

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
им. И. Н. Францевича

На правах рукописи
УДК 621.182: 762.5

ОРЛОВСКАЯ Нина Анатольевна

РАЗРАБОТКА ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ВЫСОКИМИ ФИЗИКО -
МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КОНСТРУКЦИОННОГО И
ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Специальность: 05.16.06 - Порошковая металлургия и
композиционные материалы

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1993



00753994 (.)

Ордена Трудового Красного Знамени
Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича Академии
Наук Украины

AB 27.805

Научные руководители: член корреспондент АН Украины, д. т. н.
проф. С. А. Фирстов
доктор физико-математических наук
О. Н. Григорьев

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, проф.
С. М. Баринов
кандидат химических наук
Б. Н. Павликов

Будущая организация: завод им. Петровского (г. Киев)

Защита состоится "12" июня 1993г. в "___" часов
на заседании специализированного совета Д 016.23.02
Ордена Трудового Красного Знамени

Института проблем материаловедения АН Украины по адресу:
252680, Киев-680, ГСП, ул. Кржижановского 3

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем
материаловедения АН Украины

Автореферат разослан "___" _____ 1993г.

Ученый секретарь
специализированного совета
доктор технических наук

Р. Б. Минакова

1.1. Актуальность работы

Научно-технический прогресс предопределяет необходимость создания новых материалов, т.к. значительное улучшение долговечности деталей и конструкций машин и агрегатов в большинстве случаев можно достичь только путем применения новых материалов. В качестве конструкционного и инструментального материала в ряде отраслей техники применяют керамические оксидные тугоплавкие соединения. Это связано с комплексом уникальных свойств, присущих керамике - высокой прочностью при малом удельном весе, химической инертностью, отсутствием сродства с подавляющим большинством металлов. Однако широкое использование керамических материалов в технике ограничивается их недостаточной надежностью вследствие отсутствия фундаментальных знаний о физико-механических основах технологии, о структуре и способах ее регулирования, о физике и механике разрушения при различных термомеханических воздействиях, а также из-за ряда недостатков, основными из которых является хрупкость, слабая стойкость при воздействии ударных нагрузок и др. В связи с этим, является актуальным изучение физики процессов формирования структуры оксидной керамики, которая определяется технологическими приемами ее получения, а также работа над созданием керамических материалов, обладающих повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Настоящая работа выполнена в соответствии с темами ИПМ АН Украины - 1.6.2.8; 1.6.2.18; 1.6.2.42; 1.6.2.167.

1.2. Цель работы. Разработка горячепрессованных керамических материалов в системе $Al_2O_3 - ZrO_2$ с добавками Y_2O_3 и TiN , установление корреляционных зависимостей между условиями получения, структуро- и фазообразованием, действием механизмов упрочнения и механическими характеристиками; разработка на основании полученных зависимостей оптимальной технологии получения и составов керамики конструкционного и инструментального назначения.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи исследования:

- исследование характеристик порошков, полученных различными методами и их влияние на свойства ГП керамики $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$;
- исследование микроструктуры, фазового состава, особенностей напряженного состояния материала, действие механизмов упрочнения и

влияние этих параметров на механические свойства керамики на основе Al_2O_3 с различным количеством как ZrO_2 , так и Y_2O_3 ;

- исследование влияния температуры горячего прессования на структурообразование, фазовый состав, стабильность фаз ZrO_2 и механические свойства керамики $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$;

- изучение влияния TiN на механические свойства керамики $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$ при комнатной и повышенных температурах;

- исследование износостойкости керамики $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$ и $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) - TiN$.

1.3. Научная новизна работы.

1. Проведено всестороннее исследование керамических порошков в системе $Al_2O_3 - ZrO_2(Y_2O_3)$ и установлено влияние характеристик порошков на структуру и свойства горячепрессованных материалов.

2. Проведено систематическое исследование механических свойств (σ_f , K_{Ic} , H_v , ϵ) горячепрессованных материалов на основе Al_2O_3 с различным количеством как второй фазы ZrO_2 , так и стабилизирующей добавки Y_2O_3 .

3. Установлены механизмы, вносящие вклад в повышение механических свойств керамики, при этом определены составы, для которых предпочтительное действие оказывает один из механизмов упрочнения, при незначительном влиянии других, а также обнаружена корреляция между напряженным состоянием материала и его прочностью.

4. Установлено, что введение в керамику системы $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$ дисперсноупрочняющей добавки TiN позволяет повысить трещиностойкость и прочность, особенно при повышенных температурах.

5. Изучено влияние количества стабилизирующей добавки Y_2O_3 в ZrO_2 на прочность при комнатной температуре, а также высокотемпературную прочность композитов $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) - TiN$.

1.4. Практическая ценность и реализация результатов работы.

В результате проведенных исследований разработана технология изготовления керамического материала инструментального и конструкционного назначения на основе оксида алюминия с добавками ZrO_2 , $ZrO_2(Y_2O_3)$ и TiN методом горячего прессования.

Изученные закономерности влияния температуры горячего прессования, структуры, химического и фазового состава на физико-механические и эксплуатационные свойства позволяют получить материалы с их

оптимальным сочетанием. Они также могут быть использованы при разработке новых высокопрочных и износостойких материалов для различных отраслей машиностроения. Оценочные и опытно-промышленные и стендовые испытания режущих пластин и элементов пластин для средств индивидуальной защиты из полученных материалов были проведены в Особом конструкторско - технологическом бюро ИПМ АН Украины (г. Киев), во Всесоюзном научно-исследовательском институте инструмента (г. Москва), на заводе "Моторостроитель" (г. Пермь), в Институте сухопутных войск (г. Киев). Режущие пластины показали хорошие эксплуатационные свойства и перспективность использования полученных материалов для обработки чугуна и стали при определенных условиях работы. Испытания элементов пластин показали возможность использования материала в качестве средств индивидуальной защиты. Работаны ТУ и ТИ на производство шихты (N 541-30-93) и заготовок (N 542-30-93) режущих керамических пластин на основе Al_2O_3 .

1.5. Апробация работы. Основные результаты работы и отдельные ее положения доложены и обсуждены на: XVI Всесоюзной научно-технической конференции по порошковой металлургии (г. Свердловск, 1989); конференции "Физико-химические и технологические характеристики высодисперсных материалов" (г. Дрогобыч, 1989); конференции "Физическое материаловедение и физико-химические основы создания новых материалов" (г. Львов, 1989); конференции "Прочность, пластичность материалов и новые процессы их получения и обработки" (г. Минск, 1990); конференции "Современные проблемы порошковой металлургии, керамики и композиционных материалов" (г. Киев, 1990); 7-ой Международной конференции "Ceramics today - tomorrow's ceramics" (Италия, 1990); конференции "Актуальные вопросы материаловедения" (г. Львов, 1991); 2-ой конференции Европейского керамического общества (Германия, 1991); Всесоюзной конференции "Оксид циркония" (г. Звенигород, 1991); семинаре "Механика и физика разрушения хрупких и малопластичных материалов" (г. Рига, 1991); 8-ой металлографической конференции (ЧССР, 1992), Украинско - немецком семинаре "Прочность, надежность компонентов конструкционной керамики" (Германия, 1992).

1.6. Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Концентрационные зависимости механических свойств (бг, Кис,

H_v , ϵ), их взаимосвязь с фазовым составом, напряженным состоянием и структурой материала. Условия действия различных механизмов, повышающих механические свойства керамики в зависимости от состава материала.

2. Обоснование выбора температурного режима горячего прессования керамики с улучшенными механическими свойствами.

3. Результаты исследования влияния дисперсноупрочняющей добавки TiN на высокотемпературные свойства керамики $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$.

4. Рекомендации по применению материалов на основе оксида алюминия в качестве режущего инструмента.

1.7. Публикации.

По материалам работы опубликовано 14 печатных работ, из них одно решение о выдаче авторского свидетельства.

1.8. Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, приложений. Материал изложен на 176 страницах, содержит 79 рисунков, 9 таблиц, библиографический список из 184 наименований

2. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении показана актуальность темы, составившей предмет исследований, кратко изложены содержание и структура работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту и научная новизна диссертационной работы.

2.1. Глава 1. Литературный обзор.

Показана перспективность применения в качестве конструкционного и инструментального материала керамики на основе Al_2O_3 с добавками ZrO_2 (ZTA), т.к. она имеет высокие механические и эксплуатационные свойства. Проведен анализ теоретических моделей, объясняющих механизмы повышения прочности и трещиностойкости керамик, содержащих диоксид циркония. Рассмотрены следующие модели:

- фазовое превращение ZrO_2 , вызываемое приложением внешнего напряжения;

- микроратрескивание;

- упрочнение, связанное с возникновением поверхностного сжатого слоя;

- отклонение и торможение трещин на частицах второй фазы;

- переориентация доменов $t\text{-ZrO}_2$ при приложении внешних напряжений;
- обратимое фазовое превращение ZrO_2 ;
- образование мостиков, связывающих берега трещины при ее распространении.

Интерпретация теорий повышения вязкости разрушения и прочности ЗТА на практике показывают большую неопределенность. Поведение этих материалов показывает сложные зависимости, включающие эффекты содержания ZrO_2 , количество которого влияет на критическое превращение из тетрагональной в моноклинную фазу, различные вклады от микрорастрескивания, иногда весьма сильные эффекты поверхностного сжатия, вызванного механической обработкой. В некоторых случаях существуют веские доказательства повышения K_{IC} в результате мартенситного превращения, в других - повышение K_{IC} связывают с образованием микротрещин, в некоторых материалах проявляются совместные эффекты, а также доменная переориентация $t\text{-ZrO}_2$. Делается вывод, что преобладающий механизм повышения вязкости в ЗТА зависит от материала и технологии, и что каждая система требует исчерпывающего исследования, чтобы выяснить преобладающий источник прочности и трещиностойкости.

Для эффективного управления технологическим процессом получения высокопрочной керамики необходимо контролировать все основные характеристики порошка. На основании проведенного анализа публикаций сформулированы основные требования к исходным порошкам $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$:

- чистота по исходным примесям, вызывающим появление стекловидных зернограницных фаз, которые могут вызывать аномальный рост зерен матричной фазы, а также способствуют снижению высокотемпературной прочности;
- высокая дисперсность и узкая полоса распределения по размерам как кристаллов, так и агломератов;
- образование относительно мягких, легко разрушаемых агломератов;
- оптимальный фазовый состав, обеспечивающий максимальное действие различных механизмов упрочнения.

Проведен анализ публикаций, рассматривающий различные аспекты физико-механических свойств керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Рассмотрено влияние различного количества второй фазы ZrO_2 , а та-

иже количества стабилизирующей добавки Y_2O_3 на механические свойства и фазовый состав исследуемых материалов. Следует добавить, что из-за различий в методах приготовления порошков и спеченных материалов наблюдаются значительные несовпадения механических свойств для одинаковых составов керамики.

В керамике системы ZTA были достигнуты высокие значения прочности при комнатной температуре, однако при этом прочность значительно уменьшается при высоких температурах, что обычно связывают с "выключением" механизма трансформационного упрочнения частиц ZrO_2 . Одним из путей повышения высокотемпературной прочности является добавление в композит карбидов тугоплавких металлов, которые образуя каркасную структуру препятствуют зернограничному скольжению Al_2O_3 и ZrO_2 при повышенных температурах. В то же время карбиды тугоплавких металлов термодинамически менее стабильны, а также механическая и термическая совместимость структурных составляющих у них ниже, чем у нитридов, поэтому в качестве дисперсноупрочняющей фазы желательнее выбирать нитриды тугоплавких металлов.

В настоящее время экспериментальные данные о взаимосвязи микроструктуры, фазового состава, внутренних напряжений полученных материалов на основе ZTA и их свойств недостаточны и часто противоречат друг другу. Также нет полных сведений о влиянии температуры горячего прессования на различные характеристики керамики, не исследован износ керамики $Al_2O_3-ZrO_2$ и $Al_2O_3 - ZrO_2 - TiN$ различных составов, поэтому в завершении главы сформулированы задачи исследования.

2.2. Глава 11. Исходные порошковые композиции, технология изготовления материалов и методы исследования.

Объектами исследования в работе были шихты $Al_2O_3 - ZrO_2(Y_2O_3)$, полученные различными методами - по традиционной керамической технологии (смешивание в требуемой пропорции и размол в шаровой мельнице); совместным осаждением из растворов солей; криохимическим и плазмохимическим синтезом. Морфология и структура частиц порошка была изучена с помощью растрового и просвечивающего электронных микроскопов. Распределение частиц по размерам изучено на основе нескольких методов: дифракции лазерного луча, фотоседиментации и ртутной порометрии. Химический состав порошков контролировали рентгенофлуоресцентным, атомноабсорбционным и эмиссионным спектральными методами. Фазовый состав порошков изучали методом рентгенофазового анализа.

Для получения керамических образцов использовали метод горячего прессования. Для удаления с горячепрессованных образцов поверхностного дефектного слоя заготовки шлифовали алмазным кругом зернистостью 100/80. Параметры структурного состояния изучали электронномикроскопическим, микрорентгеноструктурным, рентгенофазовым анализами, а также методом рентгеновской тензометрии.

Материалы характеризовались : плотностью, прочностью при трехточечном изгибе, твердостью по Биккерсу, трещиностойкостью, определяемой методом индентирования и методом изгиба надрезанных образцов, износостойкостью при абразивном изнашивании и трении с металлом. Износостойкость образцов также определяли при обработке резанием стали и чугуна.

2.3. Глава III. Влияние способа получения порошка на структуру и свойства керамики системы $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$.

Существует множество разнообразных методов получения порошковых керамических композиций. Представляет интерес изучить наиболее характерные из них, для того, чтобы аттестовать порошки, получаемые этими методами и выделить наиболее важные параметры порошка, влияющие на механические свойства керамики. Для этой цели были выбраны методы, указанные в главе 2, как наиболее типичные, и в то же время разнообразные, с использованием которых порошки различались по большинству существенных признаков. Микроскопические исследования морфологии и структуры порошков, показали значительные различия между ними. Так, частицы $\alpha - Al_2O_3$ используемые для механического смешивания порошков имели правильную кристаллическую форму с $d_{ср} - 2,5$ мкм, характерную для Al_2O_3 , полученного методом Байера. $m - ZrO_2$, производства ДЗХР, состоял из нескольких структурных элементов с размерами от 0.05 до 5.5 мкм. После размола в шаровой мельнице происходит уменьшение среднего размера частиц до 1 мкм. Порошок, полученный совместным осаждением из раствора солей - частичнорентгеноаморфный, ультрадисперсный, состоит из $t - ZrO_2$ и $\gamma - Al_2O_3$, который представлен частицами игольчатой формы. Криохимическим синтезом был получен ультрадисперсный порошок, содержащий $\eta - Al_2O_3$ и $t - ZrO_2$. После отжига криохимического порошка $S_{уд}$ значительно уменьшилась от 89 до 2.1 м²/г, одновременно увеличивая размер агломератов и кристаллитов, произошло модификационное превращение $\eta \rightarrow \alpha - Al_2O_3$ и исчезла внутриагломератная пористость. Порошок,

полученный методом ПХС содержал примесей до 1 %, т.е. на порядок больше, чем остальные. Он содержал смесь различных фаз как Al_2O_3 (γ, δ), так и ZrO_2 (m, t, c). Порошок имел сферическую форму как кристаллитов, так и агломератов. Различия в характеристиках порошков привели к соответствующим различиям в структуре и свойствах горячепрессованных материалов. Характеристики горячепрессованной керамики представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики ПН керамики (Т - 1500°C, P - 25 МПа, τ - 1 час).

N шихты	Фаз. состав (Ср-ний р-р)						σ_r	ρ	K_{1c}	H_v		
	ZrO_2		зерна, мкм	бг		ρ					K_{1c}	H_v
	(масс. доли).%			МПа								
	m	t	c	ZrO_2	Al_2O_3	ρ					K_{1c}	H_v
N 1 (мех. см.)	18	72	10*	1.1	3.2	800	4.48	7	15			
N 3 (СОС)	14	86	-	0.56	1.7	430	4.00	-	-			
N 4 (кр. с-а)	4.3	96.7	-	0.4	1.3	500	3.93	7.4	16,5			
N 5 (кр. с-а)	2	98	-	0,3	1,1	700	4.27	7.1	17,2			
N 6 (ПХС)	45	45	10	2.5	2.5	254	3.5	-	-			

* В шихте .1 существует t' -фаза, в результате фазового перехода $c+t'$ - ZrO_2 при охлаждении после горячего прессования.
Во всех случаях Al_2O_3 существует в α - форме

Свойства полученных в одинаковых условиях материалов определяются их структурой. Наименьший размер зерен как Al_2O_3 , так и ZrO_2 (см. табл. 1) имеют материалы из наиболее дисперсных порошков. Зерна Al_2O_3 в этих керамиках имеют внутренние диффузионные поры, образующиеся по двум причинам: 1) в результате фазового перехода $\gamma-\alpha$ или $\nu-\alpha$ Al_2O_3 , который сопровождается увеличением плотности и уменьшением удельной поверхности порошка; 2) из-за разницы КТР Al_2O_3 и ZrO_2 , способствующей различной скорости уплотнения этих фаз. Также, в связи с высокой дисперсностью порошка, в процессе спекания происходит значительная рекристаллизация и формируется структура с внутриверенными частицами ZrO_2 .

В керамике из криохимического порошка наблюдалась значительная неоднородность в распределении фаз Al_2O_3 и ZrO_2 . В результате шлифования возрастает количество $m-ZrO_2$ на шлифованной поверхности по сравнению с объемом образца, что свидетельствует о способности к трансформационному превращению ZrO_2 , вероятно из-за присутствия пористости, т.е. свободного объема. Прочность этой керамики оказалась невысокой из-за наличия внутризеренной пористости и не гомогенного распределения фаз.

Представляло интерес сравнить свойства керамики, полученной из порошка, содержащего Al_2O_3 в α -фазе, т.е. не претерпевающей никаких фазовых переходов в процессе ГП с керамикой, в которой $\eta \rightarrow \alpha$ -переход Al_2O_3 происходит во время ГП. Для этого часть криохимического порошка отожгли при $t=1320^\circ C$ в течении 2 часов. Оказалось, что керамика после ГП, несмотря на значительное уменьшение $S_{уд}$ порошка, имела $d_{Al_2O_3} \sim 1,1$ мкм, $d_{ZrO_2} \sim 0,6$ мкм. Пор внутри зерен Al_2O_3 было значительно меньше и керамика имела более высокие значения плотности и прочности, а также более гомогенное распределение фаз. В результате шлифования наблюдается незначительный прирост $m-ZrO_2$ ($\Delta C_m \approx 4\%$), из-за отсутствия пористости способность к превращению $t \rightarrow m-ZrO_2$ минимальна. Трещиностойкость приблизительно одинакова для обеих керамик, однако из-за присутствия пористости наблюдается тенденция к некоторому повышению K_{1c} у керамики, полученной из $\eta - Al_2O_3$.

Образцы, полученные из шихты ПХС имели высокую пористость обусловленную фазовым переходом из метастабильных модификаций в α -фазу, и слабые границы зерен из-за присутствия стеклофазы, что явилось причиной низкой прочности этого материала.

Образцы, спрессованные из шихты, полученной механическим смешиванием компонентов, имели наиболее высокую прочность (таб.1), несмотря на достаточно большое количество $m-ZrO_2$ в объеме образцов ($C_m \approx 16\%$) и не наименьший размер зерен Al_2O_3 , Y_2O_3 в процессе ГП перераспределился соответствующим образом, преимущественно сконцентрировавшись в зернах ZrO_2 , стабилизируя тетрагональную фазу. Обсуждение причин, приводящих к высокой прочности данной керамики приведено в главе 4.

Проведенные исследования показали большую разницу в структуре и механических свойствах керамики одного и того же химического состава, полученной в одинаковых условиях, но из различных исход-

ных материалов. Было определено, что из шихт, полученных различными способами, наивысшую прочность имела керамика из промышленного порошка. Поэтому это сырье было выбрано для проведения дальнейших исследований, а также потому, что оно имеет низкую себестоимость по сравнению с порошками, полученными такими методами как крио- или плазмохимический синтез или совместное осаждение из растворов солей.

Несмотря на то, что полученные данные относятся к конкретным смесям компонентов и наблюдавшиеся закономерности вряд ли могут быть распространены на все подобные материалы, их можно считать достаточно характерными для композитов системы $Al_2O_3 - ZrO_2$ (Y_2O_3).

2.4. Глава IV. В этой главе изложены результаты исследования механических свойств, фазового состава, структуры керамики $Al_2O_3 - ZrO_2$ (Y_2O_3) с различным количеством как второй фазы ZrO_2 , так и стабилизирующей добавки Y_2O_3 , а также влияния $T_{гп}$ на характеристики материала.

Исследование влияния содержания ZrO_2 в керамике на прочность показало, что характер зависимостей определяется содержанием стабилизатора Y_2O_3 и все зависимости имеют максимум при различном содержании ZrO_2 (рис.1а). Для составов, где ZrO_2 не стабилизирован Y_2O_3 , максимум σ_f имеет состав, при котором еще не наблюдается существенного спонтанного микрорастрескивания матрицы в окрестности частиц ZrO_2 , которые преимущественно находятся в t - модификации.

Зависимости трещиностойкости, абразивной и механической износостойкости (ϵ) также имеют максимум для этих составов при 10 масс % ZrO_2 (рис.1 б,в). Повышенные значения σ_f, K_{Ic} и ϵ керамики $Al_2O_3 - 10$ масс % ZrO_2 объяснимы тем, что на поверхности разрушения осуществляется фазовый переход из $t \rightarrow m - ZrO_2$, из-за которого происходит увеличение механических свойств. В этой керамике присутствуют микротрещины, т.к. часть зерен (30%) ZrO_2 самопроизвольно при охлаждении после ГП совершила переход из $t \rightarrow m - ZrO_2$, однако плотность их в материале незначительна, поэтому данная керамика способна упрочняться и по механизму микротрещиноватости. При рассмотрении напряженного состояния зерен Al_2O_3 и частиц $m - ZrO_2$ (рис.1г) видно, что при 10% ZrO_2 , те зерна, которые находятся в m -фазе, обладают относительно высокими напряжениями сжатия (~800 МПа). При последующем увеличении вводимой второй фазы происходит сильное

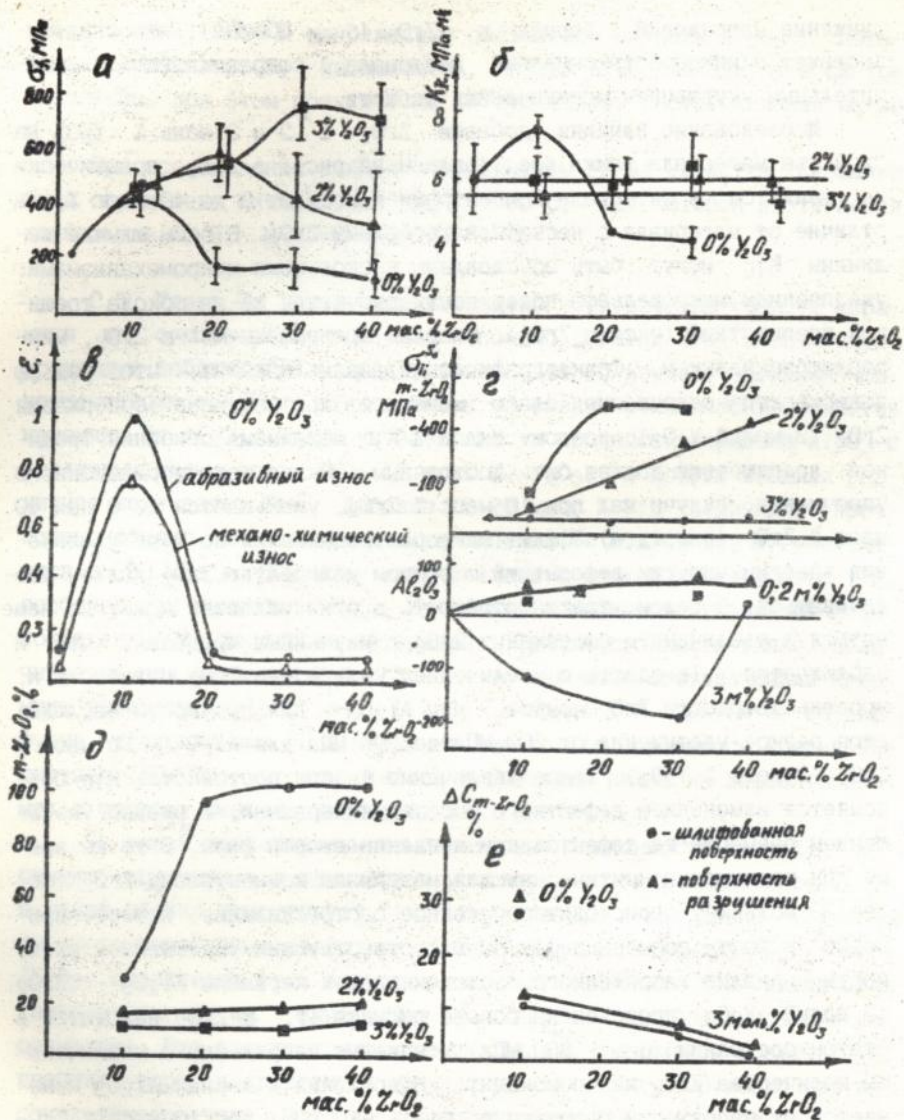


Рис.1 Концентрационные зависимости а) прочности; б) трещиностойкости; в) относительной износостойкости; г) внутренних напряжений в $m-ZrO_2$ и Al_2O_3 ; д) фазовые соотношения ZrO_2 в объеме образцов; е) прирост $m-ZrO_2$ при шлифовании и разрушении в керамике $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ различного состава

снижение напряжений в зернах m - ZrO_2 ($\sigma_{сж} \approx 200 \text{ МПа}$), что свидетельствует о микрорастрескивании материала, сопровождающееся значительным ухудшением механических свойств.

Исследование влияния добавки ZrO_2 с 2 и 3 моль % Y_2O_3 на свойства материала также представлены на рис. 1 а-д. K_{IC} практически не меняется в интервале концентрации ZrO_2 от 0 до 40 масс %, в отличие от материала с нестабилизированным ZrO_2 . В этом случае величины K_{IC} могут быть обусловлены несколькими микромеханизмами: увеличением микрорельефа поверхности раушения из-за обхода трещиной препятствий (частиц ZrO_2), фазовым превращением $t \rightarrow m$ - ZrO_2 , микрорастрескиванием. Фрактографический анализ показал, что рельеф поверхности разрушения слабо меняется при изменении содержания ZrO_2 (3 моль % Y_2O_3), поэтому вклад в K_{IC} механизма огибания трещиной препятствий должен быть постоянным. Вклад трансформационного упрочнения, будучи мал при 10 масс % ZrO_2 , уменьшается до 0 при 40 масс % ZrO_2 (рис. 1д, е). Эффект микрорастрескивания по мере увеличения энергии упругих деформаций с ростом количества ZrO_2 должен увеличиваться. В целом, трещиностойкость в этих условиях может не изменяться с увеличением содержания ZrO_2 в изученных пределах, что и наблюдается. Твердость с увеличением количества ZrO_2 падает, т.к. уровень твердости ZrO_2 меньше, чем Al_2O_3 . Для прочности наблюдается резкое увеличение от 200 МПа до 800 МПа для Al_2O_3 - 30 масс % ZrO_2 (3 моль % Y_2O_3). Такое увеличение σ_T при постоянстве K_{IC} объясняется изменением дефектного состояния керамики, а именно уменьшением размеров ее дефектов при введении второй фазы. В то же время при превышении критических для материала концентраций ZrO_2 (более 30 моль %), происходит спонтанное растрескивание, которое приводит к росту размера дефектов с соответствующим уменьшением прочности. Анализ напряженного состояния зерен керамики Al_2O_3 - ZrO_2 (3 моль % Y_2O_3) проведен на основе рисунка 1г. m - ZrO_2 находится в сжатом состоянии ($\sigma_{сж} = 800 \text{ МПа}$), снижения напряжений с увеличением количества ZrO_2 не происходит. Напряжения в зернах Al_2O_3 изменяются от напряжений растяжения ($\sigma_{раст.} = 10 \text{ МПа}$) при 10 масс % ZrO_2 до напряжений сжатия ($\sigma_{сж} = 200 \text{ МПа}$) при 30 масс % ZrO_2 . Однако при введении 40 масс % ZrO_2 происходит спонтанное микрорастрескивание с последующей релаксацией напряжений сжатия в матрице из Al_2O_3 , которые резко снижаются и даже изменяются до растягивающих. Наблюдается корреляция между зависимостью прочности при разных

концентрациях ZrO_2 и напряженным состоянием матрицы Al_2O_3 . Повышенные значения σ_f наблюдаются, когда Al_2O_3 находится в сжатом состоянии, при этом практически не существует растрескивания из-за $m-ZrO_2$.

При исследовании влияния температуры ГП на свойства керамики была определена оптимальная $T_{ГП} = 1700^\circ C$, при которой достигается наибольшие σ_f , K_{IC} и ρ материала.

2.5. Глава V. Эта глава посвящена исследованию свойств керамики на основе Al_2O_3 содержащей помимо добавки ZrO_2 дисперсноупрочняющую добавку TiN . Представляет интерес изучение влияния одновременного действия этих добавок на физико-механические свойства керамики из Al_2O_3 . Получены зависимости прочности керамики Al_2O_3 с различным количеством ZrO_2 (3 моль % Y_2O_3), в которую вводили различное количество TiN . Добавка 10-20 масс % TiN увеличивает прочность, однако при последующем увеличении ее количества σ_f уменьшается с 950 МПа до 600 МПа, что связано с плохой спекаемостью TiN , особенно при невысоких $T_{ГП}$. На плохую спекаемость указывают невысокие значения плотности материала. Трещиностойкость также увеличивается при введении TiN . Основными фазовыми составляющими керамики являются $\alpha-Al_2O_3$, m -, $t-ZrO_2$, а также TiN . Причем из-за диффузии углерода при ГП в керамике вместо TiN образуется соединение состава $TiC_x N_y$, что выражается в смещении пиков на дифрактограммах в сторону меньших углов.

На рис.2 представлены температурные зависимости σ_f и K_{IC} керамики, полученные в одинаковых условиях, но отличающиеся тем, что в одной из них присутствует TiN . Наличие TiN существенно улучшило высокотемпературные свойства. Известно, что керамика $Al_2O_3-ZrO_2$ (Y_2O_3) характеризуется значительным разупрочнением при увеличении температуры из-за "выключения" механизма трансформационного упрочнения. Это разупрочнение также связано с наличием примесей по границам зерен и приводит к интеркристаллитному разрушению при высоких температурах. В то же время введение TiN позволяет сохранить высокую прочность до более высоких температур, что связано с эффектом дисперсионного упрочнения и с тем, что наличие частиц TiN между зернами Al_2O_3 и ZrO_2 осложняет проскальзывание по их границам. При введении TiN меняется характер температурной зависимости K_{IC} : максимум K_{IC} смещается с 700 на $900^\circ C$, а также наблюдается повышение абсолютной величины K_{IC} ($\Delta K_{IC} = 1.5 - 2 \text{ МПа м}^{1/2}$).

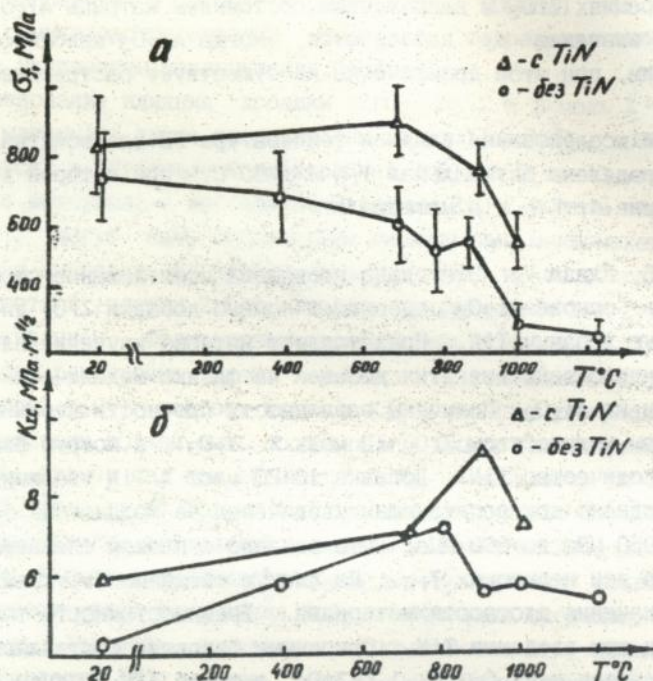


Рис.2 Температурные зависимости прочности (а) и трещиностойкости (б) керамики $Al_2O_3 - 30\% ZrO_2$ (3 моль % Y_2O_3) с добавкой и без TiN

Из керамики $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) - TiN$ были изготовлены режущие пластины для проведения испытаний по резанию. Результаты испытаний при точении с ударом серого чугуна С418 представлены на рисунке 3. Все испытанные пластины имеют нормальный характер износа как по передней, так и по задней поверхности, сколов и выкрашиваний режущей кромки не наблюдалось. Пластины, в составе которых отсутствуют стабилизирующая добавка Y_2O_3 несколько уступают по стойкости смешанной керамике ВОК 95С и ОНТ - 20 ($TV_3 = 0,3$ за 8 - 12 мин. работы). Пластины состава $Al_2O_3 - 30$ масс % ZrO_2 (3 моль % Y_2O_3) - 20 масс % TiN превышают по стойкости пластины ВОК 95С и ОНТ - 20 их стойкость соизмерима со стойкостью пластин нитридной керамики ($TV_3 = 0,3$ за 21 мин). Разработанный материал рекомендован для применения на заводе "Моторостроитель" (г.Пермь).

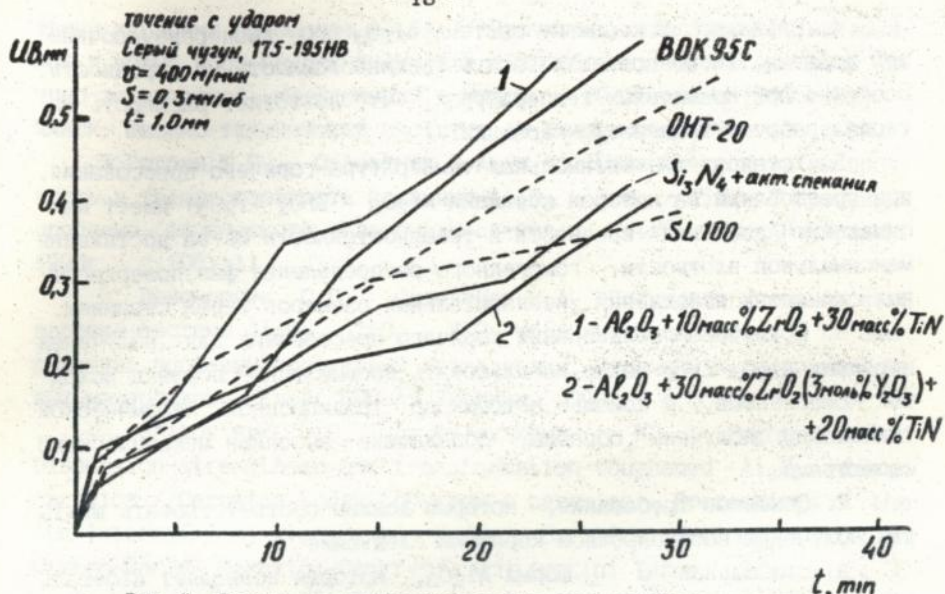


Рис. 3 Результаты сравнительных испытаний по резанию керамических пластин при точении с ударом серого чугуна СЧ18

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.

1. При исследовании концентрационных зависимостей Al_2O_3 с различным количеством как ZrO_2 , так и Y_2O_3 было обнаружено, что максимум прочности при изгибе соответствует содержанию 30 масс % ZrO_2 с 3 моль % Y_2O_3 , что связано с небольшими размерами дефектов Гриффитса, а также с благоприятным напряженным состоянием как матрицы Al_2O_3 , так и ZrO_2 .

2. Концентрационные зависимости трещиностойкости максимума не имеют, в тех случаях, где ZrO_2 стабилизирован Y_2O_3 , что обусловлено наложением эффектов различных механизмов упрочнения (огибания трещиной частиц второй фазы, фазовым превращением $t \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, микрорастрескиванием).

3. В случае керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ без стабилизатора, максимум трещиностойкости и прочности присутствует при 10 масс % ZrO_2 , что обуславливается действием механизма трансформационного упрочнения и микрорастрескивания.

4. Введение в керамику системы $Al_2O_3-ZrO_2$ дисперсноупрочняющей добавки TiN позволяет повысить трещиностойкость и прочность, особенно при повышенных температурах, что позволяет расширить интервал рабочих температур керамики.

5. Установлена оптимальная температура горячего прессования, при прессовании на которой керамика $Al_2O_3-ZrO_2 (Y_2O_3)$ имеет максимальные значения прочности и трещиностойкости из-за достижения максимальной плотности, гомогенного распределения фаз, поверхностных сжимающих напряжений, незначительных размеров зерен керамики.

6. В случае использования горячего прессования для получения керамики $Al_2O_3-ZrO_2$ можно использовать промышленные порошки исходных компонентов, с помощью которых по традиционной керамической технологии получены образцы, обладающие высокими механическими свойствами.

7. Основные требования, которым должны соответствовать шихты для получения высокопрочной керамики следующие:

- а) стабильная α - форма Al_2O_3 , которая позволяет избегать возникновения пористости при ГП керамики;
- б) дисперсное и равномерное распределение компонентов шихты;
- в) наличие примесей не должно превышать десятых долей процентов.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Григорьев О.Н., Гогоци Ю.Г., Орловская Н.А. Горячепрессованные материалы системы $Al_2O_3-ZrO_2-TiN$ // Порошковая металлургия. Тезисы докладов XVI всесоюзной научно-технической конференции в г. Свердловске, 17-19 мая 1989 года. - Свердловск: Институт металлургии УрОАИ СССР, 1989 - с. 39-40.

2. Гогоци Ю.Г., Михайленко А.А., Орловская Н.А. Технология получения криохимических порошков на основе Al_2O_3 // Физико-химические и технологические характеристики высокодисперсных материалов. - Киев: ИПМ АН Украины, 1989. - с. 46-48.

3. Гогоци Ю.Г., Григорьев О.Н., Орловская Н.А. и др. Упрочненная керамика на основе Al_2O_3 // Огнеупоры. - 1989 - N 11 - с. 10-13.

4. Гогоци Ю.Г., Орловская Н.А., Кривошей Г.С. Взаимосвязь между технологией получения, структурой, фазовым составом и свойс-

твами керамики на основе Al_2O_3 // Прочность, пластичность материалов и новые процессы их получения и обработки: Тезисы докладов научно-технической конференции в Минске, 29-30 марта 1990 года; Минск: Физико-технический институт АН Беларуси; 1990 г. с.89.

5. Гогоци Ю.Г., Орловская Н.А. и др. Влияние состава на прочность и трещиностойкость керамики $Al_2O_3 - ZrO_2 - TiN$ // Современные проблемы физического материаловедения. Киев: ИГМ АН Украины, 1990г. с.106-111.

6. Пономарчук С.Г., Орловская Н.А. Получение керамического порошка системы $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ криохимическим методом // Современные проблемы порошковой металлургии, керамики и композиционных материалов. Киев: ИГМ АН Украины, 1990г. - с.80-83

7. Grigor'ev O., Orlovskaya N., Gogotsi Yu. Dispersion-strengthened and transformation-toughened Al_2O_3 -based ceramics. // Ceramics today-tomorrow's ceramics: Proceedings of the 7th International Meeting on Modern Ceramics Technologies (7th Cimtec-World Ceramics Congress) Montecatini Terme, Italy, 24-30 June, 1990; - Italy, Elsevier, 1991. - p.2821-2830

8. Григорьев О.Н., Фирстов С.А., Орловская Н.А. Изготовление, свойства и применение керамики в системах $Al_2O_3 - ZrO_2$ и $Al_2O_3 - ZrO_2 - TiN$ // Оксид циркония: Тезисы докладов к Всесоюзной конференции в г.Звенигород, 9-11 сентября 1991г.; - Звенигород: Наука, 1990, с.27.

9. Grigoryev O.N., Gogotsi Yu.G., Orlovskaya N.A. Effect of TiN on the mechanical properties of $Al_2O_3 - ZrO_2$ ceramics // European Ceramic Society Second Conference, Augsburg, Germany, 11-14 September, 1991; - Germany, 1991 p.

10. Бабий О.А., Орловская Н.А., Андреева Н.Г. Влияние добавки ZrO_2 (3 моль % Y_2O_3) на механические свойства и структуру керамики на Al_2O_3 // Актуальные вопросы материаловедения. - Киев: ИГМ АН Украины, 1990. - с.81-88.

11. Гогоци Ю.Г., Григорьев О.Н., Орловская Н.А. Влияние способа получения шихты на структуру и свойства керамики системы $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ // Огнеупоры. - 1991 - №6 - с. 2-5.

12. Ковальченко А.М., Орловская Н.А. Дифференцированный подход в оценке износостойкости инструментальной керамики в системе $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$ // Трение и износ. - 1992. - Т.13 - №2. - с. 328-332.

13. Орловская Н.А., Пономарчук С.И., Хоменко Г.Е. Физико-меха-

нические свойства и разрушение хрупких керамик в системе $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$ // Механика и физика разрушения хрупких материалов. - Киев: ИПМ АН Украины, 1992. - с.88-93.

14. Решение о выдаче авторского свидетельства по заявке N 4903213 " Шихта для керамического инструментального материала на основе Al_2O_3 " Гогоци Ю.Г., Ярошенко В.П., Григорьев О.Н., Орловова Н.А. от 22.01.92 г. Приор. 21.01.91 г.

АНОТАЦІЯ

дисертаційної роботи по темі: "Розробка гарячепресованих композиційних керамічних матеріалів на основі оксиду алюмінію з високими фізико-механічними властивостями конструкційного та інструментального призначення "

В ряді галузей техніки використовують керамічні оксидні тугоплавкі сполуки. Актуальним є вивчення фізики процесів формування структури окисної кераміки, котра визначається технологічними прийомами її отримання, а також робота над створенням керамічних матеріалів зі збільшеними фізико - механічними та експлуатаційними властивостями. У зв'язку з цим, метою роботи є розробка гарячепресованих керамічних матеріалів у системі $Al_2O_3 - ZrO_2$ з додатками Y_2O_3 і TiN , встановлення кореляційних залежностей між умовами одержання, структуро- і фазоутворенням, дією механізмів зміцнення і механічними характеристиками, розробка на основі отриманих залежностей оптимальної технології отримання та складів кераміки конструкційного та інструментального призначення.

Для досягнення поставленої цілі були сформульовані і вирішені наступні задачі дослідження:

- дослідити характеристики порошків, отриманих різнманітними методами та їх вплив на властивості гарячепресованої кераміки $Al_2O_3 - ZrO_2(Y_2O_3)$;
- дослідити мікроструктуру, фазовий склад, особливості напруженого стану матеріалу, дію механізмів зміцнення та вплив цих параметрів на механічні властивості кераміки на основі Al_2O_3 з різнманітною кількістю як ZrO_2 , так і Y_2O_3 ;
- дослідити вплив температури гарячого пресування на структуроутворення, фазовий склад, стабільність фаз ZrO_2 і механічні влас-

тивості кераміки $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$;

- вивчити вплив TiN на механічні властивості кераміки $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$ при кімнатній та підвищених температурах;

- вивчити зносостійкість кераміки $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$ і $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) - \text{TiN}$.

Наукова новина.

- проведено всестороннє дослідження керамічних порошоків у системі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$, встановлено вплив характеристик порошоків на структуру і властивості гарячепресованих матеріалів.

- досліджені механічні властивості (σ_f , K_{1C} , H_v , ε) гарячепресованих матеріалів на основі Al_2O_3 з різною кількістю як другої фази ZrO_2 , так і стабілізуючого додатку Y_2O_3 .

- встановлені механізми, які роблять внесок у збільшення механічних властивостей кераміки, при цьому визначені склади, для яких переважну дію проявляє один із механізмів зміцнення, при незначному впливі інших, а також вперше виявлена кореляція між напруженим станом матеріалу та його міцністю.

- встановлено, що введення у кераміку системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$ дисперснозміцнюючого додатку TiN дозволяє підвищити міцність і тріщиностійкість, особливо при підвищених температурах.

- досліджено вплив кількості стабілізуючого додатку Y_2O_3 у ZrO_2 на міцність при кімнатній температурі, а також високотемпературну міцність композитів $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) - \text{TiN}$.

Практична цінність роботи полягає у тому, що розроблена технологія виготовлення керамічного композиційного матеріалу інструментального і конструкційного призначення методом гарячого пресування. Оціночні, дослідно-промислові та стендові випробування ріжучих пластин і елементів пластин для засобів індивідуального захисту із виготовлених матеріалів були проведені в ОКТЕ ІПМ АН України (м. Київ), у Всесоюзному науково-дослідному інституті інструменту (м. Москва), на заводі "Моторостроитель" (м. Перм), в Інституті сухопутних військ (м. Київ). Розроблені ТУ і ТІ на виробництво шихти (N 541-30-93) і заготовок (N 542-30-93) ріжучих керамічних пластин на базі Al_2O_3 . Розроблені матеріали захищені і авторським свідоцтвом.

Об'єм роботи - 176 сторінок. Вона складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку літератури з 184 найменувань, містить 79 малюнків, 9 таблиць, додаток.

СР -

Подп. в печ. 17.05.93 . Формат 60x84/16. Бул.одс.
Печ. одс. Усл. печ. л. 13 . Усл.кр.-отт. 13 .
Уч.-изд.л. 10 . Тираж 100 экз. Заказ 948 .

Институт проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича АН УССР.
252680 Киев 680, ГСП, ул.Кржижановского,3.

Участок оперативной полиграфии
Института проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича АН УССР.
252680 Киев 680, ГСП, ул.Кржижановского,3.

Ab 51.803

466007

AB 27.805

AB 27.805