

*Э.С. ГЕВОРКЯН*, докт. техн. наук, проф., УкрГАЖТ, г. Харьков  
*О.М. МЕЛЬНИК*, аспирант, УкрГАЖТ, 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 монокрибида 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       |
| Ceracon                            | 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 монокарбида 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 монокарбида вольфрама. Эксперименты мы начали путем смешивания равного по массе монокарбида вольфрама и оксида алюминия. В объемном отношении количество оксида алюминия почти в четыре раза больше, чем монокарбида и составляет 75 %.

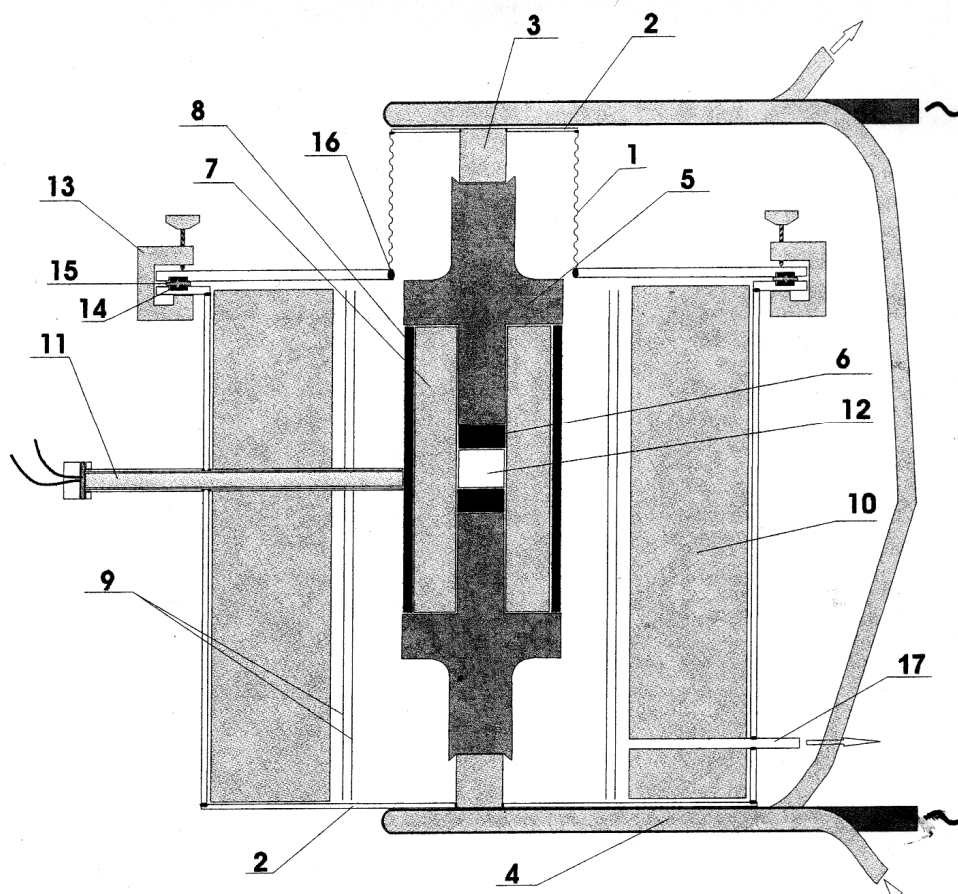


Рис. 1. Схема установки горячего прессования с использованием переменного тока с частотой 50 Гц:

- 1 – сиффон 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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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).

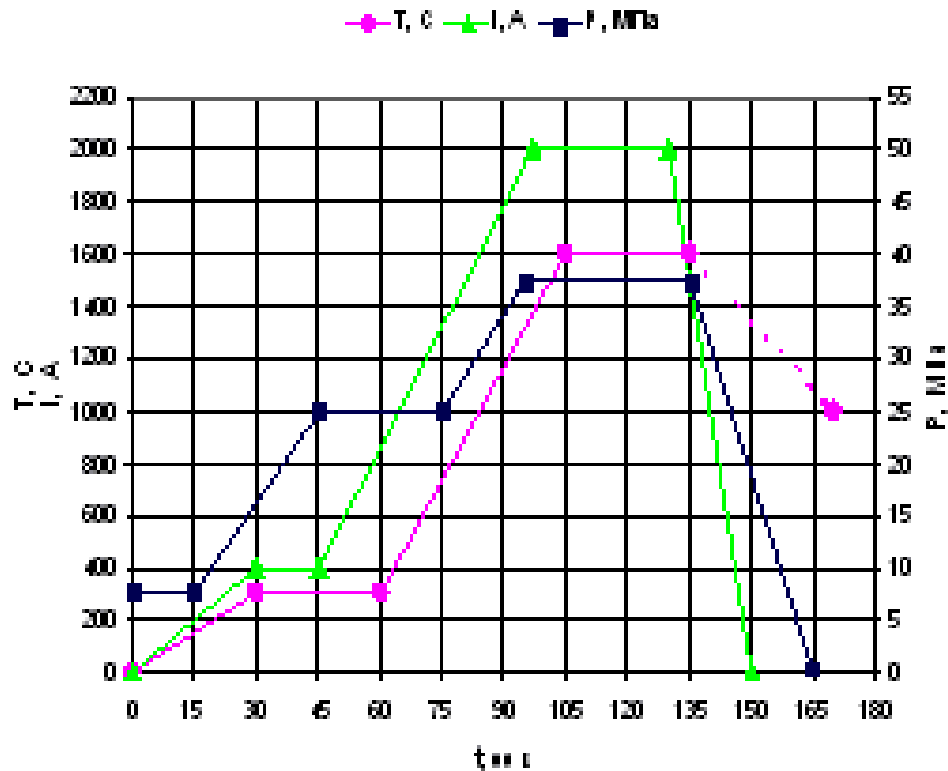


Рис. 2. Режимы горячего прессования смеси Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC

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 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 21 %  $\text{TiC}$ ; 9 %  $\text{ZrO}_2$ ), который получается индукционным способом горячего прессования.

Из рис. 4 видно, что наибольшей трещиностойкостью обладает материал, содержащий  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в смеси 50 мас. %.

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

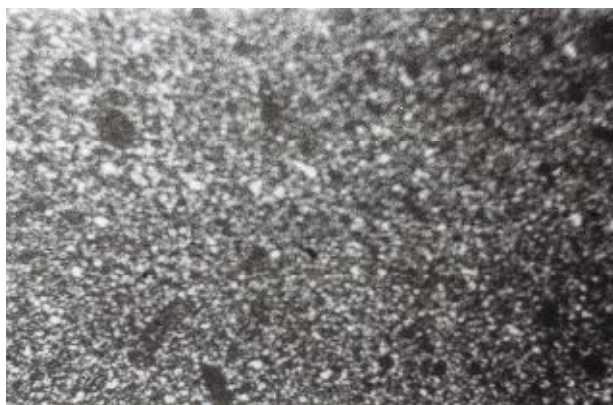


Рис. 3. Структура керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50$  мас. % WC, полученной при  $T=1600$  °C и  $P = 45$  МПа

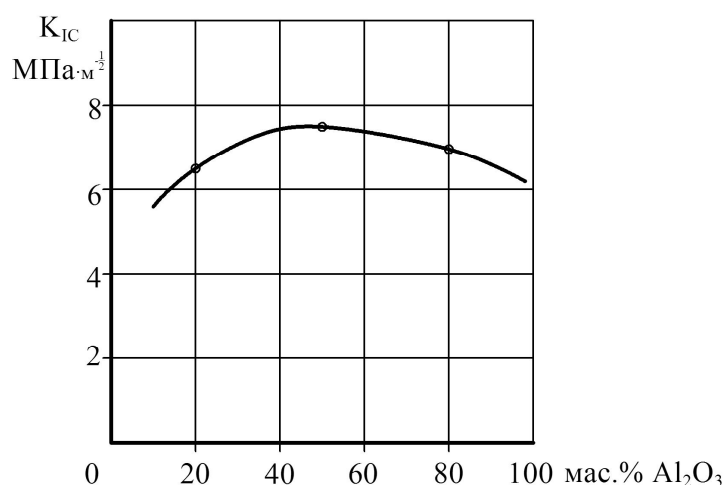


Рис. 4. Зависимость трещиностойкости материала от процентного содержания оксида алюминия в смеси с монокрибидом вольфрама

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 пропусканием 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 50 мас. % WC методом горячего прессования прямым пропусканием тока уже при 1500 °С получается 100 %-ная плотность (рис. 5).

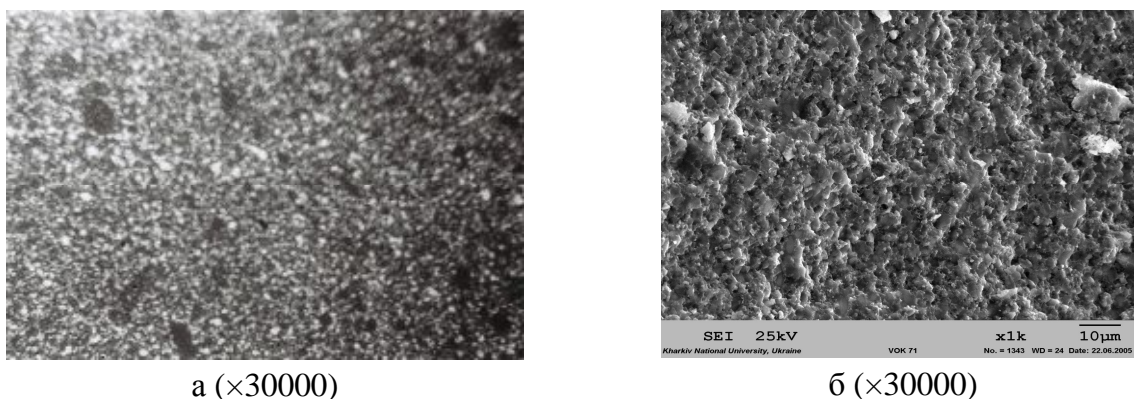


Рис. 5. Микроструктура образца, полученного из нанопорошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 50 % WC (а) и излом (б)

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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 50 % WC

| № | P, МПа | T, °С | ρ, г/см <sup>3</sup> | HRA | σ <sub>изг</sub> | K <sub>1c</sub> |
|---|--------|-------|----------------------|-----|------------------|-----------------|
| 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/см<sup>3</sup> выше, чем ВОК-71 – 4,2 ÷ 4,27 г/см<sup>3</sup>, 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.** *Скорород В.В.* Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах / *В.В. Скорород, 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*