УДК 666.63 DOI: https://doi.org/10.18664/1994-7852.160.2016.70110

МЕТОД ЕЛЕКТРОКОНСОЛІДАЦІЇ (ЕЛЕКТРОСПІКАННЯ) ЯК ВИСОКОЕФЕКТИВНИЙ МЕТОД ДЛЯ КОМПАКТУВАННЯ НАНОПОРОШКІВ З МЕТОЮ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ІНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ТА КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Д-р техн. наук Е.С. Геворкян, канд. техн. наук В.О. Чишкала, асп. М.В. Кислиця

МЕТОД ЭЛЕКТРОКОНСОЛИДАЦИИ (ЭЛЕКТРОСПЕКАНИЯ) КАК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ДЛЯ КОМПАКТИРОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Д-р техн. наук Э.С. Геворкян, канд. техн. наук В.А. Чишкала, асп. М.В. Кислица

ELECTROCONSOLIDATION METHOD (ELECTRIC SINTERING) AS A HIGHLY EFFICIENT METHOD FOR THE COMPACTION OF NANOPOWDERS TO OBTAIN COMPOSITE MATERIALS FOR INSTRUMENTAL AND STRUCTURAL PURPOSE

Dr. of techn. sciences E.S. Gevorkyan, Ph.D. V.A. Chishkala, graduate st-t M.V. Kyslytsia

Надається опис способу отримання якісно нових композитних матеріалів інструментального та конструкційного призначення на основі нанопорошків оксиду алюмінію. Наводяться приклади створених нанокомпозитних матеріалів, армованих волокнами (карбіду кремнію). Описуються переваги застосування електроспікання як методу для серійного виготовлення виробів з нанопорошків. Дається пояснення деяких особливостей процесу їх спікання.

Ключові слова: *нанопорошки, сухе компактування, електроспікання, нанокераміки, розподіл щільності, графітова форма.*

Приводится описание способа получения качественно новых композиционных материалов инструментального и конструкционного назначения на основе нанопорошков оксида алюминия. Приводятся примеры созданных нанокомпозитных материалов, армированных волокнами (карбида кремния). Описываются преимущества применения электроспекания в качестве метода для серийного изготовления изделий из нанопорошков. Дается объяснение некоторых особенностей процесса их спекания.

Ключевые слова: *нанопорошки, сухое компактирование, электроспекание, нанокерамики, распределение плотности, графитовая форма.*

This paper describes a method for producing a qualitatively new composite materials for instrumental and construction purposes based on aluminum oxide nanopowders. The advantages of the use of ultrafine (nano) powders. Examples created nanocomposite materials which contain reinforcing elements in the form of fibers (silicon carbide). The advantages of using electroconsolidation direct passing current in the manufacture of ceramics for cutting and structural elements. The feasibility of using electroconsolidation by direct current passing, relying on its distinctive features. We describe the mass transfer processes, kinetics of growth since consolidation and direct current is passed through the compactability bulk. The advantages of hot-pressing by passing direct current compared with a conventional compression: decrease the sintering temperature, the density increase of up to 100% of the theoretical and the other. Presents the pictures derived nanocomposite structure containing reinforcing elements – fibers. An explanation of some of the features of the sintering process.

Keywords: *nanopowders, dry compaction, electric sintering, nanoceramics, density distribution, the graphite form.*

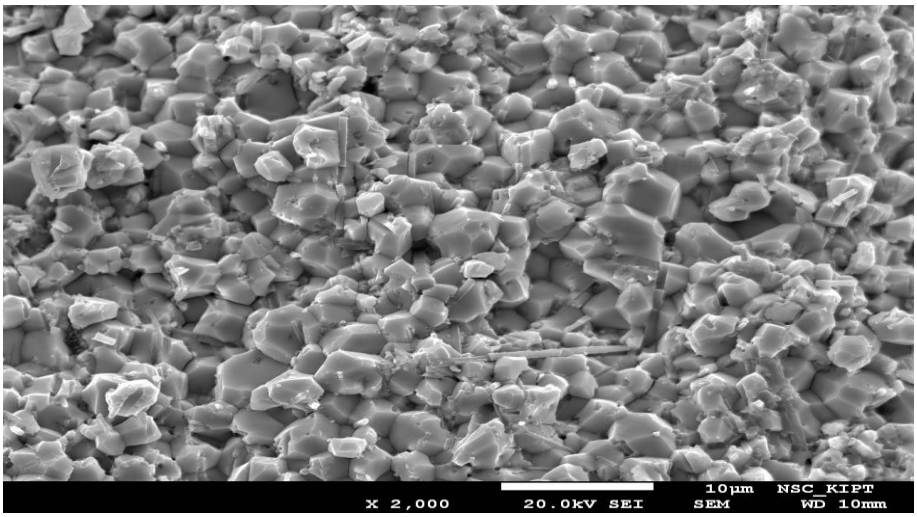
Вступ. Технологія створення нових керамічних матеріалів і нанокераміки включає розробку високоякісних порошків, в тому числі ультра- і нанодисперсних, для виробництва окисної і безкисневої кераміки зі стабільним хімічним, фазовим і гранулометричним складом, розробку нових видів армуючих елементів (ниткоподібних кристалів, волокон, мікросфер, дисперсних частинок); високоміцних термостійких композитних матеріалів, в тому числі нанокерамічних, на основі тугоплавких сполук нітридів, карбідів, оксидів і високопродуктивних екологічно чистих технологій отримання виробів, наукових основ проектування спеціалізованого технологічного обладнання з автоматизованою системою управління і контролю якості керамічних матеріалів і виробів і його виробництва. Нові керамічні матеріали, в тому числі нанокераміка і нанокомпозити, мають унікальні властивості і експлуатаційні характеристики.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Провідні зарубіжні фірми протягом останніх років проводять великі НДДКР з розроблення і використання перспективних керамічних матеріалів в автомобільній, авіаційній, хімічній, електронній, металургійній промисловості, медицині. Багато робіт ведеться в рамках національних і міжнародних програм, значна частина яких фінансується відповідними державами (Аттар в США, "Місячне світло" в Японії, "Еврика" в Європі). Вже до 1995 року провідні фірми США, Японії, Німеччини вийшли на якісно новий рівень готовності до широкого впровадження керамічних деталей в серійні двигуни і організації їх масового виробництва. Якщо до 2000 року в США використовували 165 мільйонів керамічних деталей для автомобілів на суму 1 мільярд доларів, до 2020 року це число прогнозується до 800 мільйонів деталей на суму 12,5 мільярдів доларів. Основними напрямками розробок є хімічний синтез високочистої сировини, в тому числі ультра- і нанодисперсних порошків оксидів, карбідів, нітридів, а також армуючих елементів – волокон, ниткоподібних кристалів; ефективні технології формування, спікання, з'єднання і механічної обробки виробів.

Визначення мети та задачі дослідження. З огляду на перспективність створення виробів з нанокомпозитних матеріалів, нами проводяться дослідження з одержання виробів на основі різних нанопорошків оксиду алюмінію, оксиду

цирконію, карбіду вольфраму, карбіду кремнію. На жаль, в даний час поки немає вітчизняного серійного виробника подібного роду субмікронних і нанопорошків. Нами були проведені дослідження з гарячого пресування методом прямого пропускання струму порошків від різних виробників [1, с.162]. Проведені дослідження дозволили отримати матеріали з новим рівнем фізикомеханічних властивостей, при цьому знизити температуру спікання і час витримки, що дозволяє інтенсифікувати процес отримання матеріалів за рахунок швидкості підйому температури, самої температури спікання і часу витримки. При цьому пригнічується ріст зерна, що в кінцевому результаті сприятливо позначається на фізико-механічних характеристиках отриманих матеріалів. Численними дослідженнями встановлено, що наноструктурна кераміка має унікальні властивості і експлуатаційні характеристики внаслідок формування принципово іншої структурної ієрархії в порівнянні з крупнокристалічними аналогами [2, с. 41; 3, с. 4]. Нанометрові і субмікронні розміри структурних елементів (зерен, агрегатів) обумовлюють підвищену тріщиностійкість (ударну в'язкість), міцність і твердість кераміки, композитів і потенційно дозволяють досягти параметрів "керамічної сталі". У функціональної нанокераміки (п’єзо-, сегнето-, діелектричної, надпровідної і ін.) поліпшуються електрофізичні, магнітні та інші властивості. У зв'язку з цим досить актуальною є задача розробки конкурентоспроможних технологій виготовлення виробів різного призначення з наноструктурної кераміки. Найважливішою стадією технології виготовлення нанокераміки є формування якісних пресувань (компактів) заданої форми з керамічних нанопорошків. Нанопорошки керамічних складів (часто дуже складних) мають метастабільний структурно-фазовий стан, розвинуту питому поверхню і внаслідок цього високу поверхневу активність, схильність до агломерування. Метод компактування нанопорошків електроспіканням забезпечує рівномірний розподіл щільності в пресуваннях складної форми без застосування будь-яких пластифікаторів, які є потенційними джерелами домішок і додаткової пористості в виробах, які спікаються. У пресуваннях мінімізуються внутрішні напруги і макродефекти (розшарування, тріщини і т.п.), тим самим виключаються зародки виникнення таких макродефектів і при спіканні пресувань нанокомпозитів. Економічна ефективність результатів досліджень полягає в підвищенні якості та експлуатаційних характеристик виробів (пластичності і твердості разом з міцністю, зносостійкості, рівномірності щільності, електрофізичних властивостей і т. п.) внаслідок формування наноструктури в спеченій кераміці, виключення пластифікаторів в технології, в підвищенні економічності технологічного процесу за рахунок застосування серійного обладнання, скорочення числа операцій, енерго- і трудомісткості процесу. Застосування методу отримання виробів з ультрадисперсних порошків з розміром зерна 0,1-0,2 мкм прямим пропусканням струму дозволяє отримати високощільні матеріали, як з електропровідних порошків, так і з діелектричних.

Основна частина дослідження. Були проведені експерименти отримання інструментальних ріжучих пластин на основі ZrO2-SiC (волокна) (рисунок). Спікання проводили в графітових формах при температурі 1600°С і тиску 30 МПа. Весь процес нагріву займає 8-10 хв, тобто швидкість підйому температури становила 150-200°С/хв. Твердість отриманих зразків HRA 91-94, тріщиностійкість K_{Ic} = 8-10 МПа·м$^{1/2}$, що говорить про те, що даний матеріал не поступається найбільш популярній інструментальній кераміці ВОК 71 (7% Al_2O_3; 21% TiC; 9% ZrO_2), яка отримується звичайним способом гарячого пресування індукційним нагріванням.



Структура кераміки, отриманої електроконсолідацією нанопорошків при температурі 1600°С і тиску 30 МПа

Були проведені дослідження ріжучих властивостей цих матеріалів при обробці сталі У8 з твердістю HRC 54-56. Як відомо, однією з особливостей спікання тугоплавких сполук є низька дифузійна рухливість, яка ускладнює досягнення необхідної для інструментальної кераміки нульової пористості [4, с.34]. Зазвичай для активації спікання тугоплавких сполук використовують різні активатори. У разі хімічного активування вводяться різні добавки, які створюють рідку фазу. Цей процес має ряд особливостей і не завжди доцільний при виготовленні інструментальної кераміки у зв'язку з тим, що рідка фаза знижує твердість і зносостійкість матеріалу. Застосування гарячого пресування при отриманні оксидної кераміки дозволяє знизити температуру спікання і отримати матеріал з щільністю, близькою до теоретичної. Наприклад, з глинозему різних марок без добавок і з добавкою 0,2-0,4 % MgO при тиску 50 МПа і температурах 1700°С можуть бути отримані зразки з щільністю 98,5-99,5 % [7, с. 52-67]. При звичайному спіканні така щільність виходить при температурі 1800-1900°С. У нашому ж випадку електроспікання вже при 1400°С виходить 100 %-а щільність.

Висновки з дослідження і перспективи, подальший розвиток у даному напрямку. Відомо, що спікання оксиду алюмінію відбувається під впливом таких механізмів масопереносу: в'язкої течії, пластичної деформації, випаровування-конденсації, об'ємної, зернограничної і поверхневої дифузії [5, с. 56]. При гарячому пресуванні основними механізмами ущільнення кераміки на кінцевому етапі є пластична деформація і дифузія. У разі електроспікання (електроконсолідації) нанопорошків цей процес дещо відрізняється. Щільність електричного струму більше в районі великих пор. Це створює градієнт температури, що призводить до утворення градієнта вакансій. Там, де великі пори, відповідно і більше вакансій. Вакансії у свою чергу дифундують від великих пор у бік менших, що призводить до скорочення великих пор. Даний процес протилежний випадку звичайного спікання, коли великі пори ростуть за рахунок маленьких. Найважливішим параметром, що впливає до певної межі на процес спікання оксиду алюмінію, є температура. Електроспікання

дозволяє отримати щільний матеріал при більш низьких температурах, що перешкоджає росту зерна [6, с.1]. Зазвичай процес гарячого пресування супроводжується двома процесами: ущільненням і зростанням зерна. Тиск в цьому випадку сприяє значному прискоренню усадки, але практично мало впливає на кінетику росту зерна. Порошки неметалічних тугоплавких сполук мають деякі кристалохімічні особливості. Маючи переважно іонний або ковалентний хімічний тип зв'язку, вони утворюють енергетично міцні кристалічні структури, що визначають їх високу теплову стійкість, твердість, міцність, модуль пружності, низький температурний коефіцієнт розширення. Ця енергетична стабільність атомів в кристалічних решітках визначає їх низьку дифузійну рухливість. Ця обставина дуже сильно впливає на процеси масопереносу при спіканні порошків, уповільнює усадку і перешкоджає формуванню міжчасткових контактів. При проходженні струму між частинками порошків виникають електричні розряди, це призводить до очищення їх поверхні від різних домішок і утворення міцного зв'язку між частинками порошків. Висока чистота порошку, його вузький гранулометричний склад підвищують однорідність мікроструктури, дозволяють спікатися матеріалу і підвищення температури призводить до катастрофічного зростання зерна. Таким чином, проведені експерименти з отримання зносостійких ріжучих матеріалів на основі нанопорошків оксиду алюмінію і цирконію дозволяють отримати інструментальний матеріал з високими ріжучими властивостями.

Список використаних джерел

1. Геворкян, Э.С. Некоторые особенности получения износостойких материалов на основе нанопорошков тугоплавких соединений [Текст] / Э.С. Геворкян // Вестник НТУ «ХПИ». Сб. научн. тр. Тем-й вып. Технология машиностроения. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2004. – №44. – С. 161-164.
2. Хасанов, О.Л. Построение кривых уплотнения керамических порошков на основе однопараметрического уравнения прессования [Текст] / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.М. Соколов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – №1. – С. 40-44.
3. Хасанов, О.Л. Субмикроструктура и свойства конструкционной, пьезо- и сегнетокерамики, изготовленной методом сухого ультразвукового компактирования нанопорошков [Текст] / О.Л. Хасанов // Конструкции из композиционных материалов. – 2001. – №4. – С. 3-10.
4. Скороход, В.В. Порошковые материалы на основе тугоплавких металлов и соединений [Текст] / В.В. Скороход. – К.: Техника, 1982. – 166 с.
5. Тонкая техническая керамика [Текст] / под ред. Х. Янагида. – М.: Металлургия, 1986. – 278 с.
6. Melnik O. The obtaining of high-density specimens and analysis of mechanical strength characteristics of a composite based on ZrO_2-WC nanopowders / O. Melnik, V. Chishkala // *Nanoscale Research Letters.* – 2014. – 9:355. – ISSN: 19317573, 1556276X.
7. Sirota V. Synthesis and consolidations of $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$ nanopowders / V. Sirota, V. Ivanisenko, I. Pavlenko, E. Gevorkyan, V. Chishkala, M. Kovaleva // Ceramics International. – 2015. – 41. – p. 5263-5269. – ISSN: 02728842.

Геворкян Едвін Спартакович, д-р техн. наук, професор кафедри якості, стандартизації, сертифікації та технології виготовлення матеріалів Українського державного університету залізничного транспорту. Тел.: (057)733-11-20.

Чишкала Володимир Олексійович, канд. техн. наук, доцент кафедри матеріалів реакторобудування Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. Тел.: (057)335-38-00. E-mail: vchishkala@ukr.net.
Кислиця Максим Валерійович, аспірант кафедри якості, стандартизації, сертифікації та технології виготовлення матеріалів Українського державного університету залізничного транспорту.
Тел.: (057)733-11-20.

Chyshkala Vladimir Alexeyevich Candidate of Techn. Sciences, docent oh the department of “Materials of reactor”, V. N. Karazin Kharkiv National University. Tel.: (057)335-38-00. E-mail: vchishkala@ukr.net.
Gevorkyan Edvin Spartakovich Dr. Techn. Sciences, professor of the department of "Quality, standardization, certification and manufacturing techniques of materials", Ukrainian State University of Railway Transport. Tel.: (057)733-11-20.
Kyslytsia Maksym Valeriyovych graduate student of the department of "Quality, standardization, certification and manufacturing techniques of materials", Ukrainian State University of Railway Transport. Tel.: (057)733-11-20.

Прийнята 24.03.2016 р.