

# Инструмент, порошки, пасты

---

УДК 621.9.025.7:666.3-1

**А. Г. Колмаков, В. И. Антипов** (г. Москва, Россия)  
**С. А. Клименко\*, А. С. Манохин, М. Ю. Копейкина,**  
**В. Н. Ткач** (г. Киев)  
**М. Л. Хейфец** (Минск, Беларусь)  
**Л. Танович** (Белград, Сербия)  
\* *klm@ism.kiev.ua*

## **Структура, свойства и применение керамического композита, полученного из наноструктурированных порошков состава $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$**

*Представлены результаты исследований керамического композита, спеченного из порошков на основе  $ZrO_2$ , полученных методом ультразвукового распылительного пиролиза. С применением методов склерометрирования и микрорезания единичным алмазным зерном дана оценка прочностным и деформационным свойствам поверхностных слоев композита, полученного из данных порошков, а также показана возможность его применения в процессах финишной обработки цветных металлов.*

**Ключевые слова:** керамический композит, режущий инструмент, деформация, склерометрирование, наноструктура.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Разработка новых керамических материалов инструментального назначения с физико-механическими свойствами (твердостью, прочностью, трещиностойкостью, теплопроводностью и т. д.), которые характеризуются высокой гомогенностью в микрообъемах (при общей макронеоднородности композитов), минимальной пористостью, минимизацией дефектов как по размерам, так и по объемному содержанию, максимальной мелкозернистостью, способствующая надежной и долговечной работе инструмента при эксплуатации, является одним из важных условий развития современного машиностроения. В работах многих ведущих специалистов в области изготовления и применения инструментальных материалов отмечается, что применение керамики в режущих инструментах позволяет решать проблемы резания широкой номенклатуры труднообрабатываемых материалов.

© А. Г. КОЛМАКОВ, В. И. АНТИПОВ, С. А. КЛИМЕНКО, А. С. МАНОХИН, М. Ю. КОПЕЙКИНА, В. Н. ТКАЧ,  
М. Л. ХЕЙФЕЦ, Л. ТАНОВИЧ, 2013

Современная керамика инструментального назначения сочетает в себе комплекс таких свойств, которые в наибольшей степени отвечают современным тенденциям развития лезвийной обработки материалов: повышению скорости резания, расширению номенклатуры труднообрабатываемых материалов, высоким требованиям к качеству обработанной поверхности. Одним из важных критериев выбора исходных компонентов для керамических композитов является высокая химическая стойкость инструментального материала при взаимодействии его с обрабатываемым материалом в зоне резания. В значительной степени этим требованиям отвечает оксидная керамика на основе  $Al_2O_3$ . Такие композиты имеют высокую износостойкость в инструменте при резании большинства обрабатываемых материалов, а возможность использования высокопроизводительной технологии свободного спекания при изготовлении рабочих элементов инструментов, а также доступность и относительно низкая стоимость исходного сырья, на протяжении многих лет являются основными критериями, определяющими перспективность использования оксидной керамики в инструментальном производстве. Существенным недостатком керамики на основе  $Al_2O_3$  является низкая прочность и недостаточная трещиностойкость ( $K_{Ic} = 4-4,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ), что ограничивает ее применение в инструментах на операциях тонкого чистового точения углеродистых сталей и чугунов высокой твердости даже в отсутствии переменных нагрузок.

Эффективным решением проблемы повышения прочностных свойств керамических композитов инструментального назначения является применение для их изготовления порошков оксида циркония  $ZrO_2$  наноразмерного ряда [1].

Свойства керамических материалов в значительной мере определяются характеристиками исходного порошкового сырья. Обычно под характеристиками порошков понимают их элементный и фазовый состав, морфологию, степень агломерации частиц в порошке и их размер. В последнее время заметное внимание исследователей привлекает еще одна характеристика – структурное состояние отдельных частиц порошка (аморфное, монокристаллическое, поликристаллическое). Внимание к этим характеристикам объясняется тем обстоятельством, что широко распространенные конденсационные методы синтеза порошков (химический жидкофазный метод, плазмохимический и лазерный синтез и др.) не позволяют формировать в частицах поликристаллическую структуру, поскольку в этих технологиях каждая индивидуальная частица порошка образуется путем зародышеобразования из жидкой или газообразной среды, когда последующий рост зародыша происходит за счет конденсации массы из пересыщенного раствора или паровой фазы. Для образования же поликристаллической структуры необходимо множественное зародышеобразование кристаллитов в локальном объеме отдельной частицы без нарушения ее сплошности. Одним из методов, позволяющих получать наноструктурированные поликристаллические порошки, является способ ультразвукового распылительного пиролиза [2]. Получаемые данным способом порошки обладают тем уникальным свойством, что субмикронные частицы в них не образуют трудно разрушаемые агломераты, и, в тоже время, имеют повышенную активность при спекании, близкую к ультрадисперсным порошкам [3]. Эффективность “аэрозольных” порошков объясняется спецификой процесса диффузионного массопереноса в системе из поликристаллических частиц порошка, где свой дополнительный вклад в диффузионные процессы вносит нанофрагментарная структура внутри частиц.

Целью настоящей работы было исследование свойств образцов керамики инструментального назначения на основе  $ZrO_2$  (3 % (мол.)  $Y_2O_3$ ), спеченной из поликристаллических порошков, полученных способом ультразвукового распылительного пиролиза.

## МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Получение исходных порошков

Исходные “аэрозольные” порошки (рис. 1) получены на установке ультразвукового распылительного пиролиза, в которой для образования аэрозоля использован ультразвуковой ингалятор “Альбеда” ИН-72 с резонансной частотой 2,6 МГц и производительностью 4 мл/мин. Синтез порошка осуществляли в потоке воздуха в трубчатом кварцевом реакторе с длиной активной рабочей зоны 1 м в интервале температур 900–1100 °С. Скорость потока аэрозоля поддерживали на уровне 8 л/мин, что соответствовало времени нахождения аэрозольной капли в горячей зоне (продолжительность синтеза) равному ~ 12 с.

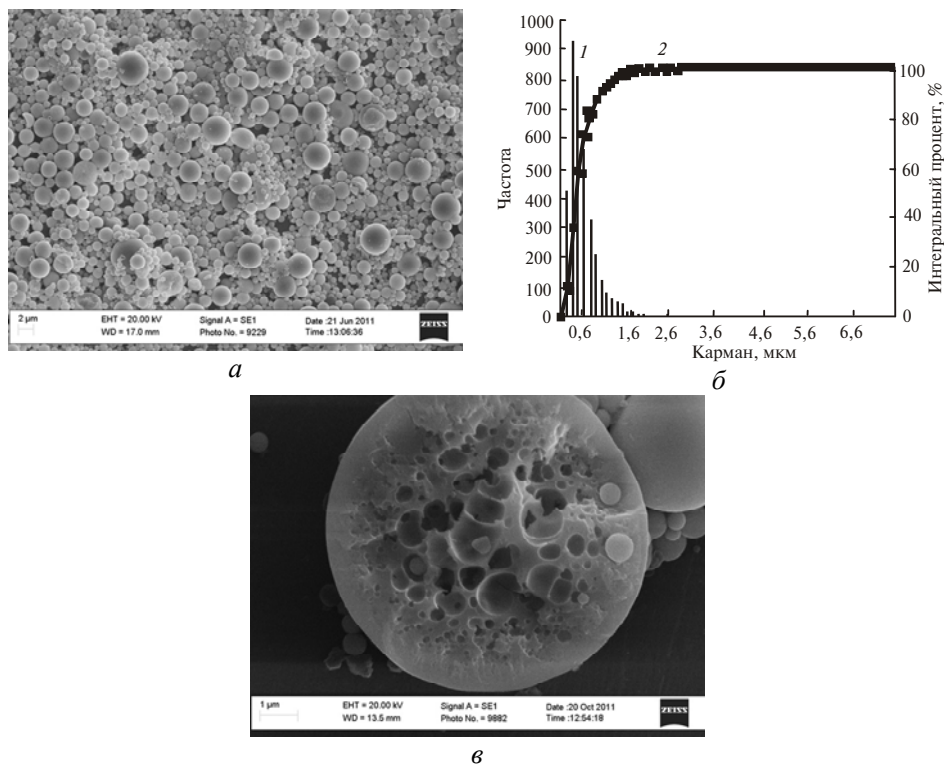


Рис. 1. “Аэрозольный” порошок состава  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$  (а), гистограмма (частота (1) и интегральный % (2)) размеров частиц (б), скол единичной частицы (в).

В качестве рабочего раствора для образования аэрозоля использовали водный раствор минеральных солей циркония и иттрия, состав которого обеспечивал содержание в порошке 3 % (мол.)  $Y_2O_3$ .

Частицы порошка представляют собой сферы со средним размером ~ 1,1 мкм. Они сформированы из агломерированных в процессе синтеза наночастиц и имеют сложную внутреннюю фрактальную структуру со сферическими порами размерами 0,01–1,0 мкм.

Рентгенофазовый анализ показал, что во всех частицах  $ZrO_2$  содержится в тетрагональной модификации. Частицы обладают нанофрагментированной поликристаллической структурой со средним размером фрагментов 11,2 нм.

*Спекание композита.* Заготовки для спекания получали водным шликерным литьем. Шликер подготавливали ультразвуковым диспергированием порошков в дистиллированной воде при pH 3,5. В качестве диспергирующей добавки использовали HCl. Цикл спекания композита при температуре 1550 °C составлял 1,5 ч.

На рис. 2 представлен график изменения плотности порошковых компактов как функции температуры спекания. В высокотемпературной области скорость прироста плотности образцов резко падает. При максимальной (1450 °C) температуре спекания их плотность составила 99,3 % теоретической плотности.

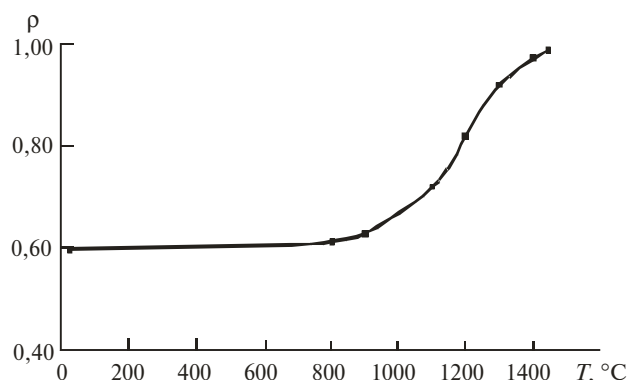


Рис. 2. Влияние температуры спекания на относительную плотность спеченных образцов (часовая выдержка).

Прочность при изгибе и модуль Юнга образцов композита определяли на универсальной испытательной машине INSTRON 5800 фирмы “Instron”, США:  $R_{bm} = 863$  МПа,  $E = 211$  ГПа. Коэффициент трещиностойкости композита  $K_{Ic} = 13,7$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Микротвердость образцов определяли с использованием микротвердомера Wolpert Group 402MVD фирмы “Wolpert Group”, Великобритания:  $H_{100} = 13,9$  ГПа.

*Оценка свойств композита.* При создании композитов, применяемых в режущих инструментах, важно иметь представление не только об объемных прочностных параметрах материалов, но и о прочностных и деформационных свойствах их поверхностного слоя. Это важно как с точки зрения выбора эффективной области применения режущего инструмента, так и для выбора условий изготовления самих инструментов, в частности технологий их заточки.

Проведен ряд экспериментов по склерометрированию поверхностного слоя керамических образцов алмазным индентором и по моделированию процесса обработки керамических образцов микрорезанием единичным абразивным зерном, представленным коническим алмазным индентором. Применяли инденторы с углом 120° и радиусом при вершине 0,2 мм.

При склерометрировании поверхностного слоя керамических образцов использовали установку “Микрон-γ” конструкции Национального авиационного университета, г. Киев. Сканирование проводили алмазным индентором

при нагрузках 20 и 50 сН. Шероховатость поверхности исследуемых образцов соответствовала  $Ra = 0,008-0,015$  мкм.

При моделировании процесса обработки микрорезанием единичным зерном [4] индентор закрепляли на диске диаметром 150 мм, после чего инструмент статически и динамически балансировали. На рабочем столе станка НМС 500 устанавливали динамометр Kistler 9257В с зажимным приспособлением, в котором закрепляли исследуемый образец. Зажимное приспособление позволяло устанавливать образец с наклоном 1:400. Процесс микрорезания моделировали при вращательном движении инструмента (скорость резания  $v_s = 15$  м/с) и продольном перемещении образца (рис. 3). Глубину резания изменяли до 0,025 мм.

Результаты измерений регистрировали в режиме реального времени.

Исследование следов деформации и разрушения керамического композита при склерометрировании и моделировании процесса обработки микрорезанием единичным зерном выполняли на растровом электронном микроскопе AG-EVO фирмы “Carl Zeiss”, Германия.

*Применение композита в режущем инструменте.* Для оценки эксплуатационных свойств инструментов, оснащенных керамическим композитом на основе  $ZrO_2$ , на станке повышенной точности 16Б05АФ1 со скоростью резания  $v = 3,6$  м/с, подачей 0,015 мм/об и глубиной резания 0,01 мм обрабатывали образцы из алюминиевого сплава АМг-5. Шероховатость обработанной поверхности оценивали на оптическом профилографе “Микрон-β” конструкции Национального авиационного университета, г. Киев.

#### Анализ результатов исследований

Согласно современным представлениям, возникновение на рабочих поверхностях изделий при контактном нагружении микродефектов связано с формированием в локальном объеме материала критической плотности внутренней энергии, накопленной при предельной деформации. Указанное эквивалентно условию перехода термодинамической системы через точку бифуркации после преодоления активационного барьера материалом поверхностного слоя изделия при достижении в процессе нагружения критического значения энтропии [5].

Время достижения критического значения энтропии зависит от состояния материала поверхности изделия:

$$[H] = H_0 + \int_0^{\tau} H(t) dt,$$

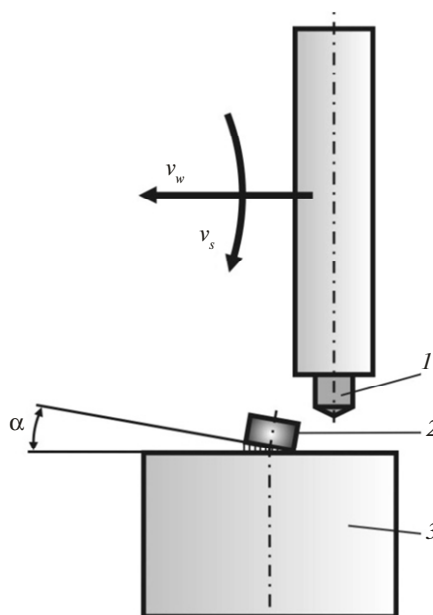


Рис. 3. Схема процесса микрорезания единичным зерном со скоростью вращательного движения зерна  $v_s$  и прямолинейного движения заготовки  $v_w$ : индентор (1), образец (2), динамометр (3).

где  $[H]$  – критическое значение энтропии;  $H_0$  – величина энтропии в материале поверхности изделия, обусловленная ее технологической наследственностью;  $H(t)$  – функция, описывающая генерацию энтропии в процессе функционирования поверхности;  $\tau$  – время достижения критического значения энтропии.

Таким образом, для оценки состояния рабочего поверхностного слоя изделия необходимо установить значение такого статистического термодинамического параметра материала, как активационный барьер, который определяется тангенциальной составляющей сопротивления материала образцов разрушению и способностью к производству энтропии в условиях внешнего воздействия.

При склерометрировании эти параметры связаны с сопротивлением структурных фрагментов композита перемещению индентора и дисперсией силы контактного взаимодействия индентора с исследуемым образцом. Условия контакта индентор–образец можно приблизить к наблюдаемым при нагружении инструмента в процессе эксплуатации выбором нормальной нагрузки  $F$  на индентор.

Изменение глубины сканирования образцов при увеличении нагрузки на индентор от 20 до 50 сН позволило оценить характер влияния глубины индентирования на особенности деформации и разрушения поверхностного слоя керамического композита.

Результаты исследований приведены в таблице.

#### **Характеристики прочностных и деформационных свойств поверхностного слоя керамического композита на основе $ZrO_2$**

Нагрузка на индентор, сН							
20				50			
$P$ , сН	$D$ , сН <sup>2</sup>	$l$ , мкм	$q_p$ , МПа	$P$ , сН	$D$ , сН <sup>2</sup>	$l$ , мкм	$q_p$ , МПа
0,87	0,01	4,85	1270	2,27	0,14	9,04	981

Примечание.  $P$  – средняя величина тангенциальной силы сопротивления структурных фрагментов композита перемещению индентора;  $D$  – дисперсия силы контактного взаимодействия индентора с исследуемым образцом;  $l$  – ширина следа, оставленного индентором на образце;  $q_p$  – удельное сопротивление деформированию.

На фотоснимках, представленных на рис. 4, отчетливо видны следы от индентора. Механизм деформации керамического композита  $ZrO_2$  при индентировании с нагрузкой 20 сН включает пластическую деформацию материала с образованием на образцах продольных следов без заметного выкрашивания или образования микротрещин на наиболее глубоком участке центральной зоны следа.

Увеличение нагрузки до 50 сН приводит к увеличению количества микровыкрашиваний частиц материала по всему следу от индентора. В этом случае процесс деформации и разрушения керамического образца при его контактом взаимодействии с алмазным индентором обусловлен тремя механизмами: упругой деформацией, пластической деформацией и хрупким разрушением.

Глубина погружения индентора определяет вклад каждого из этих механизмов – с ее увеличением растет объем контактной зоны и степень деформации, локальные напряжения достигают предела прочности исследуемого композита (в наибольшей степени это проявляется в точках под вершиной индентора). Можно предположить, что массив материала в объеме перед

индентором пронизывает сетка трещин, которые в дальнейшем являются причиной хрупкого разрушения и частичного пластического вытеснения. Хрупкий механизм разрушения проявляется в данном случае в большей степени и, как следствие, удельное сопротивление деформированию  $q_p$  имеет меньшее значение.

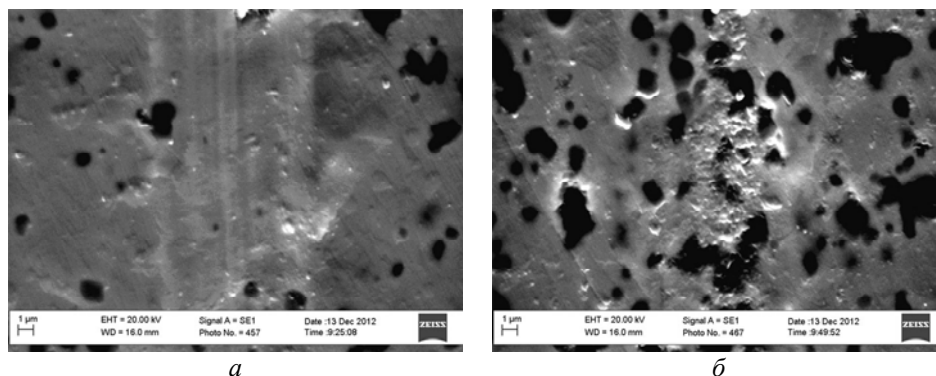


Рис. 4. Следы от индентора на образце, полученные при склерометрировании при нагрузке 20 (а) и 50 (б) сН.

Для установления значения удельной энергии разрушения и механизма стружкообразования при механической обработке выполнен комплекс исследований по моделированию процесса обработки микрорезанием единичным зерном. Изучение явлений, сопровождающих процесс микрорезания керамических материалов, позволяет определить характеристики их деформации и разрушения, а именно, зависимость механизма разрушения (пластического, хрупкого) от условий нагружения – вида напряженно-деформированного состояния и давления в зоне резания.

Механизм контактного взаимодействия индентора с керамическим образцом при резании единичным зерном состоит из трех этапов: трения, пластической деформации и хрупкого разрушения. Поля напряжений охватывают напряжения сжатия, растяжения и скалывания, что обусловлено действием нормальной и тангенциальной сил взаимодействия керамического образца с индентором.

При глубине внедрения индентора до 3 мкм происходит пластическая деформация материала поверхностного слоя образца. При увеличении глубины внедрения индентора до 7 мкм в образце образуются трещины и имеет место боковое перемещение материала образца вдоль следа от индентора. Трещины, возникающие при индентировании керамического композита, можно разделить на три вида: радиальные, боковые и проникающие (рис. 5).

Формирование радиальных трещин в поверхностном слое образца обусловлено напряжениями растяжения за режущим зерном. Проникающие и боковые трещины связаны с изменениями в материале в зоне пластической деформации под индентором. Боковые трещины формируются и распространяются в плоскости, параллельной поверхности образца. При глубине внедрения зерна, превышающей пороговое значение, величина которого зависит от свойств керамики и напряженно-деформированного состояния материала, происходит объединение микротрещин, что обуславливает хрупкое разрушение со скалыванием блоков материала.

Основным параметром, полученным при проведении экспериментов, является удельная энергия микрорезания – энергия, затраченная на единицу

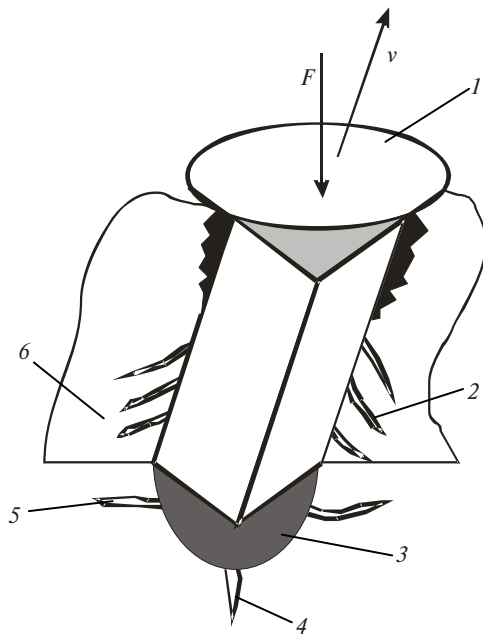


Рис. 5. Схема разрушения керамического образца при микрорезании единичным зерном: алмазный индентор (1), радиальные (2), проникающие (4), боковые (5) и потенциальные (6) трещины, пластичная зона (3).

объема материала, удаляемого при микрорезании образца единичным зерном (индентором) и образовании канавки (следа). Зависимость удельной энергии микрорезания от площади сечения следа от индентора представлена на рис. 6.

Анализ зависимости позволяет сделать вывод об интенсивном увеличении удельной энергии микрорезания единичным зерном при уменьшении площади сечения следа  $< 500 \text{ мкм}^2$ , отвечающей глубине внедрения зерна  $7 \text{ мкм}$ . Отмеченное обусловлено тем, что глубина микрорезания достигает критического значения при переходе от пластической деформации к хрупкому разрушению поверхностного слоя керамического композита. Удельная энергия микрорезания, соответствующая критической глубине внедрения зерна, составляет  $125\text{--}130 \text{ Дж/мкм}^3$ .

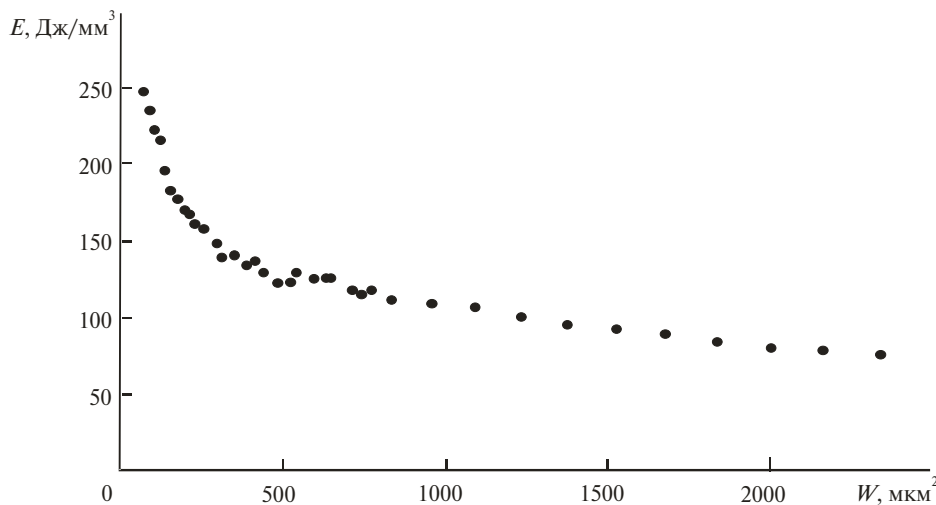


Рис. 6. Зависимость удельной энергии микрорезания единичным зерном от площади сечения следа в поверхностном слое образца;  $v_s = 15 \text{ м/с}$ .

Фотоснимки следов индентора на образце, представленные на рис. 7, свидетельствуют о том, что на начальной стадии врезания зерна деформация образца в большей степени носит пластический характер (см. рис. 7, а). При увеличении глубины микрорезания деформация пластического характера сменяется хрупким разрушением – частицы керамического композита скалываются и вырываются абразивным зерном, вскрывается сформированная из субмикронных зерен внутренняя структура материала (см. рис. 7, б).



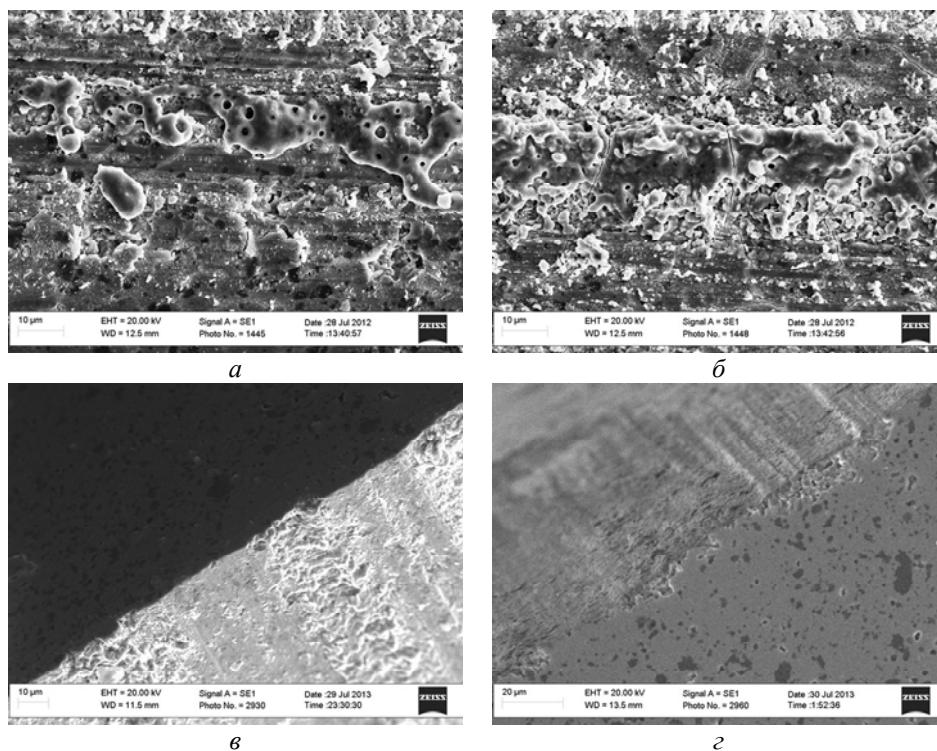


Рис. 7. След от единичного зерна на образце из керамического композита на основе  $ZrO_2$ : в зоне врезания (а), в середине следа (б), кромка образца между исследуемой поверхностью и поверхностью поперечного шлифа (в, г).

Видно, что деформация по ширине контактного участка индентор–образец неоднородна – имеют место как участки с хрупким разрушением, так и участки пластически деформированного материала, что связано с гетерогенностью структуры керамического композита (см. рис. 7, в, г).

Кроме механического, значительную роль в формировании характера взаимодействия в контактной зоне играет температурный фактор. На рис. 7, а, б на дне канавки часто встречаются участки, сформированные в результате оплавления и пластического течения отдельных фрагментов композита. Причиной такого характера разрушения является высокая скорость деформации материала в условиях его сложнапряженного состояния при высоких значениях тангенциальной составляющей нагрузки на контактных поверхностях индентора и керамического образца.

Полученные результаты позволяют заключить, что обработка поверхностей керамических образцов с сечением единичного среза, формируемым при глубине индентора  $> 8$  мкм, способствует хрупкому разрушению композита, а обработка с высокой скоростью резания – снижению температуростойкости композита. Таким образом, обработку изделий из керамического композита на основе  $ZrO_2$  следует выполнять в условиях низких и средних скоростей резания с малой площадью поперечного сечения срезаемого слоя.

Принимая во внимание отмеченные выше механические свойства композиционного керамического материала на основе  $ZrO_2$ , авторы полагают, что его можно эффективно использовать в режущих инструментах при финишной обработке изделий из цветных металлов и сплавов, например алюминии-

вых, а также в инструментах для резания неметаллических материалов, например хирургических скальпелях.

Структурные характеристики исходного порошка, используемого при изготовлении керамического композита, средний размер частиц которого  $\sim 1$  мкм, позволяют при использовании алмазной доводки изготовить на режущем инструменте кромку с малой величиной радиуса округления.

Результаты экспериментальных исследований показали, что формирование на режущем инструменте доведенной режущей кромки с радиусом округления 1–4 мкм снижает высотные параметры шероховатости обработанной поверхности на 20–25 % по сравнению с инструментом, имеющим радиус округления кромки 6–8 мкм (рис. 8).

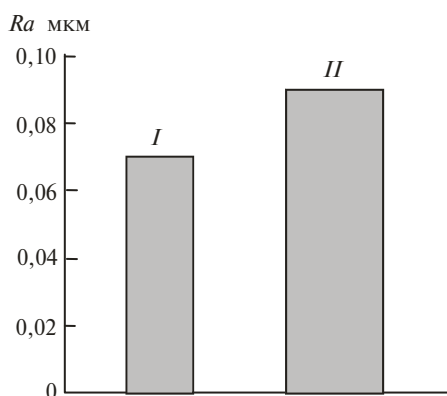


Рис. 8. Шероховатость поверхности образцов из алюминиевого сплава АМг-5, обработанных инструментами, оснащенными керамическим композитом на основе  $ZrO_2$ , с радиусом округления режущей кромки  $r = 1,0\text{--}1,3$  (I) и  $6,0\text{--}8,0$  (II) мкм.

## ВЫВОДЫ

Показано, что порошки на основе  $ZrO_2$ , полученные методом аэрозольного ультразвукового пиролиза, характеризуются правильной сферической формой отдельных субмикронных частиц со средним размером  $\sim 1$  мкм. Частицы состоят из агломерированных в процессе синтеза наночастиц со средним размером  $\sim 10$  нм и имеют сложную пористую внутреннюю структуру.

Правильная форма частиц порошков обеспечивает высокую технологичность процесса получения из них керамического композита, который имеет высокие плотность и механические свойства, характерные для наноструктурных материалов.

При моделировании процесса обработки керамического композита микрорезанием единичным зерном показано, что при глубине внедрения зерна до 3 мкм наблюдается пластическая деформация материала поверхностного слоя образца. С увеличением глубины до 7 мкм образуются трещины и возникает боковое перемещение материала вдоль следа индентора. Удельная энергия разрушения при микрорезании единичным зерном, которая отвечает критической глубине его внедрения, составляет  $125\text{--}130$  Дж/мкм<sup>3</sup>.

Абразивная обработка изделий из керамического композита на основе  $ZrO_2$  должна выполняться в условиях низких и средних скоростей резания с малой площадью поперечного сечения срезаемого слоя.

Исследованный керамический композит, полученный из наноструктурированного порошка, может быть эффективно использован в режущих инструментах для финишной обработки изделий из цветных сплавов. Субмикрон-

ная структура материала позволяет сформировать режущую кромку с радиусом округления  $\sim 1$  мкм, что обеспечивает получение в процессе обработки поверхности с шероховатостью  $Ra = 0,06-0,08$  мкм.

*Представлено результати дослідження керамічного композиту, спеченого з порошків на основі  $ZrO_2$ , отриманих методом ультразвукового розпилювального піролізу. Із застосуванням методів склерометрування та мікрорізання одним алмазним зерном дано оцінку властивостям міцності та деформаційним властивостям шарів композитів, отриманих з даних порошків, а також показано можливість їх застосування в процесах фінішної обробки кольорових металів.*

**Ключові слова:** керамічні композити, різальний інструмент, деформація, скануюче інденування (склерометрія), наноструктура.

*The results of the investigations of a ceramic composite sintered from  $ZrO_2$ -based powders produced by ultrasonic spray pyrolysis have been considered. The scratch tests and microcutting with a single diamond grain have been used to evaluate the strength and deformation properties of surface layers of the resultant composite. The possibility to apply these composites in finishing products of non-ferrous metals has been discussed.*

**Keywords:** ceramic composite, cutting tools, deformation, scratch tests, nanostructure.

1. Солнцев К. А., Колмаков А. Г., Галахов А. В. и др. Свойства наноструктурированных субмикронных порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ , синтезированных ультразвуковым распылительным пиролизом и керамика на их основе // Наноструктуры в конденсированных средах: Сб. науч. тр. – Мн.: ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. – С. 159–168.
2. Gaudon M., Djurado E., Menzler N. H. Morphology and sintering behaviour of yttria stabilised zirconia (8-YSZ) powders synthesised by spray pyrolysis // Ceramics Int. – 2004. – **30**, N 11. – P. 2295–2303.
3. Галахов А. В., Антипов В. И., Виноградов Л. В. и др. Исследование свойств и оценка спекаемости наноструктурированных субмикронных порошков состава  $ZrO_2 + 3$  мол. %  $Y_2O_3$ , синтезированных методом ультразвукового распылительного пиролиза // Перспект. материалы. – 2012. – № 4. – С. 70–76.
4. Tanovic L. J., Bojanic P., Puzovic R., Klimenko S. Experimental investigation of micro-cutting mechanisms in marble grinding // Int. J. Manufac. Sci. Eng. – 2009. – **131**, N 6. – P. 1–5.
5. Lyashko V. A., Potemkin M. M., Klimenko S. A. Comparative durability of materials in wear // Wear. – 1998. – **216**. – P. 239–243.

Ин-т металлургии и материаловедения

Поступила 09.08.13

им. А. А. Байкова РАН

Ин-т сверхтвердых материалов

им. В. Н. Бакуля НАН Украины

ГНПО “Центр” НАН Беларуси

Машиностроительный факультет Белградского ун-та