

Э.С. ГЕВОРКЯН, докт. техн. наук, проф., УкрГАЗТ, г. Харьков
О.М. МЕЛЬНИК, аспирант, УкрГАЗТ, г. Харьков

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ Al_2O_3 -WC ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Розглянуті процесі гарячого пресування керамічних порошків. Визначені оптимальні параметри спікання нанопорошків. Було виявлено, що для отримання щільних керамічних матеріалів треба контролювати швидкість піднімання температури.

Ceramic nanopowders hot pressing process investigated . Was find some ceramic nanopowders hot pressing sintering optimal parameters. For getting tick ceramic materials need to control temperature speed increasing.

В настоящее время существуют различные эффективные методы консолидации нанопорошков, которые позволяют получить материалы с наноразмерной структурой. Эти методы, такие как горячее изостатическое прессование (HIP), спекание высокочастотным индукционным нагревом (HFJHS), быстрого компактирования (ROC), спекание в пульсирующей плазме (PPS), сверхвысокого скоростного горячего прессования (UPRC) достаточно хорошо и полно описаны в работах [1 – 5]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки для спекания моно и полидисперсных электропроводящих и электроизоляционных нанопорошков (табл. 1). Так широко применяемый в настоящее время SPS (Spark Plasma Sintering) метод позволяет получить наноструктурные материалы из тугоплавких соединений, как например, Al_2O_3 , SiC, B_4C , $MoSi_2$ [6].

В разработанном нами методе консолидации нанопорошков тугоплавких соединений при горячем прессовании используются переменные токи 1500 – 2000 А при напряжении 5 – 10 В (рис. 1) [7].

При помощи данной установки был получен материал из нанопорошков монокристалла вольфрама, который нашел применение в качестве инструментального [8]. Однако немалый интерес представляет исследование и другого наиболее часто используемого инструментального материала как оксид алюминия. В основе подавляющей части инструментальных керамических материалов, которые используются в настоящее время используется именно ок-

сид алюминия, который обладает высокой твердостью, химической устойчивостью при высоких температурах.

Таблица 1

Сравнительные характеристики некоторых методов консолидации нанопорошков

Процесс	Температура спекания, °С	Приблизительный размер изделия, м	Давление прессования, МПа	Сложные детали	Капитальные затраты
Электроконсолидация	2500	0,20	70	да	низкие
Горячее изостатическое прессование	2000	1,25	300	да	очень высокие
Ceracop	1500	0,40	400	трудно	средние
Rapid Omnidirectional Compaction	1500	0,40	900	трудно	высокие

Как правило в качестве второго компонента для инструментальных керамических композиционных материалов используется карбид титана, который повышает прочность и трещиностойкость материала. Хотя монокарбид вольфрама имеет более высокую твердость и применяется как основной материал для металлокерамических режущих материалов, так называемых твердых сплавов, он практически не применяется в качестве второго компонента в керамических инструментальных композитах, разработанных ранее.

На наш взгляд ограниченное применение монокарида вольфрама объясняется некоторой сложностью получения вольфрамового сырья, а также возможностью образования соединения W_2C , который снижает прочность материала. Однако следует предположить, что использование нанопоршковых соединений может дать совершенно другой эффект. Но в этом случае возникает другая проблема, это возможность равномерного смешивания нанопорошков. С этой целью нами была разработана специальная вакуумная камера, куда под давлением 5 – 20 атм, подавался инертный газ аргон, благодаря этому происходило равномерное смешивание. Известно, что кислород отрицательно влияет на свойства монокарида вольфрама. Эксперименты мы начали путем смешивания равного по массе монокарида вольфрама и оксида алюминия. В объемном отношении количество оксида алюминия почти в четыре раза больше, чем монокарида и составляет 75 %.

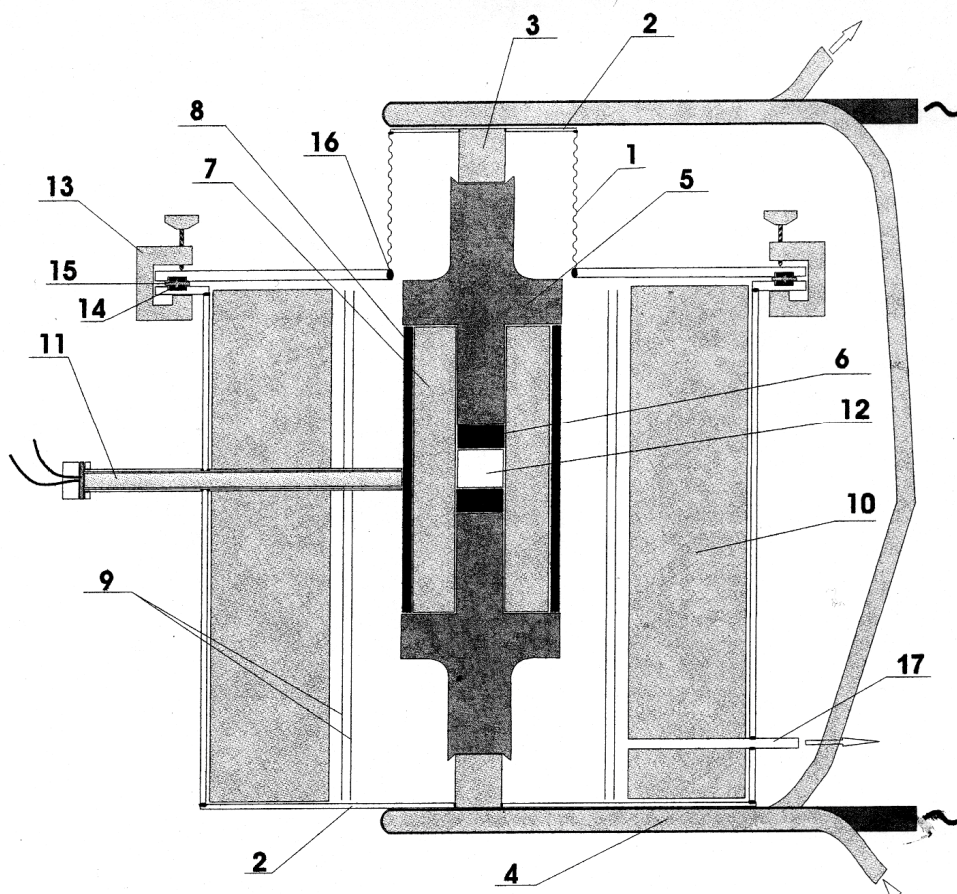


Рис. 1. Схема установки горячего прессования с использованием переменного тока с частотой 50 Гц:

- 1 – сильфон Х18Н10, 2 – фланцы Х18Н10Т, 3 – медные тоководы,
- 4 – водоохлаждаемые тоководы, 5 – пуансоны из графита МПГ-7,
- 6 – прокладка из графитового листа, 7 – разборная пресс-форма МПГ-7,
- 8 – втулка из УУКМ, 9 – экраны из молибденовой жести, 10 – теплоизоляция,
- 11 – термопара ВР-5/20, 12 – образец, 13 – зажимы из диэлектрика,
- 14 – резиновая прокладка, 15 – прокладка из диэлектрика,
- 16 – вакуумная сварка стыков, 17 – вакуумный ввод

Для изготовления пластин использовались импортные порошки монокарбида вольфрама производства Wolfram (Австрия), полученные плазмохимическим методом и нанопорошки оксида алюминия 60 – 80 нм производства компании Infarmat (США) (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав нанопорошка α - Al_2O_3 (Infarmat, США)

Элемент	Fe	Si	Mg	Cu	Na
Содержание, мас. %	0,009	0,15	0,001	<0,001	0,008

Известно, что конструкция прессов для горячего прессования определяется способом нагрева и приложения давления, температурами прессования, необходимостью использования защитной газовой среды или вакуума и рядом других факторов.

Важнейшим фактором является правильный подбор режимов горячего прессования, это температура спекания, приложенное давление, время и скорость подъема температуры.

Все эти факторы существенно влияют на окончательные свойства материала.

Многочисленные эксперименты позволили подобрать оптимальные режимы горячего прессования (рис. 2).

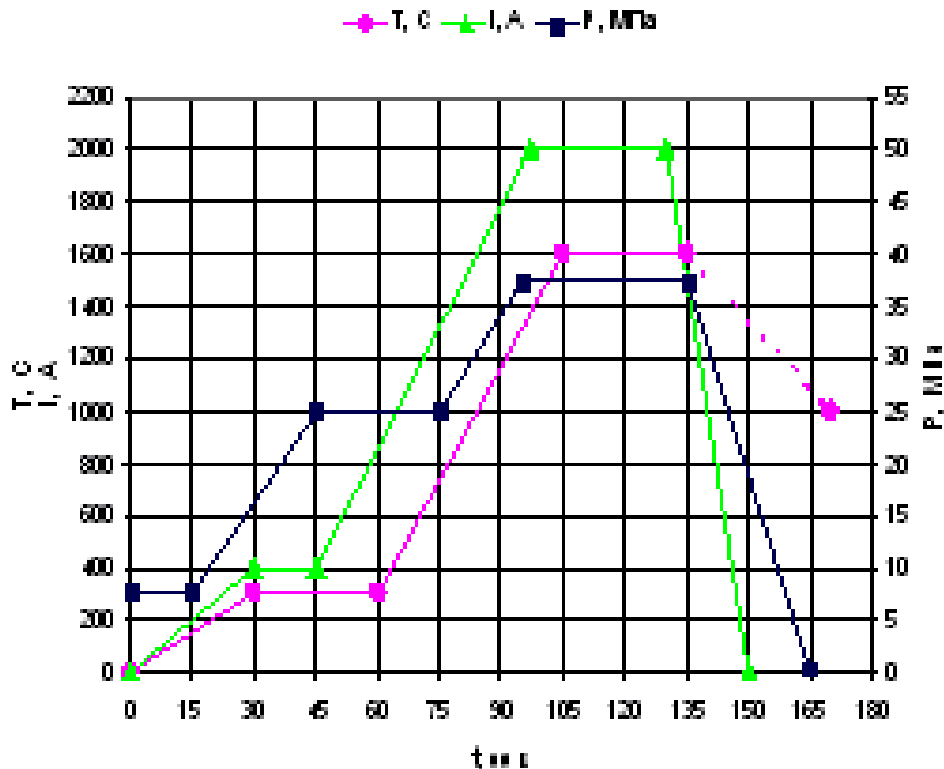


Рис. 2. Режимы горячего прессования смеси Al_2O_3 -WC

Проведенные исследования позволили получить материалы с новым уровнем физико-механических свойств.

При этом снизить температуру спекания и время выдержки, что позволяет интенсифицировать процесс получения материалов за счет скорости подъема температуры, самой температуры спекания и времени выдержки.

При этом подавляется рост зерна, что в конечном итоге благоприятно сказывается на физико-механических характеристиках полученных материала-

лов из керамических нанопорошков.

Нанопорошки керамических составов (часто весьма сложных) обладают метастабильностью структурно-фазового состояния, развитой удельной поверхностью и вследствие этого высокой поверхностной активностью, склонностью к агломерированию.

Метод компактирования нанопорошков прямым пропусканием электрического тока обеспечивает равномерное распределение плотности в прессовках сложной формы без применения каких-либо пластификаторов, являющихся потенциальными источниками примесей и дополнительной пористости в спекаемых изделиях.

В прессовках минимизируются внутренние напряжения и макродефекты (расслоения, трещины и т. п.), тем самым исключаются зародыши возникновения таких макродефектов и при спекании прессовок нанокompозитов.

Экономическая эффективность результатов исследований заключается в повышении качества и эксплуатационных характеристик изделий (пластичности и твёрдости совместно с прочностью, износостойкости, равномерности плотности, электрофизических свойств и т.п.) вследствие формирования наноструктуры в спечённой керамике, исключения пластификаторов в технологии; в повышении экономичности технологического процесса за счёт применения серийного оборудования, сокращения числа операций, энерго- и трудоёмкости процесса.

Применение метода получения изделий из нанодисперсных порошков с размером зерна 60 – 80 нм прямым пропусканием тока позволяет получить высокоплотные материалы, как из проводящих электрический ток порошков, так и непроводящих (рис. 3).

Спекание проводили в графитовых формах при температуре 1600 °С и давлении 45 МПа. Весь процесс нагрева занимает 8 – 10 мин., т. е. скорость подъема температуры составляла 150 – 200 °С/мин.

Твердость полученных образцов составила HRA 92...95, трещиностойкость $K_{Ic} = 8 - 10 \text{ МПа м}^{1/2}$, что говорит о том, что данный материал не уступает наиболее популярной инструментальной керамике ВOK71 (71 % Al_2O_3 ; 21 % TiC ; 9 % ZrO_2), который получается индукционным способом горячего прессования.

Из рис. 4 видно, что наибольшей трещиностойкостью обладает материал, содержащий Al_2O_3 в смеси 50 мас. %.

Пористость этой смеси уже при 1100 °С уже близка к нулю.

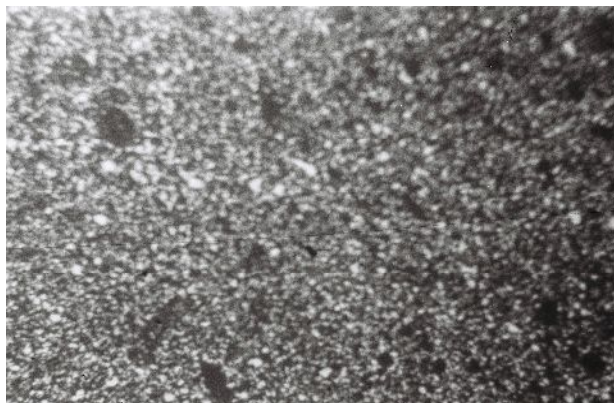


Рис. 3. Структура керамики Al_2O_3 – 50 мас. % WC, полученной при $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 45\text{ МПа}$

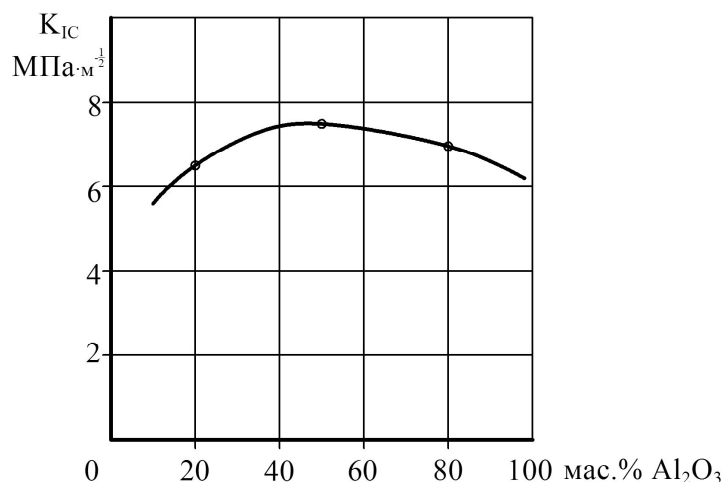


Рис. 4. Зависимость трещиностойкости материала от процентного содержания оксида алюминия в смеси с монокарбидом вольфрама

Одной из особенностей спекания тугоплавких соединений является низкая диффузионная подвижность, которая затрудняет достижение требуемой для инструментальной керамики нулевой пористости.

Обычно для активации спекания тугоплавких соединений используют различные активаторы.

В случае химического активирования вводятся различные добавки, которые создают жидкую фазу.

Этот процесс имеет ряд особенностей и не всегда целесообразен при изготовлении инструментальной керамики в связи с тем, что жидкая фаза снижает твердость и износостойкость материала.

Применение метода горячего прессования с прямым пропуском переменного тока (электроконсолидации) при получении оксидной керамики позволяет снизить температуру спекания и получить материал с плотностью,

близкой к теоретической.

К примеру, из глинозема различных марок без добавок и с добавкой 0,2 – 0,4 % MgO при давлении 50 МПа и температурах 1700 °С могут быть получены образцы с плотностью 98,5 – 99,5 %.

При обычном спекании такая плотность получается при температуре 1800 – 1900 °С. В случае спекания смеси нанопорошков Al₂O₃ – 50 мас. % WC методом горячего прессования прямым пропусканием тока уже при 1500 °С получается 100 %-ная плотность (рис. 5).

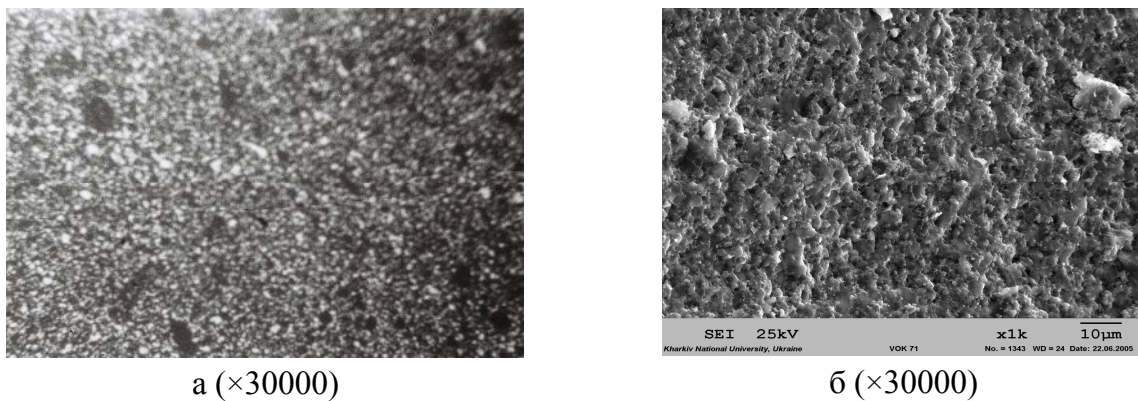


Рис. 5. Микроструктура образца, полученного из нанопорошков Al₂O₃ – 50 %WC (а) и излом (б)

Высокая чистота исходного порошка, его узкий гранулометрический состав повышают однородность микроструктуры спекаемого материала и температуру катастрофического роста зерна.

При данном давлении определялась температура начала и конца усадки, которая определялась датчиком перемещения и акустической эмиссией.

Начало деформации порядка 900 °С, а окончание усадки 1600 °С.

Поэтому температура ограничивалась 1650 °С.

В табл. 3 представлены данные по процессу горячего прессования.

Таблица 3

Свойства керамики Al₂O₃ – 50 % WC

№	P, МПа	T, °С	ρ, г/см ³	HRA	σ _{изг}	K _{1с}
1	45,0	1550	5,68	93	530	3,5
2	45,0	1600	5,96	94	590	5,8
3	45,0	1650	5,83	93	560	5,2

Из образцов готовились режущие пластины размерами (11,75×11,75×4,75) мм и определялась стойкость их при резании закаленной стали ШХ15 по указанным выше режимам.

Лучший результат – 29 минут – на 30 % больше, чем для стандартных пластин ВОК–71 производства Светловодского завода твердых сплавов (22 минуты).

При исследовании структур полученной из нанопорошков оксида алюминия и монокарбида вольфрама керамики, обнаружилось, что величины зерен составляющих фаз оксида алюминия и карбидов вольфрама составляют (0,1 – 0,2 мкм).

Плотность полученной керамики Al_2O_3 – 50 %, WC – 5,96 г/см³ выше, чем ВОК-71 – 4,2 ÷ 4,27 г/см³, что способствует более эффективному отводу тепла из зоны резания и, тем самым, снижению температуры в ней.

Таким образом, использование добавок WC вместо TiC при производстве режущих пластин из окиси алюминия является эффективным.

Как видно из табл. 3, температура спекания $T = 1600$ °С наиболее оптимальная для горячего прессования прямым пропусканием переменного электрического тока промышленной частоты 50 Гц.

Таким образом, проведенные исследования позволяют также сделать вывод, что оптимальная температура спекания смеси оксида алюминия и монокарбида вольфрама под давлением горячего прессования 45 МПа 1600 °С (1550 °С недостаточно при данном времени выдержки), а 1650°С превышает температуру межфазного взаимодействия WC – Al_2O_3 , при котором выделяется СО и образуется закрытая пористость: давление прессования ограничивается только характеристиками графита и составляет $P = 45$ МПа, при этом максимальное давление необходимо прикладывать только при достижении максимальной температуры в прессовке (для полной дегазации сорбированных газов).

Температуру необходимо поднимать с контролируемой скоростью нагрева 50 °С/мин до 500 °С, 250 °С/мин до 900 °С и 500 °С/мин до 1600 °С. Приложение максимального давления при более низких температурах приводит к повышенной пористости из-за наличия сорбированных газов.

Список литературы: 1. *Nersisyan H.H., Lee J.H.* Large-scale synthesis method of transition metal nanopowders / *H.H. Nersisyan, J.H. Lee* // *C.W. Won. Int. J. SHS.* – 2003. – № 12. – P. 149 – 158. 2. *Groza J.R.* Sintering activation by external electrical Field / *J.R. Groza, A.K. Zavaliangos* // *Material Science.* – 2000. – № 28. – P.171 – 177. 3. *Goldberger W.M.* The Development of Non-Intrusive Methods

of Sencing and Control of Densification During Electroconsolidation / *W.M. Goldberger, R.R. Fessler* // Advances In Process Measurements for the Ceramic Industry. – 1999. – Vol. 18, № 42. – P. 337 – 345.

4. *Скоруход В.В.* Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах / *В.В. Скоруход, І.В. Уварова, А.В. Рагуля.* – К.: Академперіодика, 2001 – 180 с.

5. *Stanciu L.A.* Effects of heating rate on densification and grain growth during field activated sintering of Al_2O_3 and $MoSi_2$ / *L.A. Stanciu, V.Y. Kodash, J.R. Groza* // Mat. Metal. Trans. – 2001. – № 32. – P. 2633 – 2638.

6. *Berhard F.* Dense nanostructured materials obtained by Spark Plasma Sintering and Field Activated pressure assisted synthesis sintering from mechanical activated powder mixtures / *F. Berhard, S. Le Gallet, N. Spinassou* // Science of Sintering. – 2004. – № 36. – P. 155 – 164.

7. *Геворкян Э.С.* Горячее прессование нанопорошков монокристалла вольфрама при нагревании электрическим током / [*Э.С. Геворкян, Л.А. Тимофеева, В.А. Чижикала, П.С. Кислый*] // Наноструктурное материаловедение. – 2006. – № 2. – С. 46 – 51.

8. Пат. № 6617271 US, В1 МКИ С 04 В 35/36. Tungsten carbide cutting tool materials / *E.S. Gevorkian, V.Yu. Kodash*; заявл. 19.03.2002; опубл. 9.10.2003.

Поступила в редколлегию 15.07.10

УДК 620.193.16

О.А. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, доц., НУХТ, м. Київ

О.І. НЕКОЗ, докт. техн. наук, проф., НУХТ, м. Київ

В.П. КАВУН, асистент, НУХТ, м. Київ

ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ТЕХНІЧНОЇ КЕРАМІКИ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ГІДРОДИНАМІЧНИХ КАВІТАЦІЙНИХ АПАРАТІВ

У статті наведені результати досліджень кавітаційно-ерозійної стійкості конструкційної кераміки. Встановлено, що процес її руйнування має циклічний характер і визначається коефіцієнтами інтенсивності навантаження і критичною густиною потужності деформації.

The results of researches of cavitation-erosive firmness of construction ceramics are resulted in the article. It is proved that the process of its destruction has cyclic character and concerns by the coefficients of intensity of loading and critical density of power deformation.

В процесі експлуатації робочі органи гідродинамічних кавітаційних апаратів (ГКА) зазнають спрацювання.

Через певний час роботи, що визначається фізико-хімічними властивостями оброблюваних середовищ і умовами технологічного процесу, робоча проточна камера ГКА піддається кавітаційно-ерозійному руйнуванню.