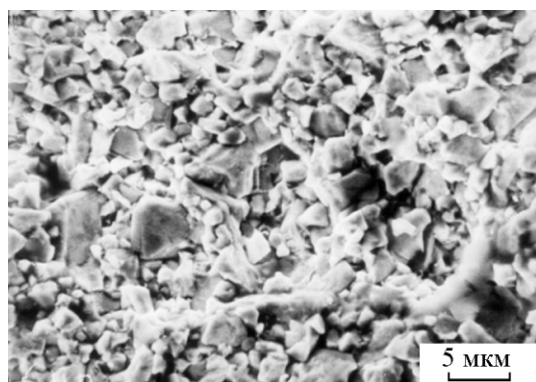


б

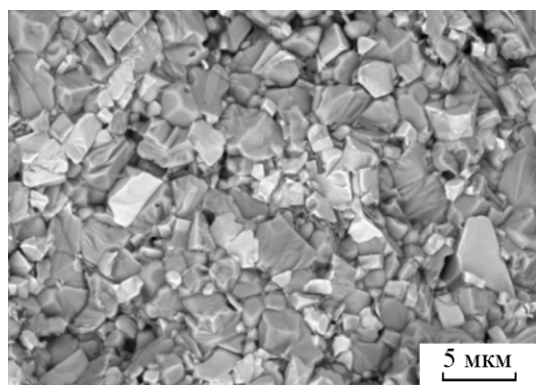
Рис. 5. Траектория распространения трещины от угла отпечатка пирамидки Виккерса в сплавах: *a*, *б* – WC – Co – Al_2O_3 ; *б* – WC – TiC – Co – Al_2O_3 .

шенных температурах, например при высокоскоростном резании, являются “барьерами” на пути распространения микротрещин.

Косвенно это подтверждают данные исследования микроструктуры (рис. 5, 6). На рис. 5*a*, *б* приведены изображения трещин Палмквиста, распространяющихся от угла отпечатка пирамидки Виккерса, которые свидетельствуют о том, что при введении в структуру модифицированного твердого сплава частиц Al_2O_3 не только уменьшается длина трещин (что говорит об увеличении вязкости материала), но



a



б

Рис. 6. Микроструктура поверхности разрушения твердого сплава на основе: *a* – WC – Co – Al₂O_{3f}; *б* – WC – TiC – Co – Al₂O_{3f}.

изменяется характер ее распространения. Траектория трещины может иметь “рваный”, ступенчатый вид (рис. 5*б*), вероятно вследствие релаксации напряжений, возникающих в ее фронте при взаимодействии с включениями Al₂O_{3f}. Следует отметить, что появление ступенчатой, дискретной трещины соответствует количеству добавок наночастиц от 0,25 до 0,3 масс. %.

Это объясняется и тем, что наночастицы могут собираться при спекании в конгломераты размером до 0,3 мкм. Зона напряженного состояния, предшествующая распространению магистральной трещины, встречая включения-конгломераты с развитой микропористостью, разгружается и требуется дополнительное приращение напряжений, прежде чем снова начнется рост и распространение трещины. В качестве примера действия аналогичных механизмов снятия напряжений можно привести керамику Al₂O₃ – ZrO_{2f}, где роль демпфера играют частицы ZrO_{2f}, образующие микротрещины в результате фазового перехода с изменением объема.

Дополнительными модельными экспериментами по спеканию образцов состава WC – Al₂O_{3f} (без кобальтового связующего) и при исследовании

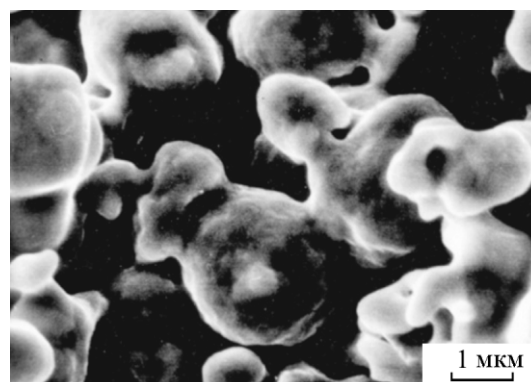


Рис. 7. Межчастичные контакты после спекания порошковой смеси (засыпка) WC – Al₂O_{3f} (кобальт в смесь не вводился).

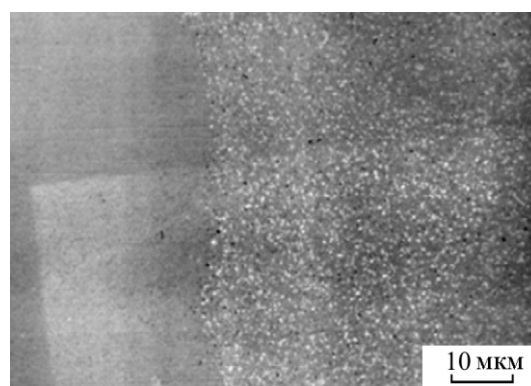


Рис. 8. Двухслойный образец: слева стандартный твердый сплав, справа – с nano Al₂O_{3f} (1 масс. %).

микроструктуры было обнаружено образование межчастичных, межфазовых контактов WC – Al₂O₃, припекание частиц друг к другу с формированием контактного перешейка, причем связующей является оксидная фаза (рис. 7).

Образование оксидных перемычек может вносить дополнительный вклад в сопротивление материала разрушению. Экстремальный характер изменения прочности и трещиностойкости твердосплавных композитов (рис. 2, 3) объясняется тем, что при концентрациях свыше 0,3 масс. % резко увеличивается контактность наночастиц, их агломерирование до микронных размеров и, как результат, “охрупчивание” композита в целом. Расчеты по теоретической модели для WC – Co – Al₂O_{3f} (при содержании C₂ ~ 0,3 %) дают значение числа частиц Al₂O₃, приходящихся на одно зерно WC ~ 30 частиц, то есть существует критическая пороговая концентрация частиц Al₂O_{3f}:

$$C_{\text{кр}} = \sum_{i=1}^n \frac{V_u}{V_l} = \frac{n_1 \frac{\pi}{6} \bar{d}_2^3}{l_1^3}, \quad (11)$$

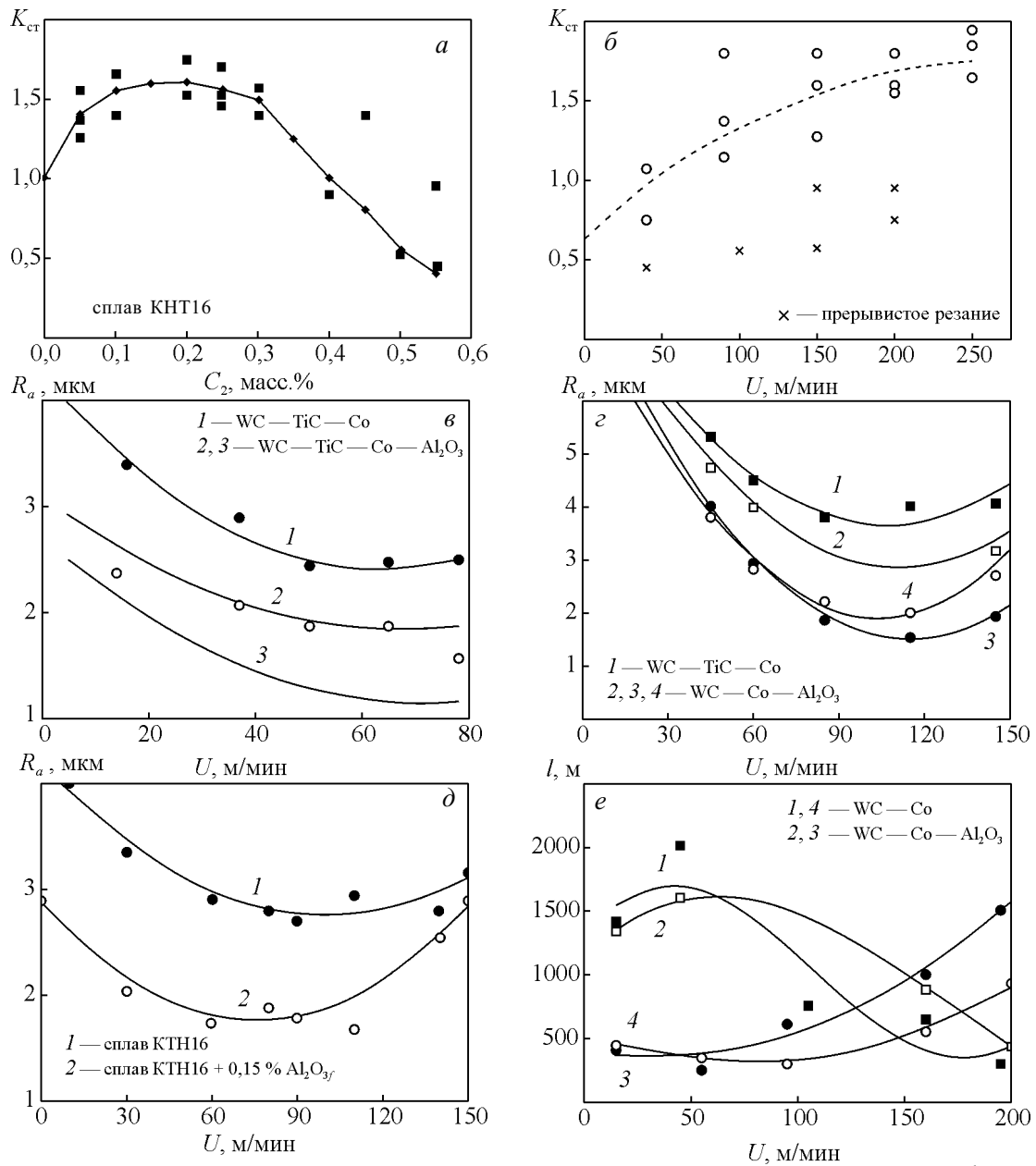


Рис. 9. Зависимость эксплуатационных свойств твердосплавных композитов от состава. C_2 — концентрация Al_2O_3 .

где $\sum_{i=1}^n V_i$ — суммарный объем сверхтонких частиц в единичном “кубике” связующего l_1 , \bar{V}_{l_1} — средний объем единичного “кубика” связки.

Дальнейшее увеличение добавок наночастиц в составе сплава нежелательно, поскольку эффект конгломерирования отдельных частиц начинает сопровождаться слиянием их в агрегаты размером до 1–2 мкм, которые при нагреве дают усадку по механизму зонального обособления. Силы поверхностного натяжения по границе контакта Al_2O_3 –Co приводят к образованию из агрегатов полых сфер

микронного размера, что увеличивает общую микропористость и снижает прочность материала. Формирование такой микроструктуры соответствует добавкам оксида алюминия 0,5–1 масс. % (рис. 8).

Эксплуатационные испытания твердосплавного режущего и прессового (волочение, прессование) инструмента свидетельствуют о повышении коэффициента относительной стойкости $K_{ст}$ модифицированных твердых сплавов по сравнению со стандартными базовыми составами в 1,3–1,8 раза, особенно в условиях повышенных скоростей и температур в зоне резания (рис. 9а, б, е). Коэффициент

стойкости для модифицированных твердых сплавов в сравнении со стандартными составил: ВК8 — 1,3–1,8; Т15К6 — 1,8–2,5; КНТ16 — 2,0–6,0. При обработке резанием обеспечивается снижение величины шероховатости, по видимому, за счет уменьшения адгезионного взаимодействия инструментального и обрабатываемого материалов (рис. 9в–д).

Результаты испытаний волок при волочении труб из Ст20 в производственных условиях Первоуральского новотрубного завода и прессования алюминиевых профилей Красноярского металлургического завода (оправок, свертышей, вставок матриц) показали увеличение стойкости инструмента в 1,45–1,6 раза по сравнению со стандартными.

Бимодальная керамика, модифицированная наночастицами Al_2O_{3f} , ZrO_{2f}

Расчетными и экспериментальными методами была показана возможность получения керамики из бимодальных смесей на основе порошков Al_2O_{3m} модифицированных наночастицами Al_2O_{3f} и ZrO_{2f} . В качестве крупной фракции (V_m) использовали порошок оксида алюминия P172SB фирмы Aluminium Peshiney (Франция) $d_{0,5} = 0,52$ мкм, “Оксидал – ГМ” (Россия) $d_{cp} = 3$ мкм. Характеристика порошков-модификаторов оксида алюминия и оксида циркония (ZrO_{2f}), частично стабилизированного оксидом иттрия $6\%(Y_2O_3)$, приведена в табл. 1.

Предложена модель и методика расчета плотности керамических материалов из бимодальных смесей $Al_2O_{3m} - Al_2O_{3f} - (ZrO_{2f})$, основанная на учете соотношений размеров матричных и наночастиц и их объемного содержания.

Задача оптимизации состава может быть лишь весьма приближенно решена методами расчета плотности упаковки, исходя из размеров частиц компонентов — реальная структура зачастую кардинально отличается от модельной. Кроме того, моделирование структуры и свойств бимодальных и полидисперсных керамик требует учета как геометрических, так и энергетических факторов, определяющих направленность и интенсивность протекания процессов массопереноса при спекании. Наиболее благоприятной, с точки зрения механизмов активированного спекания, является реализация структуры материала, в которой каждая частица матричного материала Al_2O_{3m} будет окружена монослоем наночастиц.

Условие формирования активирующего спекание монослоя из наночастиц на поверхности матричного материала и получение плотной керамики требует соблюдения следующих соотношений:

$$\beta_0 \sum_{i=1}^{N_m} (d_m + d_f)^3 = N_m v_m + N_m v_p - N_f v_f, \quad (12)$$

$$v_p = 4\pi \frac{(R_m + h)^3 - R_m^3}{3R_m^3}, \quad (13)$$

где β_0 — коэффициент, определяющий форму структуры; h — толщина прослойки сформированной из монослоя наночастиц с размером d_f ; d_m — средний размер частиц WC, N_m — число частиц WC в объеме, v_m — средний объем частиц WC, v_f — средний объем частиц Al_2O_3

Решая совместно эту систему уравнений (12), (13), а также используя равенство

$$\bar{d}_f^3 + 3\bar{d}_m \bar{d}_f^2 + 3\bar{d}_m^2 \bar{d}_f = \left(\frac{\beta_m}{k_m \beta_0} - 1 \right) \bar{d}_m^3, \quad (14)$$

можно определить оптимальные объемные области добавок модифицирующих наночастиц при различных соотношениях средних размеров частиц d_m/d_f .

Эмпирические данные, полученные при изучении процессов гомогенизации бимодальных композиций $Al_2O_{3m} - Al_2O_{3f}$ и $Al_2O_{3m} - ZrO_{2f}$ (дилатометрией и РЭМ) позволили использовать предложенную геометрическую модель для оценки кинетики спекания. При этом разница энергий двух свободных поверхностей у частиц d_m и d_f учтена с помощью эмпирических коэффициентов.

Формирование первого типа (рис. 10а) наблюдается в случае преобладания наноразмерной фракции $0,4 < V_f < 1$, в этом случае крупные частицы Al_2O_{3m} “рассеяны” в объеме из тонких частиц Al_2O_{3f} . Процесс консолидации заканчивается протеканием интенсивной рекристаллизации и зонального обособления, разрывом связей между агрегатами, сформированными из Al_2O_{3f} (размеры которых на конечной стадии могут достигать 30–50 мкм). Второй тип (рис. 10б) соответствует диапазону $0 < V_f < 0,20$, при этом частицы Al_2O_{3f} заполняют промежутки между частицами Al_2O_{3m} . Однако на конечной стадии сказывается “дефицит” материала из наночастиц, сохраняется внутренняя микропористость. Тип структуры, имеющий максимальную плотность, исходя из расчетных значений, полученных в теоретической части, может быть реализован при объемном содержании V_f в составе смеси около 30 масс. % (рис. 10в).

С целью определения оптимальных режимов спекания для получения необходимых физико-механических свойств керамики из бимодальных смесей, были проанализированы кинетические

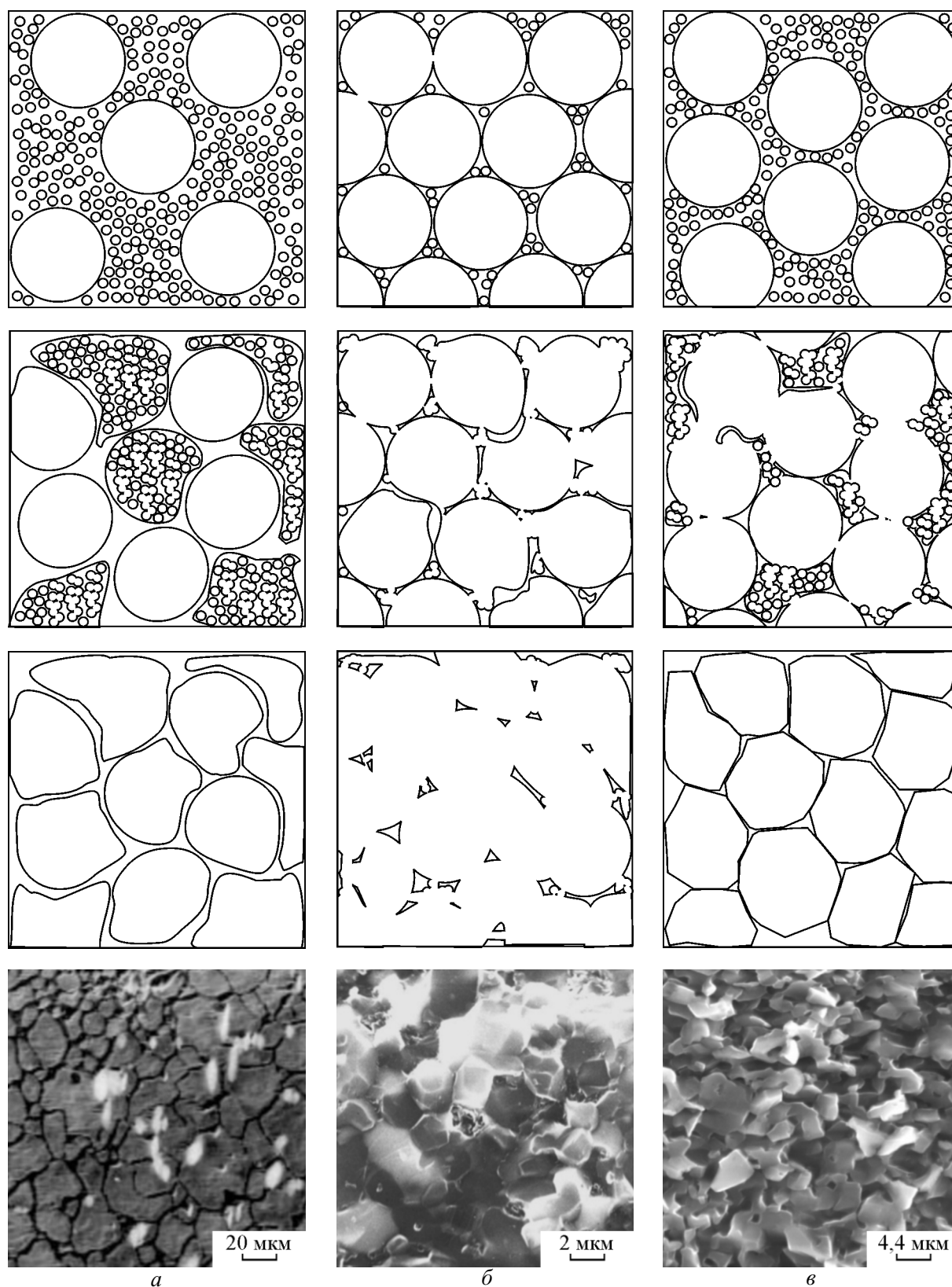


Рис. 10. Схемы изменения структуры керамик $Al_2O_{3m} - Al_2O_{3f}$ с объемным содержанием нанопорошков: $a - 0,6 < V_f < 1$; $b - 0 < V_f < 0,20$; $v - V_f = 0,25 - 0,30$.

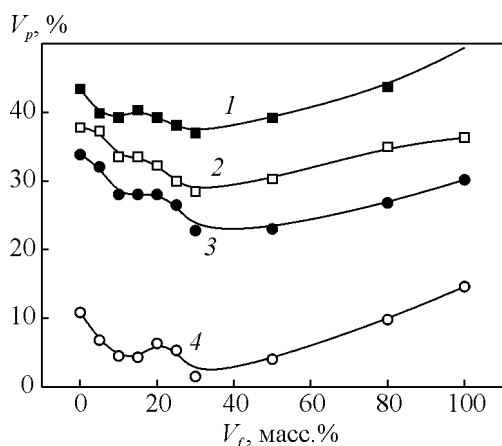


Рис. 11. Объем пор (пористость) образцов на различных стадиях спекания: 1 – прессовок; 2 – при 1200°C; 3 – при 1400 °C; 4 – при 1500 °C.

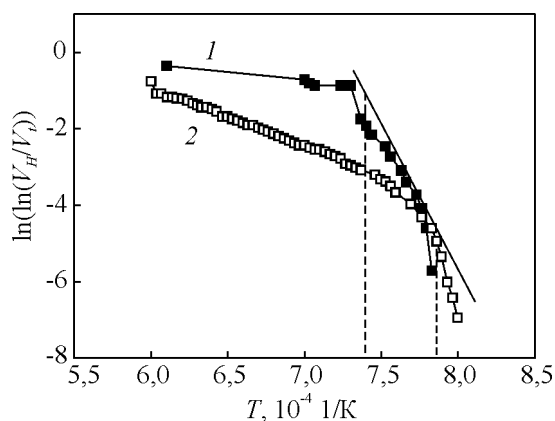


Рис. 12. Изменение плотности керамик: 1 – $\text{Al}_2\text{O}_{3m} - 25$ масс. % Al_2O_{3f} ; 2 – $\text{Al}_2\text{O}_{3m} - 30$ % масс. Al_2O_{3f} .

кривые усадки для всех исследуемых составов. В качестве основных контролируемых параметров использовали значения плотности и микротвердости (рис. 11 – 13) и микроструктура материала. В результате проведенных исследований с использованием различных методов: дилатометрии, измерения плотности и пористости (рис. 11, 12) и рентгенофазового анализа, были получены данные по характерным температурным диапазонам, хорошо согласующиеся между собой. Оценка величин кажущейся энергии активации Q для каждого из механизмов была проведена по методике, приведенной в [8], которая характеризует спекание как процесс миграции дефектов (пор).

Характерные графики изменения энергии активации с учетом наклона полиметрических кривых представлены на рис. 12.

Оценка величин кажущейся энергии активации и другие экспериментальные данные позволяют

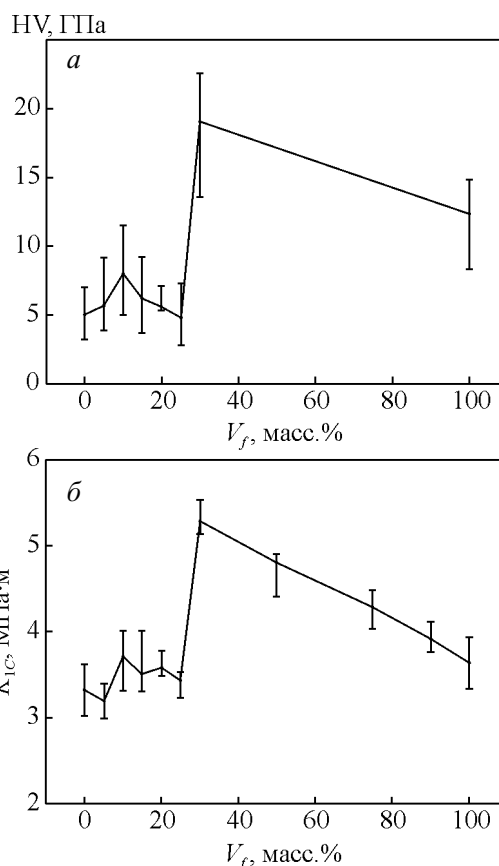


Рис. 13. Зависимость твердости (а) и трещиностойкости (б) керамики $\text{Al}_2\text{O}_{3m} - \text{Al}_2\text{O}_{3f}$ от состава.

предположить протекание следующих механизмов спекания: при температуре t_1 активируется поверхность частиц (за счет фазового превращения псевдоаморфной α -фазы в кристаллическую) и вплоть до температур, характерных для следующего фазового перехода $T_{\delta-\alpha} = 1040^\circ\text{C}$ (на кинетической кривой $t_2 \approx 1050^\circ\text{C}$), реализуется механизм зернограничного проскальзывания, частицы активно перемещаются и частично заполняют поровое пространство. По данным других исследователей для керамических материалов на основе крупнокристаллических порошков, такой механизм реализуется при температурах, близких к плавлению. Применение добавок нанопорошков обеспечивает протекание этих процессов при более низких температурах, что связано с особым состоянием поверхностных слоев частиц и массопереноса по границам зерен.

Можно предположить, что проявление различий в механизмах массопереноса на разных стадиях спекания у микро- и нанопорошков требует применения нелинейного, ступенчатого (поэтапного) нагрева, обеспечивающего полноту протекания процессов массопереноса в характерных интервалах температур.

Это температуры, соответствующие, предположительно, механизму зернограничного проскальзывания наночастиц ($T = 980 - 1000$ °C), доуплотнения за счет фазового перехода ($T = 1160 - 1190$ °C) $\delta + \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ модификации в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \sim 1380$ °C (рис. 12).

Выдержка в области этих “реперных” температур позволяет завершить процессы гомогенизации, протекающие по различным механизмам массопереноса. Спекание по линейному режиму не обеспечивает требуемых физико-механических характеристик, поскольку в этом случае процессы действуют одновременно, что приводит к разрыву связей между частицами разных размерных фракций и неустраняемой, впоследствии, локальной неоднородности и дефектности структуры (рис. 10а, б).

Результаты сравнительного изучения основных физико-механических свойств керамик из смесей с бимодальным распределением частиц по размерам приведены в табл. 2.

Используя режим ступенчатого нагрева, можно получить требуемый уровень плотности (около 0,95 – 0,97 от теоретической) при сохранении однородной мелкозернистой структуры (средний размер зерна 2 – 4 мкм), причем, конечная температура спекания составляет 1500 °C.

Таблица 2

Физико-механические свойства керамики на основе $\text{Al}_2\text{O}_{3m} - \text{Al}_2\text{O}_{3f}$

Свойства	Линейный нагрев	Ступенчатое спекание
Размер зерна, d , мкм	5 – 7	2 – 4
Плотность, ρ , г/см ³	3,89 – 3,91	3,89 – 3,91
Твердость по Виккерсу, НV, ГПа	13,0 – 13,55	19 – 19,34
Трещиностойкость, K_{1C} , МПа·м ^{1/2}	4 – 4,22	5,1 – 5,3

Известным методом повышения прочности и трещиностойкости керамик композитов является армирование матричного материала Al_2O_3 наноразмерными включениями (например, частично стабилизированного ZrO_2 за счет известных механизмов упрочнения, обусловленных переходом из тетрагональной в моноклинную структуру). В то же время преимущества наночастиц не являются гарантией получения спеченных порошковых материалов требуемого качества. Формирование и сохранение однородной мелкозернистой структуры материалов, полученных из нанопорошков, затруднено из-за локальной неоднородности структуры и свойств.

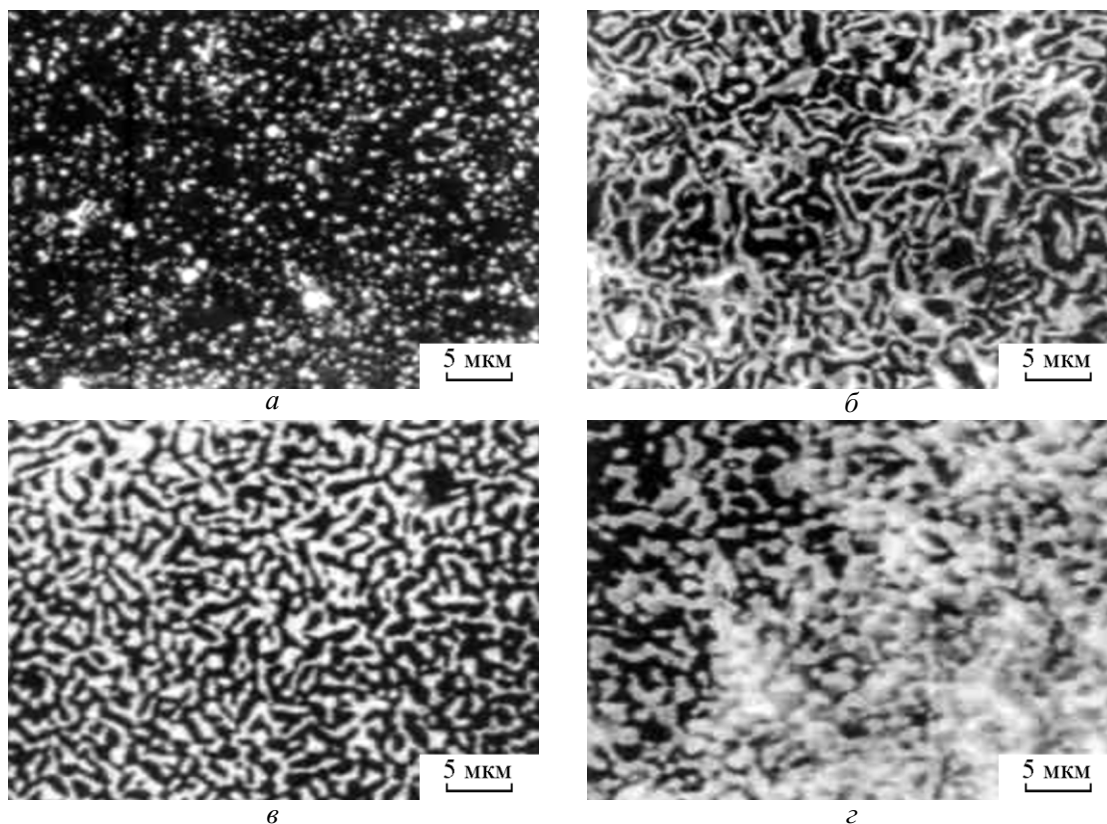


Рис. 13. Формирование микроструктуры керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20$ масс. % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2)$ при спекании: а – 1500 °C; б – 1550 °C; в – 1600 °C; г – 1650 °C.

Физико-механические свойства исследованных керамик

Состав керамики	Содержание наночастиц, масс. %	Относительная плотность, %	Твердость, HV , ГПа	Трещиностойкость, K_{1C} , МПа·м ^{1/2}
$Al_2O_{3m} - Al_2O_{3f}$	20	96,2	15,1	3,6
	30	96,7	18,2	5,3
	50	85,4	14,1	3,6
$Al_2O_{3m} - ZrO_{2f}$	10	95,1	12,5	4,3

Формирование структуры керамики $Al_2O_3 - ZrO_2$ идет в несколько этапов и сопровождается изменениями, характерными и для однофазных керамик $Al_2O_{3m} - Al_2O_{3f}$. Начальный период интенсивного уплотнения соответствует температурам 1300–1550°C и происходит по механизму коагуляционной усадки с образованием поликристаллических агрегатов матричного Al_2O_{3m} (рис. 14б).

Исследование кинетики уплотнения и формирования структуры свидетельствует, что влияние концентрации добавок наноразмерной фракции ZrO_{2f} в состав смеси имеет характер, схожий с поведением наночастиц Al_2O_{3f} в составе смеси на основе микропорошков Al_2O_{3m} . Кроме того частицы ZrO_{2f} обеспечивают торможение процессов рекристаллизации Al_2O_{3m} (рис. 14в, з).

Свойства керамики $Al_2O_3 - ZrO_2(Y_2O_3)$ в зависимости от состава изменяются в диапазонах: модуль Юнга — 350–390 ГПа; трещиностойкость — 4–8 МПа·м^{1/2}; прочность на изгиб — 300–600 МПа; твердость $HV=1600-2000$ МПа.

Исследованные керамические композиты, полученные по оптимальным температурно-временным режимам, имеют конечные средние размеры зерен матричной фазы в пределах 2–4 мкм, относительную плотность 0,95 от теоретической. Физико-механические свойства и изображения микроструктуры керамик приведены в табл. 3 и рис. 15.

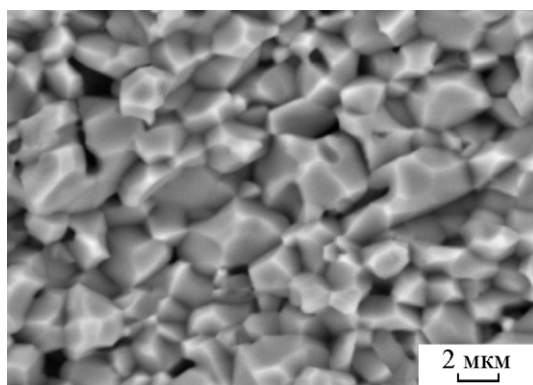
Выявленные аналогии в процессах структурообразования керамики $Al_2O_{3m} - Al_2O_{3f}$ и $Al_2O_{3m} - ZrO_2$ позволяют утверждать, что обе бимодальные системы являются гетерогенными не только по размеру частиц исходных порошков в составе смеси, но и по величине их энергетического вклада.

Выводы

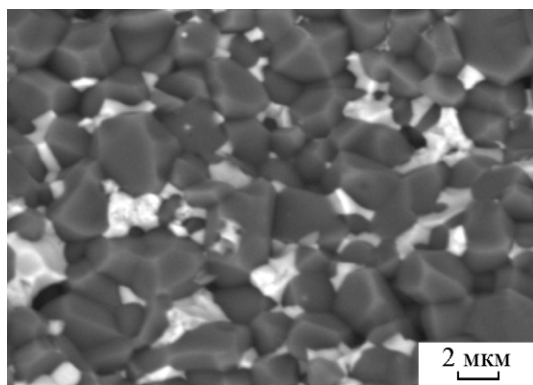
1. Обоснована и экспериментально подтверждена возможность повышения физико-механических свойств твердосплавных и керамических материалов и изделий за счет введения в их структуру наночастиц. Определены оптимальные области добавок, установлены закономерности формирования структуры, обеспечивающие увеличение трещиностойкости, прочности, износостойкости модифицированных композиционных материалов и изделий на их основе.

2. Разработанные применительно к модифицированным твердым сплавам геометрические модели, методики расчета прочности в зависимости от размеров, концентрации и объемных долей всех составляющих $WC - Co - Al_2O_3(ZrO_2)$, были использованы для оценки эффективности “внедрения” наночастиц в структуру кобальтовой связки и прогнозирования конечных свойства материала на стадии “конструирования”.

3. Экспериментальными методами было показано, что наночастицы керамики Al_2O_3 или ZrO_2 в количестве 0,05–0,2 масс.%, не только дисперсно упрочняют кобальтовую прослойку и, как результат, повышают трещиностойкость по Палмквисту до 50%,



а



б

Рис. 15. Микроструктура керамики: а — $Al_2O_{3m} - Al_2O_{3f}$; б — $Al_2O_{3m} - ZrO_{2f}$.

прочность на изгиб до 25%, прочностные характеристики твердого сплава в целом, но и стойкость к температурным воздействиям, снижают адгезионное схватывание с обрабатываемым материалом, стабильно уменьшают абразивный износ (~1,5 раза) и средний размер карбидных зерен основной фазы WC, TiC (~1,2 – 1,25 раз).

4. Разработанные составы и технология изготовления модифицированных твердых сплавов адаптированы к производственным условиям и используются для изготовления опытно-промышленных партий инструмента различного назначения. Эксплуатационные испытания подтвердили их повышенную стойкость (по сравнению со стандартными базовыми составами в 1,3 – 1,8 раза) и экономическую эффективность.

5. Численными и экспериментальными методами исследованы корреляционные связи между соотношением объемных долей и размеров частиц в бимодальных керамических смесях $Al_2O_{3m} - Al_2O_{3f}$; $Al_2O_{3m} - ZrO_{2f}$ с плотностью и физико-механическими свойствами конечных материалов, что позволило обосновать необходимость применения спекания в режиме поэтапного ступенчатого нагрева (соответствующего смене механизмов массопереноса при спекании) для предотвращения зонального обособления, рекристаллизации, сохранения плотной мелкозернистой структуры и обеспечения требуемого качества материала.

6. Экспериментально было показано, что механизмы и кинетика процессов консолидации порошковых материалов с использованием наночастиц зависят не только от их размеров, но также от их энергетического потенциала, проявляющегося в процессе формирования структуры и свойств.

7. Сохранение наноразмерного состояния не является главным аргументом в пользу применения наночастиц. Определяющий и наиболее значимый

фактор — использование их преимущественных отличительных свойств для изменения интенсивности и характера процессов формирования структуры, механизмов разрушения и обеспечения качественных изменений (повышения) характеристик модифицированного материала без существенного увеличения затрат.

Литература

1. Андриевский Р.А. Состояние разработок и перспективы в области порошковых наноструктурных материалов. Материалы II межрегион. конф. с международным участием. 20 – 24 мая 1999 г. Красноярск: КГТУ, КНЦ СО РАН, 1999, с. 190 – 196.
2. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001, 232 с.
3. Ремпель А.А., Курлов А.С., Цветков Ю.В. и др. Нанопорошки карбида вольфрама для твердых сплавов WC-Co. IV Всероссийская конференция по наноматериалам. 20 – 24 мая 1999 г. Сборник материалов. М.: ИМЕТ РАН, 2011, с. 71 – 73.
4. Ch'ng H.N., Jingzhe Pan. Sintering of particles of different size. Acta Material, 2007, v. 55, p. 813 – 824.
5. Белошапка А.Г., Букаемский А.А., Кузьмин И.Г., Ставер А.М. Ударно-волновой синтез ультрадисперсных порошков оксида алюминия. Физика горения и взрыва, 1993, т. 29, № 6, с. 111 – 112.
6. Гогоци Г.А., Галенко В.И., Завада В.П., Озерский Б.А. и др. К вопросу об оценке трещиностойкости керамики из Si_3N_4 и ZrO_2 . Огнеупоры и технич. керамика, 1996, № 1, с. 21 – 26.
7. Godse R., Gurland J. Applicability of the critical strength criterion to WC – Co. J. Of Mater. Science and Engineering A, 1988, v. 106, p. 331 – 336.
8. Галахов А.В., Вязов И.В., Шевченко В.Я. Компактирование и спекание агломерированных ультрадисперсных порошков ZrO_2 . Огнеупоры, 1989, № 9, с. 12 – 16.

Статья поступила в редакцию 31.05.2011 г.

Гордеев Юрий Иванович — Сибирский федеральный университет, Политехнический институт (г. Красноярск), кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией. Специалист в области композиционных материалов. E-mail: tms-mtf@rambler.ru.

Абкарян Артур Карлосович — Сибирский федеральный университет, Политехнический институт (г. Красноярск), кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник. Специалист в области композиционных материалов и порошковой металлургии. E-mail: abkaryan_artur@mail.ru.

Зеер Галина Михайловна — Сибирский федеральный университет, Политехнический институт (г. Красноярск), кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник. Специалист в области композиционных материалов и порошковой металлургии.