

**КОНСТРУИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОВЫШЕННЫМ УРОВНЕМ ПРОЧНОСТНЫХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗА СЧЕТ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

Ю. И. Гордеев<sup>1</sup>, А. К. Абкарян<sup>1</sup>, В. Б. Ясинский<sup>1</sup>, А. С. Бинчуров<sup>1</sup>, В. Н. Вадимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет  
Российская Федерация, 660041, г. Красноярск, просп. Свободный, 79  
E-mail: tms-mtf@rambler.ru

<sup>2</sup>ОАО «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнёва»  
Российская Федерация, 662972, г. Железногорск Красноярского края, ул. Ленина, 52  
E-mail: Vladimir-vadimov@mail.ru

*Предлагается метод предварительного формирования покрытий керамики на карбидных зернах в качестве стартового метода повышения качества твердосплавных наноструктурированных композитов. Показано также, что уровень прочностных и эксплуатационных свойств твердосплавных материалов увеличивается за счет комбинированного модифицирующего влияния наночастиц и дополнительной термомеханической обработки. Представлена модель прогнозирования плотности упаковки твердосплавных композитов, сформированных из частиц различных размеров. Изучение микроструктурных параметров сканирующей электронной микроскопией в сочетании с рентгенофазовым анализом и стандартными методами изучения прочности показывает высокую статистическую однородность распределения компонентов (зерен карбида вольфрама, титана, карбонитрида, прослоек металла-связки с равномерно распределёнными по его объёму включениями наночастиц) и, как результат, увеличение прочности связующего и композита в целом.*

*Ключевые слова: наноструктурированные твердосплавные композиты, термомеханическая обработка, наночастицы, параметры микроструктуры, моделирование и прогнозирование свойств, прочность и трещиностойкость.*

**DESIGN AND INVESTIGATION OF HARD METALLS COMPOSITES MODYFIED BY NANOPARTICLES AND THERMOMECHANICAL TREATMENT WITH A HIGH LEVEL OF MECHANICAL AND OPERATING PROPERTIES**

Yu. I. Gordeev<sup>1</sup>, A. K. Abkaryan<sup>1</sup>, V. B. Jasinski<sup>1</sup>, A. S. Binchurov<sup>1</sup>, V. N. Vadimov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Siberian Federal University  
79, Svobodnyi Av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation  
E-mail: tms-mtf@rambler.ru

<sup>2</sup>JSC “Information satellite systems” named after academician M. F. Reshetnev”  
52, Lenin str., Zheleznogorsk, Krasnoyarsk region, 662972, Russian Federation  
E-mail: Vladimir-vadimov@mail.ru

*According to the research preparation methods to ensure uniformity of distribution of nanoparticles (inhibitors) in terms of the cobalt binder and the formation of nanostructured fragments in hard metal composites are proposed. Our research shows that the working life of various hard metals composites and tools is extended by modification with nanoparticles and subsequent thermomechanical treatment, too. This paper introduces the concept of coated particles of carbides by ceramics nanoparticles as starting method for improved hard metals nanostructured composites. A computer simulation study of the consolidation process of spherical particles of different sizes is presented. The study of microstructural parameters by scanning electron microscopy in combination with x-ray phase analysis indicates a high statistical homogeneity of the relative distribution of composite components (grain of tungsten carbide, titanium carbonitride, layer of metal binder and inclusions of nanoparticles) and a result increase the strength of binder and composite as a whole.*

*Keywords: carbide nanostructured composites, thermomechanical treatment, nanoparticles, microstructure parameters, simulation and prediction of the properties, strength and fracture toughness.*

**Введение.** Особые уникальные характеристики наноматериалов чаще всего формируются и проявляются в виде изолированных наночастиц. В процессе подготовки смесей, компактирования наночастиц и консолидации при спекании эти свойства в структуре композита зачастую теряются. Поэтому, чтобы получить объемное изделие, обладающее свойствами изолированных наночастиц, необходимо избежать или, по крайней мере, уменьшить их химическое взаимодействие, агломерирование и рекристаллизацию [1].

Сохранить преимущественные отличия и уникальные свойства наноразмерных порошковых частиц после консолидации в микрообъеме твердосплавного композита позволяют такие методы, как СВЧ-спекание, электроразрядное компактирование, плазменное спекание под давлением, спекание индукционным нагревом [2], электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС, SparkPlasmaSintering – SPS) и др. [3]. Эти методы обеспечивают высокую скорость нагрева и снижение температуры спекания, вследствие чего размер зерна в компактном материале оказывается меньшим, чем при обычном спекании. При этом значительно повышается их твердость, прочность и эксплуатационные свойства.

Реализация таких способов на практике требует применения специального оборудования, оснастки и в некоторых случаях не позволяет производить изделия с достаточно высокой производительностью в условиях серийного производства (имеются ограничения по производительности и сложности формы, габаритным размерам изделия). Известны эффективные (с точки зрения практики) способы и технологические приемы, которые позволяют сохранять субмикронные карбидные зерна за счет использования (предварительного введения в состав) добавок наночастиц керамики (оксидов, нитридов, карбидов), которые играют роль ингибиторов роста зерна основной карбидной фазы [4–7].

Легирование наночастицами при получении сверхмелкозернистых твердых сплавов может эффективно использоваться как средство, препятствующее росту зерна карбида вольфрама в процессе спекания, так как при примерно равных размерах исходных частиц средний размер зерен твердой фазы после спекания зависит от их способности к рекристаллизации через жидкую фазу. Растворяясь в кобальте, модифицирующие нанодобавки влияют не только на микроструктуру, но и на физико-механические и эксплуатационные свойства композита.

Технологически это может быть достигнуто также нанесением барьерного (защитного) слоя покрытия на каждую карбидную частицу порошка предварительно либо на карбидное зерно в процессе гомогенизации при спекании. При правильном выборе материала покрытия можно избежать роста карбидного зерна в процессе последующего уплотнения порошка, при спекании или компактировании методом SPS [8]. По нашему мнению, покрытие карбидных частиц защитным либо ингибирующим слоем – стартовый метод, позволяющий получить микроскопические объемные заготовки (компакты) с сохранением уникальных свойств исходных нанопорошков. В этом случае диа-

пазон применения наноматериалов будет только расширяться, поскольку такое покрытие (плакирование) изменяет поверхностные химические и реакционные свойства. Так как основа и материал покрытия распределены гомогенно, то некоторые качества модификатора покрытия могут быть также изменены с изменением его толщины. Использование плакированных наночастицами карбидных порошков обеспечивает следующие преимущественные отличия:

- зерна находятся на хорошо предсказуемом расстоянии, поэтому взаимодействие частиц можно регулировать (моделировать);
- во время спекания предотвращается рост зерна;
- поверхностную химическую, реакционную активность частиц можно изменять в зависимости от требований, предъявляемых к конечному изделию.

В работе изучены твердосплавные композиты, которые являются сложными функционально градиентными материалами, по крайней мере, с одной фазой, проявляющей свойства наноматериала.

Целью работы является осуществление таких изменений в структуре твердого сплава, при которых уменьшается смежность границ карбидных зерен и, как результат, обеспечивается повышение физико-механических и эксплуатационных свойств твердосплавного инструмента.

**Методика и аппаратура исследований.** Для подготовки порошковых смесей карбидов вольфрама (в том числе получения композиционных порошков карбида вольфрама с ингибирующими добавками наночастиц оксида алюминия и диоксида циркония керамики), кобальта использовались прецизионные весы MettlerToledoAB204-S/FACT с точностью измерения до 0,1 мг. Активированные в жидкой среде (УЗ-диспергированные) легирующие наночастицы диоксида циркония или оксида алюминия смешивались с порошками карбида вольфрама и кобальта в нужных весовых соотношениях, прессовались в жесткой матрице в форме изготовления штабиков для проведения испытаний на изгиб (ISO/CD 3327), таблеток  $\varnothing 10 \times 10$  мм для изучения параметров микроструктуры и физико-механических характеристик; подвергались спеканию в вакуумных печах или консолидировались в плазме искрового разряда на установке SPS 515S SYNTEX. На образцах измерялись следующие физико-механические характеристики: в процессе спекания измерялась усадка на dilatометре DIL402; на спеченных образцах – плотность гидростатическим методом по ISO 3369; 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 (нагружение при испытании 100, 200 и 300 Н) по ISO/DIS 28079; износостойкость согласно стандарту ASTM B611-85; пористость и содержание графита по ISO 4505. Анализ микроструктуры образцов твердосплавных композитов проводился на растровом электронном микроскопе HITACHI TM 1000 и растровых электронных микроскопах JEOL JSM-7001F, JEOL JSM-7500FA с энергодисперсионным и волновым спектрометрами и комплектом пробоподготовки; рентгеноструктурный

и рентгенофазовый анализ производился на дифрактометре D8 ADVANCE. На основании данных изучения удельной поверхности исследованных порошков производилось уточнение среднего размера частиц в приближении к их реальной геометрии, т. е. на основе изучения их морфологии методом СЭМ. Изучение нанотвёрдости и упругопластических характеристик спечённых образцов твёрдосплавного композита проводили на полированных поверхностях с использованием ультрамикротвердомера динамического типа ShimadzuDUH-211S.

**Результаты и обсуждение.** Одной из основных причин снижения стойкости твёрдосплавного режущего инструмента является остаточная пористость, неоднородность по размеру карбидного зерна, распределению фазовых составляющих и другие дефекты в структуре материала, полученные на стадии его изготовления и проявляющиеся на стадии механической обработки. Некоторые типичные виды дефектов (сколы, микрорастрескивание, отслаивание) режущей кромки цельных концевых твёрдосплавных фрез, полученные при вышлифовке из твёрдосплавных прутков и заточке, представлены на рис. 1.

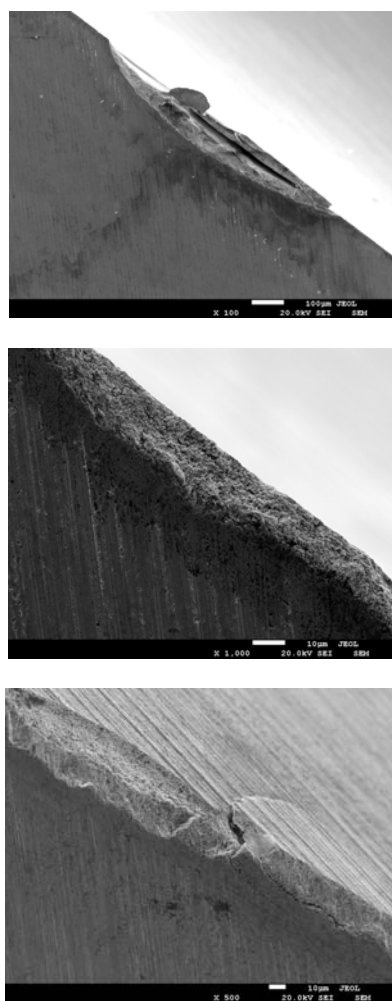


Рис. 1. Дефекты режущей кромки твёрдосплавного инструмента, полученные на стадии изготовления

Очевидно, что такие повреждения на режущей кромке неизбежно снижают эксплуатационную

стойкость инструмента и по сути являются неисправимым видом брака.

При эксплуатации режущего инструмента под влиянием высоких температур в зоне резания и усилий резания (особенно ударного, знакопеременного действия) заложенные при изготовлении явные и скрытые микродефекты начинают проявляться, что приводит к микрорастрескиванию, развитию магистральных трещин, интенсивному износу, т. е. снижению эксплуатационной стойкости инструмента.

Проведенный ранее авторами анализ низкой стойкости твёрдосплавного инструмента показывает, что возможными причинами появления брака является невысокое качество самих твёрдосплавных заготовок, отклонения от химического состава, высокий коэффициент контактности карбидных зерен (самого «слабого звена» в структуре), остаточная пористость. Более того, изготовление цельных концевых фрез на станках ANCA вышлифовкой алмазными кругами с необоснованно завышенными режимами резания (без учета марки материала и геометрии режущей части) приводит к снижению качества режущей кромки уже на стадии заточки до начала эксплуатации (рис. 1).

Известен эффективный аппаратно-технологический способ устранения отрицательного влияния дефектов микроструктуры твёрдосплавного композита на физико-механические и эксплуатационные свойства – использование изостатического прессования (доуплотнения) заготовок или изделий в газостате [2; 7]. Предварительно спеченный твёрдосплавный композит подвергают всестороннему уплотнению с давлением газа до 200 МПа с одновременным нагревом до температур 1000–1300 °С, что обеспечивает дополнительную 2%-ную деформацию заготовки. При этом достигается 100%-ная плотность материала, дробление слабых карбидных зерен, заполнение трещин кобальтовым связующим, выравнивание микроструктуры по размеру зерна и «залечивание» других структурных дефектов. Метод газостатического доуплотнения широко применяется для изготовления высококачественного твёрдосплавного инструмента ведущими фирмами – производителями инструмента, такими как SANDVIC, MITSUBISICARBIDE и др. Однако использование этого метода экономически оправдано только при крупносерийном и массовом производстве, в связи со сложностью реализации технологии и высокой стоимостью оборудования.

Перспективным и экономичным, с нашей точки зрения, вариантом решения задачи повышения качества твёрдосплавных заготовок и изделий является способ термомеханической обработки (ТМО) [9]. Суть метода заключается в интенсивном силовом воздействии на заготовку с удельным давлением от 500 до 900 МПа с последующим нагревом до 1250–1320 °С. При этом выбранная и обоснованная экспериментально величина нагружения не превышает значений, соответствующих пластической деформации кобальтовой связки данного материала, основную нагрузку воспринимает только карбидный каркас. В результате интенсивных сдвиговых деформаций происходит смещение контактирующих зерен друг относительно друга и образование микротрещин по

границам контактов карбидных зерен WC–WC, WC–TiC, TiC–TiN. Более того, уже при этих нагрузках может происходить разрушение по телу крупнокристаллических непрочных карбидных зерен (рис. 2).

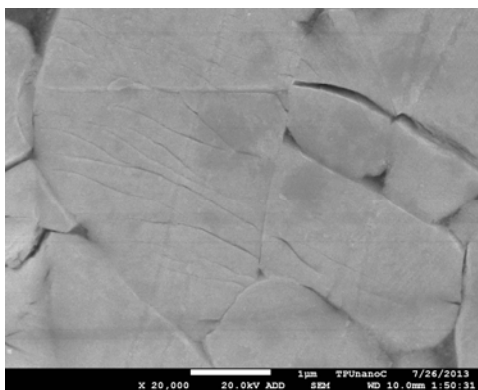
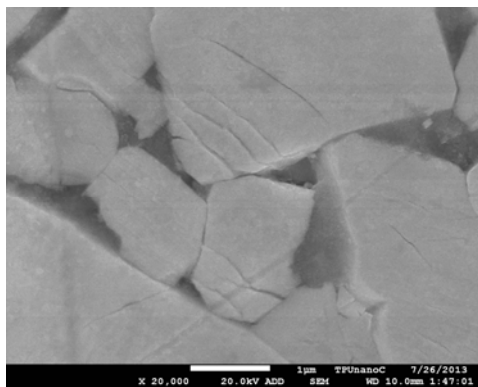
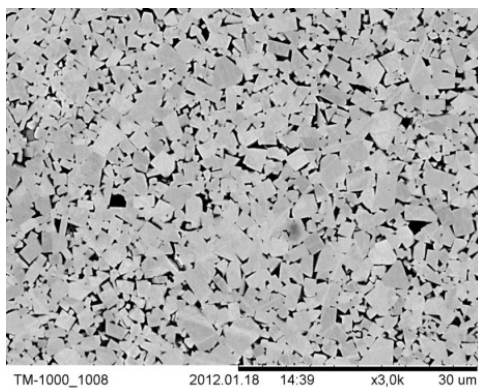
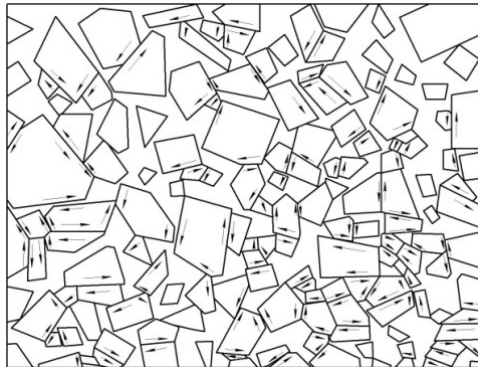


Рис. 2. Разрушение и смещение границ карбидных зерен в результате внешнего силового воздействия (механической, ультразвуковой, магнитоимпульсной обработкой)

Затем изделие подвергают кратковременному нагреву до 1250–1350 °С с кратковременной выдержкой (достаточно 5–10 мин). В результате действия сил поверхностного натяжения микротрещины заполняются тонкой прослойкой кобальтовой фазы, происходит уменьшение смежности границ, что в соответствии с механикой фаз и обеспечивает увеличение прочностных характеристик материала [10]. На рис. 3 представлено электронно-микроскопическое изображение структуры твердосплавного композита TiCN – (Ni, Mo) после термомеханической обработки. Обращает на себя внимание изменение ориентации карбидных зерен в результате интенсивных сдвиговых деформаций. После ТМО наблюдается поворот карбидных зерен по поверхностям сдвига (в сравнении со структурой до обработки).

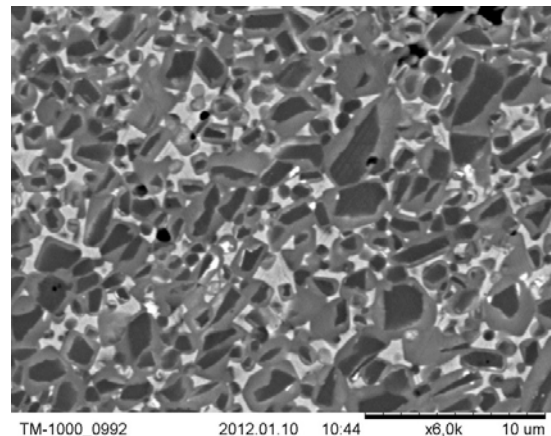


Рис. 3. Микроструктура без вольфрамовых твердых сплавов

Уменьшение величины внутреннего трения  $Q^{-1}$ , измеренного методами акустической эмиссии [9] после термомеханической обработки, свидетельствует о качественных структурных изменениях в результате обработки по предлагаемому способу, что может быть объяснено снижением контактности карбидных зерен и более однородному их распределению по объему кобальтового связующего, что и способствует увеличению прочности материала. Сравнительные характеристики материалов до и после термомеханической обработки приведены в табл. 1.

**Изучение возможностей дисперсного упрочнения твердых сплавов добавками наночастиц.** Разработанные ранее применительно к модифицированным наночастицами твердым сплавам геометрические модели, методики расчета прочности в зависимости от размеров, концентрации и объемных долей всех составляющих WC–Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZrO<sub>2</sub>), были использованы для оценки эффективности «внедрения» наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в структуру кобальтовой связки и прогнозирования конечных свойств материала на стадии «конструирования» [4; 6]. При этом исходили из предположения, что внедренные в прослойку связующего наночастицы способствуют уменьшению ее толщины, дисперсно упрочняют ее на фрагментарном уровне, подавляют рост карбидного зерна и, как результат, обеспечивают прирост прочности твердосплавных композитов в целом.

Таблица 1

Изменение свойств твердого сплава в результате ТМО

Марка базового твердого сплава	Прочность на изгиб, МПа		Внутреннее трение $Q^{-1}$	
	до ТМО-обработки	после ТМО-обработки	до ТМО-обработки	после ТМО-обработки
ВК6	2070	2300	7,5	5,2
ВК6	2030	2420	7,7	5,0
ВК8	2130	2570	7,7	5,0
ВК8	2090	2580	7,8	4,8
ВК15	1960	2570	17,0	10,3
ВК15	2100	2490	16,5	6,5

Реальная структура зачастую кардинально отличается от модельной. Поэтому в соответствии с предлагаемым в работе подходом задача прогнозирования разбивается на две подзадачи:

- моделирование плотности упаковки, исходя из соотношения объемных долей микронной карбидной ( $V_m$ ) и нанодисперсной ( $V_f$ ) фракции и их средних размеров ( $d_m, d_f$ );
- моделирование процессов спекания с учетом различий в кинетике массопереноса.

Предлагаемая новая уточненная стереологическая модель, адаптированная применительно к твердосплавным композитам с использованием карбидных зерен, покрытых слоем наночастиц керамики, представляет из себя четверку потройно касающихся друг друга матричных карбидных частиц  $d_m$  одного размера. Частицы карбидной фазы при моделировании условно приняты сферическими. Центры этих шаров являются вершинами тетраэдра, ребра которого образованы радиусами  $R_i$  (рис. 4).

Единичный объем ( $V_c$ ) фрагмента такой структуры с бимодальным распределением частиц по размерам ( $\bar{d}_m, \bar{d}_f$ ) может быть определен исходя из соотношения  $V_c = N_m v_m + v_p$ , где  $N_m$  – число карбидных частиц;  $v_m$  – средний объем карбидных частиц. Объем пустот ( $v_p$ ) между карбидными частицами исходя из известных положений стереологии можно принять равным

$$v_p = 0,20776 \left( \frac{\bar{d}_m}{2} \right)^3.$$

В качестве способа повышения плотности прессовки предлагается вводить дополнительный объем нанофазы  $v_f$ , равный объему пустот, т. е.  $v_p = N_f v_f$ . Это условие невыполнимо фактически, поскольку вторичная плотная упаковка из наночастиц образует свои собственные пустоты  $v_{pf}$  (рис. 4, б), т. е.  $N_f$  должно быть уменьшено до  $N_f^*$  на объем  $v_{pf}$ , который предлагается приравнять объемной доле металлического связующего  $v_b = v_{pf} = 0,20776 \left( \frac{\bar{d}_f}{2} \right)^3$

(количество частиц  $N_f^*$  можно рассчитать по аналогии исходя из приведенных выше соотношений). При таком подходе к решению задачи моделирования структуры композита обеспечивается его максимальная плотность.

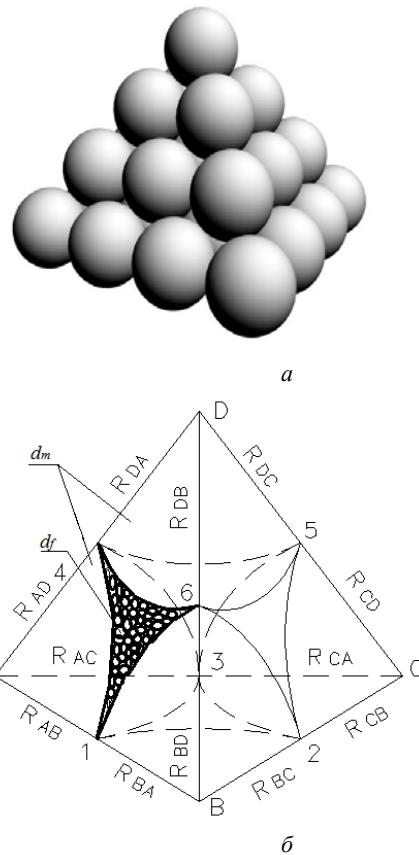


Рис. 4. Упаковка карбидных частиц ( $d_m$ ): а – схема упаковки; б – геометрическая модель бимодальной системы  $d_m$  – нанодобавки керамики  $d_f$  ( $Al_2O_{3f}, ZrO_{2f}$ )

Это целесообразно исходя также и из физических соображений, поскольку при спекании формируется активирующий слой из наночастиц. Особенностью предлагаемого в работе подхода к определению плотности упаковки является учет различий в кинетике уплотнения и массопереноса у частиц крупнокристаллической и субмикронной составляющей. Условие формирования в процессе спекания монослоя из наночастиц и одновременно получение плотной структуры композита требует при «сшивке» разных моделей выполнения также следующих соотношений:

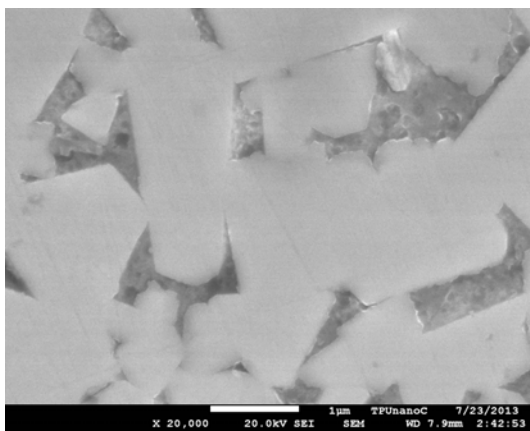
$$\beta_0 \sum_{i=1}^{N_m} (d_m + d_f)^3 = N_m \cdot v_m + N_m \cdot v_p - N_f \cdot v_f; \quad (1)$$

$$v_h = 4\pi((R_m + h)^3 - R_m^3) / 3R_m^3, \quad (2)$$

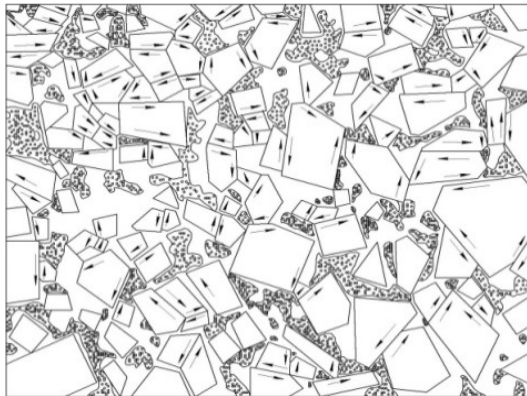
где  $\beta_0$  – коэффициент, определяющий форму структуры;  $h$  – толщина прослойки из монослоя наночастиц с размером  $d_f$ ;  $v_h$  – объем прослойки толщиной  $h$ .

Решая совместно эту систему уравнений (1), (2), а также используя уравнения из геометрической модели, разработанной ранее [4; 6] для WC–Co–наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZrO<sub>2</sub>), можно определить оптимальные объемные области добавок модифицирующих наночастиц при различных соотношениях средних размеров  $d_m / d_f$  и объемных долей частиц  $v_m / v_f$ . Полученные в соответствии с геометрической моделью расчетные выражения позволили предварительно рассчитать количество добавок наночастиц, необходимое для получения прессовок с наибольшей плотностью упаковки. Оценочные расчеты производились для размеров частиц карбидной фазы в диапазоне  $d_m$ (WC) от 0,5 до 3 мкм и размеров керамических наночастиц  $d_f$  от 0,008 до 0,1 мкм, используемых в экспериментальной части работы. В частности, при размерах частиц  $d_m = 3$  мкм,  $d_f = 80$  нм необходимая концентрация добавок наночастиц в составе смеси составила  $V_f = 0,30$ , или около 3 % масс.

На рис. 5 приведены изображения микроструктуры: реальное изображение твердосплавного наноструктурированного композита WC–Co–наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZrO<sub>2</sub>) (рис. 5, а), полученное методом растровой электронной микроскопии, и построенная на его основе схема (рис. 5, б).



а



б

Рис. 5. Реальная микроструктура (а) и схематическое изображение твердосплавного композита WC–Co–нано Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZrO<sub>2</sub>) (б)

Однако такой тип реальной микроструктуры, полученный в твердосплавных композитах (WC–Co–наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), не является оптимальным с такой точки зрения прочности, поскольку нанодобавки заполняют «пространство» между карбидными зернами. При этом высокая смежность, контактность карбидных зерен сохраняется, а интерфейсные межкарбидные связи являются наиболее слабым структурным звеном [7]. Кроме того, скопления слабо связанных между собой наночастиц между карбидными зернами также являются потенциальными источниками микрорастрескивания. Необходимо стремиться к максимально однородному их распределению по объему кобальтовой связки, желателен по границам карбидных зерен. В этом случае наночастицы, кроме ингибирующего воздействия, предотвращения рекристаллизации карбидных зерен через кобальтовую фазу, будут способствовать ее дисперсному упрочнению, повышению микротвердости, трещиностойкости и теплостойкости при эксплуатации [6; 12]. Применение дополнительной термомеханической обработки для такого нового класса фрагментарно наноструктурированных твердосплавных композитов WC–Co–наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказывается особенно эффективным технологическим приемом.

По результатам исследований предлагается способ предварительной подготовки и обеспечения однородности распределения нанопорошков – ингибиторов роста зерна по объему кобальтовой связки и формирования наноструктурированных фрагментов в твердосплавном композите за счет «внедрения» наночастиц в слой пластификатора. Для технологической реализации этого способа наноразмерные порошки оксидов алюминия (циркония) подвергаются предварительному ультразвуковому диспергированию в водном растворе поливинилового спирта до получения суспензии. Затем суспензия смешивается с порошками карбидов и производится совместный размол – смешивание до получения однородного распределения компонентов.

За счет предварительной ультразвуковой активации, диспергирования наночастиц в растворе поливинилового спирта, его пластифицирующих свойств и интенсивного ударного механического воздействия размольных тел, на поверхности карбидов формируется слой из наночастиц керамики. Полученную размол / смешиванием спиртовую смесь (WC, WC–TiC, TiCN, нанокерамика) дошихтовывают порошком кобальта (никель–молибден) в нужной пропорции и дополнительно перемешивают, затем подвергают сушке с последующей грануляцией. Предложенное техническое решение позволяет упростить традиционную, наиболее широко применяемую технологию производства твердых сплавов за счет совмещения операций смешивания – размола и пластифицирования. Но самое главное, обеспечивается однородность распределения модифицирующих добавок наночастиц оксидов по структуре твердосплавного композита в виде однородного лакирующего слоя на частицах карбида (рис. 6, а). При спекании наночастицы оксида алюминия, растворяясь в металле-связке, образуют тонкий металлокерамический слой, разделяющий зерна карбида (рис. 6, б).

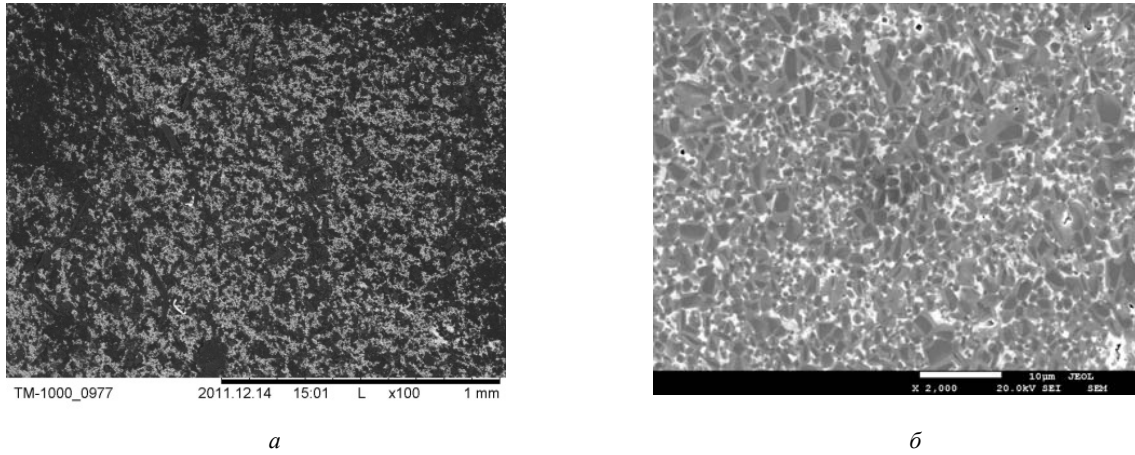


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения наноструктурированных твердых сплавов TiCN – (Ni, Mo), модифицированных наночастицами: а – характер поверхности излома и распределение фазовых составляющих композита; б – поверхность шлифа

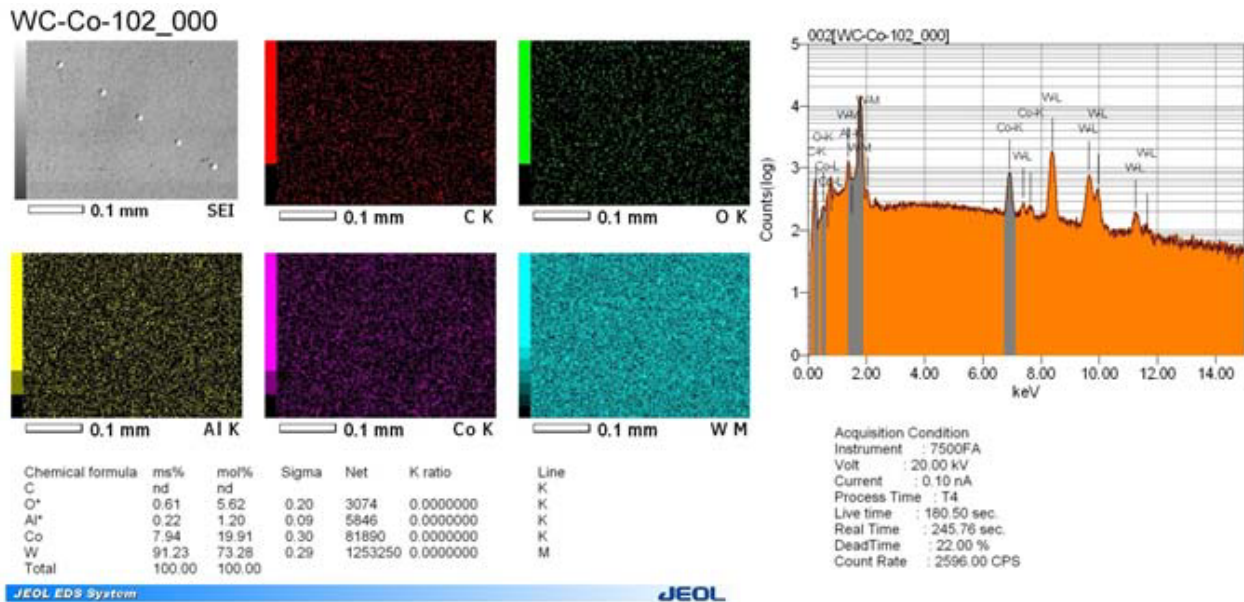
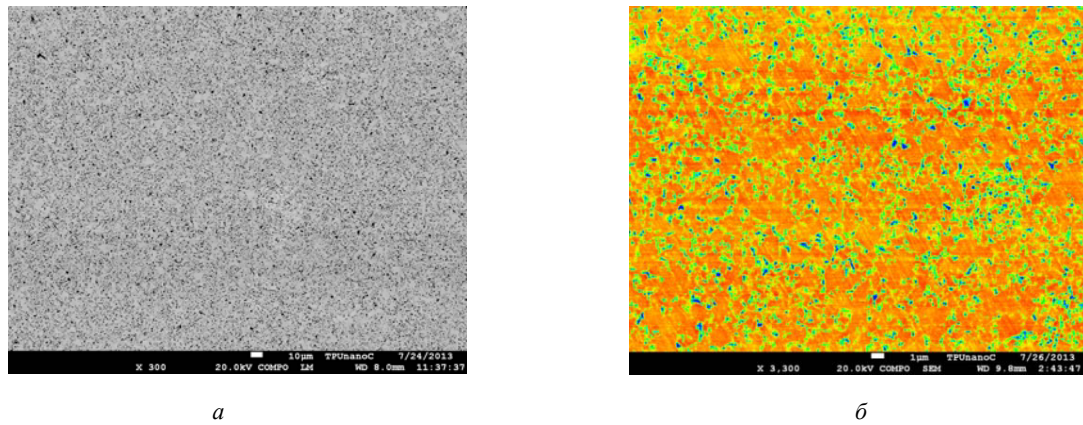


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения наноструктурированного твердого сплава (а, б) и EDS-карта локального залегания легирующего компонента на поверхности твёрдосплавного композита, изготовленного на основе микронного порошка с добавками оксида алюминия (в)

Сравнительные характеристики твердосплавных композитов, модифицированных наночастицами керамики

Образцы твердых сплавов		Физико-механические характеристики изготовленных образцов			
		Твердость HV, ГПа	Предел прочности при изгибе $\sigma$ , ГПа	Трещиностойкость $K_{Ic}$ , МПа · м <sup>1/2</sup>	Размер зерна $d_{cp}$ , мкм
Микрокристаллические	ВК15	12,7	2,10	15,0	2,51
	ВК15 + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,7	2,54	21,6	2,33
	ВК10КС	15,1	2,10	14,0	4,03
	ВК10КС + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,1	2,68	19,3	3,87
Квазинанокристаллические	ВК6*	19,5 ± 0,6	2,03 ± 0,1	9,1 ± 0,6	0,2
	ВК6 + 2% ZrO <sub>2</sub> *	20,4 ± 0,6	2,17 ± 0,1	9,3 ± 0,7	0,12
	ВК6 + 4% ZrO <sub>2</sub> *	22,0 ± 0,6	2,09 ± 0,1	9,7	0,022

\* Результаты получены в Центре нанотехнологий Национально-исследовательского Томского политехнического университета (ТПУ).

Изучение микроструктурных параметров твердого сплава методами растровой электронной микроскопии в сочетании с использованием поэлементного анализа свидетельствует о высокой статистической однородности взаимного распределения компонентов композита (зерен карбидов вольфрама, прослойки металла-связки и модифицирующих добавок наночастиц) по объему (рис. 7).

Легирующие нанодобавки оказывают не только ингибирующее воздействие, но изменяют также параметры микроструктуры (средний размер карбидного зерна, средняя толщина прослойки связующего, смежность карбидных зерен, протяженность карбидных границ и др.), дисперсно упрочняют собственно прослойку связующего и повышают физико-механические и эксплуатационные свойства твердосплавного композита в целом [3]. Результаты совместных работ с Национально-исследовательским Томским политехническим университетом [11; 12] свидетельствуют о положительном влиянии добавок наночастиц на свойства стандартных твердых сплавов, что объясняется, прежде всего, изменением их структурных параметров. Формирование наноструктурных фрагментов в объеме металлической кобальтовой прослойки обеспечивает снижение до субмикронных размеров ее толщины между карбидными зернами; реализуется известный в материаловедении эффект дисперсного упрочнения (рис. 8, табл. 2) и повышение трещиностойкости (рис. 9).

Чрезвычайно важным фактом, который был обнаружен и повторялся при изучении микроструктуры твердосплавных материалов, модифицированных наночастицами в условиях ЦЗЛ УНТЦ Кировградского завода твердых сплавов и ТПУ, является стабильное снижение среднего размера карбидных зерен основной фазы WC, TiC (рис. 8), также данные приведены в работах [12; 13].

Результаты рентгенофазового анализа консолидированных образцов показали, что изготовленный методом SPS твердосплавный композит, легированный наночастицами диоксида циркония в количестве 1 %, имеет средний размер кристаллитов (ОКР) карбида вольфрама 244 нм. Повышение содержания легирующей

добавки до 3 % приводит к существенному ограничению процессов роста размеров зерна: средний размер ОКР для этих образцов составил величину в диапазоне от 151 до 163 нм. Средний размер ОКР кобальтовой матрицы по данным РФА не превышает 22 нм.

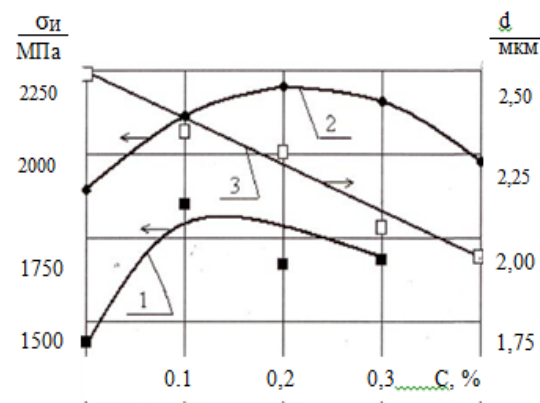


Рис. 8. Изменение прочности на изгиб ( $\sigma_n$ ) и размера карбидного зерна ( $d$ ) в зависимости от концентрации нанодобавок ( $C$ ): 1 – ВК6–наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – ВК15–наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – изменение размера зерна WC в зависимости от концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – нано

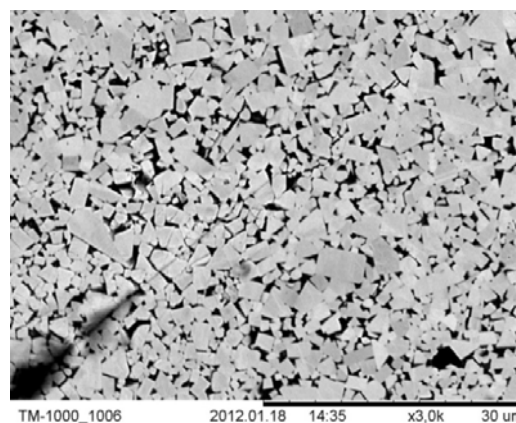


Рис. 9. Релаксация напряжений во фронте распространения трещины (от угла отпечатка пирамидки Виккерса) WC–Co–наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Заключение.** Результаты проведенных комплексных параметрических исследований свидетельствуют, что при модифицировании твердосплавных композиций наночастицами реализуется известный в материаловедении принцип «состав–структура–свойства». Применение разработанных составов наноструктурированных твердосплавных композитов, усовершенствование технологии их изготовления за счет предварительного плакирования слоем наноксидов и дополнительной термомеханической обработки обеспечивают в итоге равномерное распределение фаз (зерен карбидов вольфрама, титана, карбонитрида, прослойки металла-связки и модифицирующих добавок наночастиц) по объему твердосплавного композита, снижение среднего размера карбидного зерна и толщины кобальтовой прослойки и, как результат, дисперсное упрочнение связующего и твердосплавного композита в целом. Сопоставление результатов расчетных (по модели) и экспериментальных исследований (методами растровой электронной микроскопии в сочетании с использованием поэлементного анализа) показывают удовлетворительное совпадение прогнозируемых параметров микроструктуры и прочностных свойств с достигнутыми.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-08-00508).

**Acknowledgements.** This work was financially supported by RFBR (grant № 14-08-00508).

#### Библиографические ссылки

1. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Прочность наноструктур // УФН, 2009, Т. 179, № 4. С. 337–358.
2. ZakFang Z., Wang Xu, Taegong Ryu, KyuSupHwang H. Y. Sohn. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review // *Int. journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2009. Vol. 27. P. 288–299.
3. Microstructure analysis and mechanical properties of a new class of  $Al_2O_3$ -WC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering / K. Nayak Pramoda [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. 2013. Vol. 33. P. 3095–3100.
4. Гордеев Ю. И., Абкарян А. К., Зеер Г. М. Перспективы использования нанопорошков для повышения эксплуатационных характеристик твердосплавного инструмента // *Технология машиностроения*. 2008. № 9. С. 31–35.
5. Нанопорошки карбида вольфрама для твердых сплавов WC-Co / А. А. Ремпель [и др.] // *IV Всерос. конф. по наноматериалам : сб. материалов*. М. : ИМЕТ РАН, 2011. С. 71.
6. Гордеев Ю. И., Абкарян А. К., Зеер Г. М. Конструирование и исследование твердосплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами // *Перспективные материалы*. 2012. № 5. С. 76–88.
7. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. М. : Изд. дом «Руда и металлы», 2005. 415 с.
8. D. Vollath and D. V. Szabo. Coated nanoparticles: A new way to improved nanocomposites // *Journal of Nanoparticle Research*. 1999. Vol. 1. P. 235–242.
9. Гордеев Ю. И., Абкарян А. К. Возможности повышения прочности твердосплавных материалов и эксплуатационной стойкости режущего инструмента путем применения термомеханической обработки // *Станки и инструмент*. 2013. № 3. С. 30–34.
10. Панов В. С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М. : МИСИС, 2001. 452 с.
11. Gordeev Yu. I., Abkaryan A. K., Binchurov A. S., Jasinski V. B. Design and Investigation of Hard Metal Composites Modified by Nanoparticles // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040. P. 13–18.
12. Разработка эффективных путей управления структурой и свойствами твердосплавных композитов, модифицированных наночастицами / Ю. И. Гордеев [и др.] // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Техника и технологии»*. 2014. Т. 7, № 3. С. 270–289.
13. Гордеев Ю. И., Абкарян А. К., Зеер Г. М., Лепешев А. А. Влияние добавок легирующих керамических наночастиц на структурные параметры и свойства твердых сплавов // *Вестник СибГАУ*. 2013. Вып. 3(49). С. 174–181.

#### References

1. Andrievski R., Glazer A. Strength of nanostructures. *UFN*, 2009, vol. 179, no. 4, p. 337–358.
2. ZakFang Z., Wang Xu, Taegong Ryu, KyuSupHwang, H. Y. Sohn. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review. *Int. journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2009, vol. 27, p. 288–299.
3. Pramoda K. Nayak, Hao-Tung Lin, Man-Ping Chang, Wei-Hsio Chen, Jow-Lay Huang. Microstructure analysis and mechanical properties of a new class of  $Al_2O_3$ -WC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, vol. 33, p. 3095–3100.
4. Gordeev Yu. I., Abkaryan A. K., Zeer G. M. [Using nanopowders to improve the performance of hard alloy tools]. *Tekhnologiya mashinostroeniya*, 2008, no. 9, p. 31–34 (In Russ.).
5. Rempel' A. A., Kurlov A. S., Tsvetkov Yu. V. [et al.]. [Tung-sten-carbide nanopowder for WC-Co hard alloys]. *IV Vseros. konf. po nanomaterialam : sb. materialov*. [Proceedings of the Fourth All-Union Conference on Nanomaterials]. Moscow, IMET RAN, 2011, p. 71 (In Russ.).
6. Gordeev Yu., Abkaryan A., Zeer G. [Design and research of carbide and ceramic composites modified nanoparticles]. *Perspektivnye materialy*. 2012, no. 5, p. 76–88 (In Russ.).
7. Falkowski V., Klyachko L. *Tverdye splavy*. [Hard alloys]. Moscow, Izdatel'skii dom "Ruda i metally" Publ., 2005, p. 415.

8. Vollath D., Szabo D. V. Coated nanoparticles: A new way to improved nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research*. 1999, vol. 1, p. 235–242.
9. Gordeev Yu., Abkaryan A [Possibility of increasing the strength of carbide materials and operational stability of the cutting tool through the use of thermomechanical processing]. *Stanki i instrument*. 2013, no. 3, p. 30–34 (In Russ.).
10. Panov V. *Tekhnologiya i svoistva spechennykh tverdykh splavov i izdelii iz nikh* [Technology and properties of sintered hard alloys and products made of them]. Moscow, MISA Publ., 2001, 452 p.
11. Gordeev Yu. I., Abkaryan A. K., Binchurov A. S., Jasinski V. B. Design and Investigation of Hard Metal Composites Modified by Nanoparticles. *Advanced Materials Research*. 2014, vol. 1040, p. 13–18.
12. Gordeev Yu., Abkaryan A., Binchurov A., Jasinski V., Karpov I., Lepeshev A., Hasanov O., Dvilis E. [Development of effective ways to control the structure and properties of carbide composites modified nanoparticles]. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo Universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii*. 2014, vol. 7, no. 3, p. 270–289 (In Russ.).
13. Gordeev Yu., Abkaryan A., Zeer G, Lepeshev A. [Effect of alloying additions of ceramic nanoparticles on the structural parameters and properties of hard alloys]. *Vestnik SibGAU*, 2013, no. 3(49), p. 171–181(In Russ.).

© Гордеев Ю. И., Абкарян А. К., Ясинский В. Б., Бинчуров А. С., Вадимов В. Н., 2014