

Одержання, структура, властивості

УДК 620.22

А. Ф. Лисовский

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

lisovsky@ism.kiev.ua

Теория и практика формирования мезоструктур в композиционных материалах. Обзор

Разработаны научные основы формирования мезоструктур в композиционных материалах. По структурному признаку эти материалы разделены на четыре класса, каждый из которых имеет присущие только ему особенности формирования структуры. Термодинамическими исследованиями определены условия формирования равновесных мезоструктур, особенности массопереноса жидкой фазы при взаимодействии мезоэлементов и матрицы, обоснованы условия получения мезоструктур в нанодисперсных композиционных материалах. Рассмотрены особенности получения мезокомпозиций в каждом из выделенных классов. Показано, что создание мезоструктур в композиционных материалах позволяет существенно улучшить свойства и эксплуатационные характеристики этих материалов и совершить технический прорыв в различных областях техники.

Ключевые слова: мезоструктура, композиционный материал, термодинамика, массоперенос.

ВВЕДЕНИЕ

Объектом настоящего исследования являются композиционные материалы, состоящие из тугоплавких частиц и связки. К этим материалам относятся спеченные твердые сплавы WC-Co, WC-Ni, Cr₃C₂-Ni, TiC-WC-Co, керметы Ti-Ni,Mo, TiC-Ni,Co,Mo [1], тяжелые сплавы W-Ni,Fe, W-Ni,Fe,Cu [2], контактные материалы W-Cu, WC-Cu, Cr-Cu, Mo-Ag [3, 4], инструментальные материалы алмаз-WC-Co [5], алмаз-Fe,Ni,Cu,Sn [6], конструкционные материалы графит-WC-Ni [7], SiC-Cu [8], TiB₂-Ni [9] и другие. Одним из эффективных путей увеличения работоспособности изделий, изготовленных из композиционных материалов, является формирование в них мезоструктур. Формирование мезоструктуры позволяет получить высокие физико-механические свойства материалов, например сочетание высокой износостойкости материала и вязкости разрушения [10], увеличить в 2 раза

© А. Ф. ЛИСОВСКИЙ, 2020

предел прочности при сжатии и в 4 раза деформацию разрушения [11]. Мезоструктурные композиции состоят из гранул размерами 40–700 мкм (мезоэлементов), которые размещены в матрице. Матрица является связкой и может быть выполнена из металлов, специальных сплавов или композиционного материала. Мезоэлементы изготавливают из композиционных материалов, моно- или поликристаллов. Все многообразие мезоструктурных композиционных материалов целесообразно разделить на четыре класса. К первому классу отнесли материалы, у которых мезоэлементы изготовлены из композиций, состоящих из тугоплавких частиц и связки, например из спеченных твердых сплавов WC–Co, WC–Ni, Cr₃C₂–Ni, TiC–Ni, Mo, а матрица из металлов Fe, Co, Ni, Cu, специальных сплавов. Второй класс представляет материалы, у которых мезоэлементы изготовлены из моно- или поликристаллов, например из поликристаллов алмаза, BN_{куб}, TiB₂, SiC, а матрица из металлов. В третий класс вошли материалы, состоящие из мезоэлементов и матрицы, которые изготовлены из композиционных материалов. Например, мезоэлементы изготовлены из спеченного твердого сплава TiC–WC–Co, а матрица из WC–Co твердого сплава. Четвертый класс представляют материалы, у которых мезоэлементы выполнены из моно- или поликристаллов, а матрица из композиционного материала, например алмаз–WC–Co [5], графит–WC–Ni [7], Al₂O₃–WC–Ni. Каждый класс мезоструктурных композиций имеет присущие только ему особенности формирования структуры. Свойства мезоструктурных композиций зависят от состава, структуры и состояния мезоэлементов и матрицы, а также от состава и структуры межфазных поверхностей, адгезионного взаимодействия мезоэлементов и матрицы.

Чтобы получить высокие физико-механические свойства мезокомпозиции, необходимо управлять формированием структуры матрицы, мезоэлемента, поверхности взаимодействия мезоэлемента и матрицы. Эта цель может быть достигнута на основе разработки научных основ формирования структуры мезокомпозиций. Достижения в этой области являются основой для разработки передовых технологий создания мезоструктурных композиционных материалов.

Условные обозначения

C – коэффициент, c – объемное содержание мезоэлементов в композиции, F – свободная энергия Гельмгольца, g – коэффициент, учитывающий изменение площади частицы, i – число компонентов, K – коэффициент, учитывающий геометрическую форму частиц и способ их упаковки, k_m – коэффициент миграции, l – толщина жидкой прослойки, m – количество компонента, N – количество атомов, молекул в частице, в системе, n – количество частиц в системе, P – давление, p_{sh} – давление усадки, R – радиус мезоэлемента, r – радиус частицы, S – площадь поверхности фазы, T – температура, t – время, u – содержание жидкой фазы, выраженное в долях, V – объем, α, β – обозначения частицы, мезоэлемента, ε – газообразная фаза, жидкость, γ – поверхностное натяжение, μ – химический потенциал, Π – давление миграции, Δ – указывает на изменение обозначенной величины, Ω – объем атома, молекулы.

ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗОСТРУКТУР В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Формирование мезоструктуры в композиционных материалах первого и второго классов

Фундаментом построения теории формирования структуры мезокомпозиционных материалов являются термодинамические исследования, позволяю-

щие определить направления развития процессов и условия, в которых возникают равновесные структуры. В этой связи на первом этапе рассмотрим твердофазное спекание мезокомпозиций, а затем жидкофазное спекание, в процессе которого формируется окончательная структура.

Твердофазное спекание мезокомпозиции автор [12] изучил на модели системы, состоящей из n частиц фазы α , мезоэлемента β и газообразной фазы ϵ . В начальном состоянии системы частицы α и мезоэлемент β разделены фазой ϵ , в конечном состоянии системы завершился процесс консолидации частиц. В результате этого процесса произошла замена межфазных поверхностей $\alpha-\epsilon$ и $\beta-\epsilon$ на контактные поверхности $\alpha\alpha$ и $\alpha\beta$. При переходе системы из начального состояния в конечное изменение свободной энергии Гельмгольца ΔF описывается выражением

$$\Delta F = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\epsilon})\Delta S_{\alpha\alpha} + \frac{1}{3}(\gamma_{\beta\alpha} - \gamma_{\beta\epsilon})\Delta S_{\beta} \quad (1)$$

Выражение (1) справедливо для систем, у которых взаимная растворимость компонентов в фазах α , β и ϵ незначительна. Если имеет место существенное изменение содержания компонентов в фазах, то выражение (1) принимает вид

$$\Delta F = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\epsilon})\Delta S_{\alpha\alpha} + \frac{1}{3}(\gamma_{\beta\alpha} - \gamma_{\beta\epsilon})\Delta S_{\beta} + \sum_i m_i \Delta \mu_i.$$

Исходя из выражения (1), получаем следующие соотношения поверхностных натяжений:

$$2g\gamma_{\alpha\epsilon} > \gamma_{\alpha\alpha}; \quad \gamma_{\beta\epsilon} > \gamma_{\beta\alpha}; \quad (2)$$

$$2g\gamma_{\alpha\epsilon} > \gamma_{\alpha\alpha}; \quad \gamma_{\beta\epsilon} < \gamma_{\beta\alpha}; \quad (3)$$

$$2g\gamma_{\alpha\epsilon} < \gamma_{\alpha\alpha}; \quad \gamma_{\beta\epsilon} > \gamma_{\beta\alpha}; \quad (4)$$

$$2g\gamma_{\alpha\epsilon} < \gamma_{\alpha\alpha}; \quad \gamma_{\beta\epsilon} < \gamma_{\beta\alpha}. \quad (5)$$

Если выполняется условие (2), то образуется компактная композиция. Выполнение соотношения (3) вызывает консолидацию частиц α , которые не взаимодействуют с мезоэлементом β . В процессе консолидации частиц α возникает давление усадки, в результате чего мезоэлемент механически обжимается частицами α . При этом в областях, прилегающих к мезоэлементу, возникают растягивающие напряжения и как следствие – повышенная пористость. Если выполняется условие (4), то не происходит консолидация частиц α , а мезоэлемент β обрастает частицами α . При выполнении соотношения (5) процесс формирования мезокомпозиции не протекает, так как в этих условиях $\Delta F > 0$. Условия (4) и (5) при твердофазном спекании не реализуются. Эти условия могут реализоваться для некоторых композиций, если фазой ϵ является жидкость.

Рассмотрим некоторые особенности формирования структуры в мезокомпозициях первого класса при жидкофазном спекании. После расплавления фазы α исчезает контактная поверхность $S_{\alpha\alpha}$ и выражение (1) принимает вид

$\Delta F = \frac{1}{3}(\gamma_{\beta\alpha} - \gamma_{\beta\epsilon})\Delta S_{\beta}$. В это выражение целесообразно ввести краевой угол смачивания θ :

$$\Delta F = -\frac{1}{3}\gamma_{\alpha\epsilon}\Delta S_{\beta}\cos\theta. \quad (6)$$

Если при температуре спекания связующая фаза мезоэлемента находится в твердом состоянии, а матрица в виде расплава, то, как следует из (6), для формирования мезоструктуры достаточно, чтобы расплав матрицы смачивал поверхность мезоэлемента. При температуре спекания, когда связующая фаза мезоэлемента находится в виде расплава, возникает массообмен жидкостью между мезоэлементом и матрицей.

Существует два типа композиций, состоящих из тугоплавких частиц и связки. В композициях первого типа тугоплавкие частицы образуют неравновесные двугранные углы [13]. При высокой температуре, когда связующая фаза композиции находится в жидком состоянии, такие композиции поглощают расплав из окружающей среды, имеет место явление поглощения металлических расплавов беспористыми композициями (ММІ phenomenon) [14, 15]. В результате этого процесса происходит деконсолидация тугоплавкого скелета и, как следствие, деградация структуры композиционного тела. Термодинамика поглощения жидкой фазы спеченной композицией рассмотрена автором в [16, 17]. Изменение свободной энергии Гельмгольца этого процесса описывается выражением

$$\Delta F = \frac{1}{3}(2g\gamma_{\alpha\epsilon} - \gamma_{\alpha\alpha})\Delta S_{\alpha\alpha}. \quad (7)$$

Движущей силой процесса поглощения жидкой фазы является давление миграции Π , которое имеет физический смысл давления всасывания [17]:

$$\Pi = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\epsilon})\frac{\partial S_{\alpha\alpha}}{\partial V}.$$

Значение давления миграции Π зависит от фазового состава композиции и размера r (или удельной поверхности S_v) тугоплавких частиц [18]:

$$\Pi = \frac{K}{6g}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\epsilon})S_v\left(\frac{1-u}{u}\right)^{\frac{1}{3}}\Phi(u), \quad (8)$$

где $\Phi(u)$ – безразмерный параметр.

Значение давления Π может быть получено расчетным путем или определена экспериментально [18]. Для спеченных твердых сплавов давление миграции Π приведено в табл. 1.

Поток q жидкости в объеме композиционного тела зависит от значения градиента давления Π [19]:

$$q = k_m \text{grad } \Pi, \quad (9)$$

Используя зависимость (9) и закон сохранения массы, автор [19] получил дифференциальное уравнение, которое описывает процесс миграции жидкости в объеме композиционного тела:

$$F(\Pi)\frac{\partial \Pi}{\partial t} = -k_m \nabla^2 \Pi,$$

где $F(\Pi) = -u_0 \exp(-СП)$; ∇^2 – оператор Лапласа.

Принимаем, что мезоэлементы имеют сферическую форму. Миграция жидкости в шаре радиусом R описывается уравнением

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} \exp(-C\Pi) = \frac{k_m}{u_0 C} \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Pi}{\partial r} \right), \quad (10)$$

где r – переменный радиус.

Таблица 1. Значения давления миграции в спеченных твердых сплавах [15]

Обозначение композиций	Состав, % (по массе)				Содержание жидкой фазы, % (по объему)	Удельная поверхность частиц, мкм ² /мкм ³	Давление миграции, МПа
	Co	Ni	WC	TiC			
WC-4Co	3,85	0,00	96,15	0,00	9,1	2,9	0,70
WC-6Co fine	5,90	0,00	94,10	0,00	13,8	3,6	0,73
WC-6Co	5,90	0,00	94,10	0,00	13,8	3,0	0,56
WC-6Co coarse	5,90	0,00	94,10	0,00	13,8	2,0	0,40
WC-8Co	7,60	0,00	92,40	0,00	17,5	3,2	0,52
WC-10Co	9,65	0,00	90,35	0,00	21,8	2,9	0,39
WC-10Co fine	10,00	0,00	90,00	0,00	22,5	4,3	0,62
WC-15Co	14,30	0,00	85,70	0,00	31,1	2,6	0,25
WC-20Co	20,10	0,00	79,90	0,00	41,9	2,9	0,18
WC-6Ni	0,00	6,00	94,00	0,00	13,9	3,6	0,56
WC-10Ni	0,00	9,98	90,02	0,00	22,5	3,6	0,45
WC-15Ni	0,00	13,80	86,20	0,00	30,8	3,6	0,27
WC-20Ni	0,00	20,12	79,88	0,00	41,7	3,6	0,18
TiC-20Ni	0,00	30,3	0,00	69,7	23,2	–	0,21
TiC-30Ni	0,00	46,6	0,00	53,4	38,2	–	0,10
TiC-20Co	30,5	0,00	0,00	69,5	22,4	1,8	0,20

Уравнение (10) решено методом конечных элементов при граничных и начальных условиях $\Pi(R,t) = 0$, $\Pi(r,0) = \Pi_0$. Выполненными расчетами установили, что при температуре 1400 °С мезоэлемент радиусом 60 мкм, изготовленный из спеченного твердого сплава WC-6Co, под действием расплава кобальта полностью распадается за 7 с. Расчетные данные подтверждены экспериментальными исследованиями. Результаты теоретических исследований показали, что возникают большие трудности при формировании мезоструктурных композиций первого типа путем жидкофазного спекания. Чтобы решить эту проблему, необходимо разработать специальные технологии спекания.

В мезоэлементах, изготовленных из композиционных материалов второго типа, тугоплавкие частицы образуют равновесные двугранные углы, явление поглощения металлических расплавов отсутствует. В связи с этим при жидкофазном спекании сохраняется фазовый состав и структура мезоэлемента.

В мезоструктурных композициях второго класса, в которых мезоэлементы изготовлены из монокристаллов, массоперенос жидкой фазы из матрицы в

мезоэлемент не происходит. Если мезоэлементы изготовлены из поликристаллов, то необходимо индивидуально рассматривать их взаимодействие с расплавом матрицы. Наши исследования показали, что поликристаллы WC, Cr₃C₂ не взаимодействуют с жидкой медью. Изменение свободной энергии Гельмгольца в таких системах описывается выражением (6), следовательно, достаточным условием для создания компактной композиции является хорошая смачиваемость мезоэлемента расплавом матрицы. При взаимодействии поликристаллов WC с расплавами Co, Ni происходит проникновение жидкой фазы в поликристаллы WC [20]. Изменение свободной энергии Гельмгольца при протекании этого процесса описывается выражением (7). Эта система достигает равновесного состояния при полном разделении частиц WC расплавом металла.

Формирование мезоструктуры в композициях третьего класса

Одним из примеров рассматриваемых материалов являются мезокомпозиции, у которых матрица изготовлена из спеченного твердого сплава WC–Co, а мезоэлемент из кермета Ti(C,N)–Ni,Mo, а также композиция, у которой в матрице Cr–Cu размещены мезоэлементы WC–Cu и т. п. Технология получения таких мезокомпозиций включает изготовление окончательно спеченных гранул, которые размещают в порошковой смеси. Порошковая смесь представляет трехфазную дисперсную систему, состоящую из дисперсных частиц α, частиц β фазы и газообразной фазы ε. На первом этапе осуществляют твердофазное спекание композиции. Изменение свободной энергии Гельмгольца при консолидации частиц в трехфазной системе описывается выражением [21]

$$\Delta F = -V_\epsilon \Delta P_\epsilon + \frac{1}{3} [(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g_{\alpha\epsilon} \gamma_{\alpha\epsilon}) \Delta S_{\alpha\alpha} + (\gamma_{\beta\beta} - 2g_{\beta\epsilon} \gamma_{\beta\epsilon}) \Delta S_{\beta\beta} + (\gamma_{\alpha\beta} - g_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\epsilon} - g_{\alpha\beta} \gamma_{\beta\epsilon}) \Delta S_{\alpha\beta}] + \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i. \quad (11)$$

Принимая во внимание, что фаза ε обладает свойствами безграничной фазы, имеем $\Delta P_\epsilon = 0$. В связи с этим выражение (11) принимает вид

$$\Delta F = \frac{1}{3} [(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g_{\alpha\epsilon} \gamma_{\alpha\epsilon}) \Delta S_{\alpha\alpha} + (\gamma_{\beta\beta} - 2g_{\beta\epsilon} \gamma_{\beta\epsilon}) \Delta S_{\beta\beta} + (\gamma_{\alpha\beta} - g_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\epsilon} - g_{\alpha\beta} \gamma_{\beta\epsilon}) \Delta S_{\alpha\beta}] + \sum_{i=1}^k m_i \Delta \mu_i.$$

Процесс консолидации частиц будет происходить самопроизвольно, если $\Delta F < 0$, т. е. при выполнении следующих условий $2g_{\alpha\epsilon} \gamma_{\alpha\epsilon} > \gamma_{\alpha\alpha}$; $2g_{\beta\epsilon} \gamma_{\beta\epsilon} > \gamma_{\beta\beta}$; $g_{\alpha\epsilon} \gamma_{\alpha\epsilon} + g_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} > \gamma_{\alpha\beta}$.

Используя соотношение $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,m}$, получили выражение для давления усадки p_{sh} , которое возникает в процессе консолидации частиц [21]:

$$p_{sh} = \frac{1}{3} \left[(2g_{\alpha\epsilon} \gamma_{\alpha\epsilon} - \gamma_{\alpha\alpha}) \frac{\partial S_{\alpha\alpha}}{\partial V} + (2g_{\beta\epsilon} \gamma_{\beta\epsilon} - \gamma_{\beta\beta}) \frac{\partial S_{\beta\beta}}{\partial V} + (g_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\epsilon} + g_{\alpha\beta} \gamma_{\beta\epsilon} - \gamma_{\alpha\beta}) \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial V} \right] - \sum_{i=1}^k m_i \frac{\partial \mu_i}{\partial V}. \quad (12)$$

Из (12) следует, что в период твердофазного спекания мезоэлемент подвергается механическому обжатию со стороны матрицы.

Окончательную структуру мезокомпозиции получают в результате жидкофазного спекания, когда фаза β находится в жидком состоянии. Изменение свободной энергии Гельмгольца при жидкофазном спекании композиции равно [22]

$$\Delta F = -\frac{1}{3}(\Delta S_{\alpha\epsilon} \cos \Theta + \Delta S_{\beta\epsilon}) \gamma_{\beta\epsilon} + \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\beta}) \Delta S_{\alpha\alpha} + \frac{1}{3} \gamma_{\alpha\beta} \Delta S_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} \gamma_{\alpha\alpha} \Delta S_{\alpha\alpha} + \sum_i m_i \Delta \mu_i. \quad (13)$$

В выражении (13) первое слагаемое описывает изменение свободной энергии Гельмгольца на начальном этапе жидкофазного спекания, в течение которого произошло полное удаление газообразной фазы из спекаемого брикета. Основной движущей силой этого этапа является сокращение межфазных поверхностей твердое тело–газ и жидкость–газ. В выражении (13) второе слагаемое описывает процесс формирования скелета из частиц. Основной движущей силой этого процесса является изменение площади контактной поверхности частиц ($\Delta S_{\alpha\alpha}$). Из (13) следует, что образование тугоплавкого скелета возможно при соотношении поверхностных натяжений $\gamma_{\alpha\alpha} < 2g\gamma_{\alpha\beta}$.

В этих условиях в композиции образуются равновесные двугранные углы. Если в композиции недостаточный объем жидкости, то частицы не могут принять равновесную форму, они образуют неравновесные двугранные углы. Структура такой композиции неравновесная и при соприкосновении этого композиционного тела с жидкой фазой происходит поглощение последней телом до момента образования равновесных двугранных углов или разделения частиц жидкостью [18]. В начальный период спекания значение энергии, определяемое первым слагаемым выражения (13), будет превосходить ее значение, определяемое остальными слагаемыми. В период формирования тугоплавкого скелета господствующую роль играет второе слагаемое выражения (13) и на завершающем этапе – третье и четвертое, которые описывают рост частиц. Если в период жидкофазного спекания в мезоэлементе связующая фаза существует в виде расплава металла, то в композициях первого типа между мезоэлементом и матрицей возникает массообмен жидкостью. Движущей силой этого процесса является градиент давления Π , при этом жидкость движется из объемов с меньшим значением давления Π в объемы с большим его значением. Используя данные, представленные в табл. 1, а также выражение (8), можно определить направление миграции жидкой фазы, а также состав и структуру мезокомпозиции, при которых установится механическое равновесие жидкости в мезокомпозиции. Такое состояние соответствует равенству давлений Π в мезоэлементе и в матрице. В композиционных материалах второго типа давление Π отсутствует, поэтому процесс миграции жидкой фазы не происходит, в результате чего в период жидкофазного спекания сохраняется содержание связки в мезоэлементе. Такими материалами являются, например, мезокомпозиции $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{--Cu/WC--Cu}$, WC--Cu/Mo--Ag .

Если частицы в мезоэлементах и в матрице имеют различный состав, то одновременно с вышерассмотренными процессами происходит взаимная диффузия компонентов. Массоперенос диффузией детально описан в опубликованных работах [23, 24].

Особый интерес представляют мезокомпозиции, в которых матрицу или мезоэлемент изготавливают из наноструктурных композиций. Это позволяет использовать уникальные свойства наноконпозиций в мезоструктурных ма-

териалах. Наноструктурные мезокомпозиции могут быть представлены в виде двух моделей. Согласно первой модели, мезоэлемент *I* представлен микродисперсной композицией, он находится в нанодисперсном материале, который можно рассматривать как матрицу *II* по отношению к мезоэлементу (рис. 1). Во второй модели (рис. 2) мезоэлемент выполнен из наночастиц, он находится в микродисперсной композиции. В микродисперсной композиции размер тугоплавких частиц составляет 1–10 мкм, в нанодисперсной – 5–100 нм. Наночастицы и микрочастицы как в мезоэлементе, так и в матрице образуют тугоплавкий скелет, сцементированный более легкоплавкой фазой.

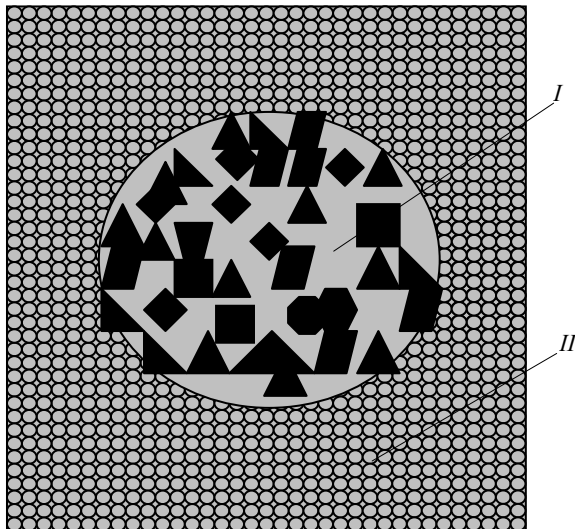


Рис. 1. Первая модель наноструктурной мезокомпозиции: *I* – мезоэлемент, *II* – матрица [25].

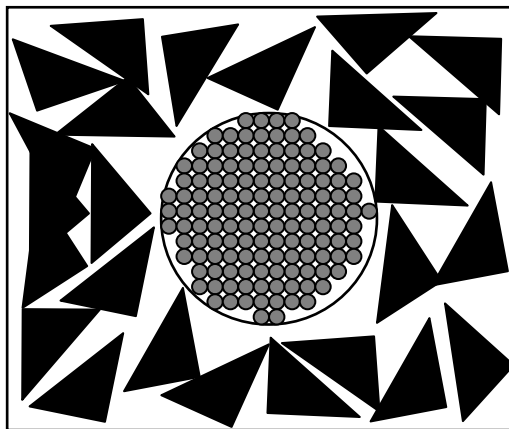


Рис. 2. Вторая модель наноструктурной мезокомпозиции [25].

Ансамбль наночастиц является неустойчивой системой. В связи с этим при создании нанодисперсных композиций основной проблемой является создать условия, в которых наночастица является устойчивой. Для решения этой проблемы рассмотрим устойчивость однокомпонентной системы, состоящей из одной наночастицы α и фазы ϵ . Состояние системы рассмотрим

при постоянной температуре и объеме. В этих условиях функцией состояния системы является свободная энергия Гельмгольца F , которая для такой системы равна $F = F_\epsilon + F_r$, где F_ϵ – свободная энергия материнской фазы ϵ , а F_r – наночастицы.

$$F = -p^\epsilon V^\epsilon + N_\alpha^\epsilon \mu_\alpha^\epsilon - p^r V^r + N_\alpha^r \mu_\alpha^r + \frac{1}{3} \gamma s^r,$$

где p^ϵ – давление ϵ фазы; V^ϵ – ее объем; N_α^ϵ – число молекул α в ϵ фазе; p^r – давление наночастицы; V^r – объем наночастицы; N_α^r – число молекул α в наночастице; s^r – поверхность наночастицы.

Для преобразования этого выражения воспользуемся зависимостями $p^r = p^\epsilon + \frac{2}{3} \gamma \frac{s}{V_\alpha^r}$ [26], $\mu_\alpha^r = \mu_\alpha^\epsilon + \frac{2}{3} \gamma \frac{\Omega}{r}$ [27], $N_\alpha^r \Omega = V_\alpha^r$, $V^\epsilon + V^r = V = \text{const}$,

$$N_\alpha^\epsilon + N_\alpha^r = N_\alpha = \text{const}.$$

Принимаем, что наночастица имеет сферическую форму. После некоторых преобразований получили

$$F = -p^\epsilon V + N_\alpha \mu_\alpha^\epsilon - \frac{4}{9} \pi r^2 \gamma.$$

В этом выражении независимыми параметрами являются V , N_α , μ_α^ϵ , r .

Система находится в равновесии, если $F = F_{\min}$. В равновесном состоянии для системы справедливо $\delta F = 0$.

$$\delta F = -p^\epsilon \delta V + \mu_\alpha^\epsilon \delta N_\alpha + N_\alpha \delta \mu_\alpha^\epsilon - \frac{4}{9} \pi \gamma \delta(r^2).$$

В состоянии равновесия в системе устанавливается равновесное значение $(\mu_\alpha^\epsilon)_{\text{равн}}$. Какие-либо отклонения μ_α^ϵ от его значения $(\mu_\alpha^\epsilon)_{\text{равн}}$ удаляют систему от равновесного состояния. В соответствии со вторым законом термодинамики в системе возникают процессы, которые восстановят значение $(\mu_\alpha^\epsilon)_{\text{равн}}$. Это означает, что система будет иметь минимальное значение свободной энергии Гельмгольца F_{\min} в условиях $V = \text{const}$, $N_\alpha = \text{const}$, $r = \text{const}$, $\mu_\alpha^\epsilon = (\mu_\alpha^\epsilon)_{\text{равн}}$.

Таким образом, наночастица является стабильной в системе при постоянных температуре, объеме и количестве компонентов:

$$T = \text{const}, V = \text{const}, N_\alpha = \text{const}. \quad (14)$$

Условия (14) выполняются, если наночастицу и фазу ϵ поместить в объем, ограниченный жесткой оболочкой, непроницаемой для компонентов системы, при этом оболочка обладает теплопроводностью. Такая система – наночастица, фаза ϵ , жесткая оболочка – может быть представлена в виде модели ячейки, содержащей наночастицу α и фазу ϵ (рис. 3, а).

В этих условиях наночастица в соответствии с теоремой Вульфа [28] принимает равновесную форму и находится в равновесии с окружающей ее фазой ϵ . Если в результате флуктуаций произойдет частичное растворение наночастицы α , окружающий ее раствор ϵ станет пересыщенным, произойдет осаждение вещества из раствора ϵ на частицу α , и система возвратится к равновесию. Нанодисперсная система (см. рис. 3, б), созданная из n таких ячеек, может существовать как угодно долго. В этих условиях наночастицы сохра-

няют размеры и присущие им наносвойства. Матрица, созданная из наночастиц, заключенных в оболочку, не обменивается массой с мезоэлементом. Чтобы обеспечить хорошую адгезию матрицы и мезоэлемента, целесообразно на поверхность мезоэлемента нанести адгезионно активный слой. Нанодисперсные композиции согласно первой модели могут быть получены горячим прессованием, а согласно второй модели – как горячим прессованием, так и в режиме свободного спекания.

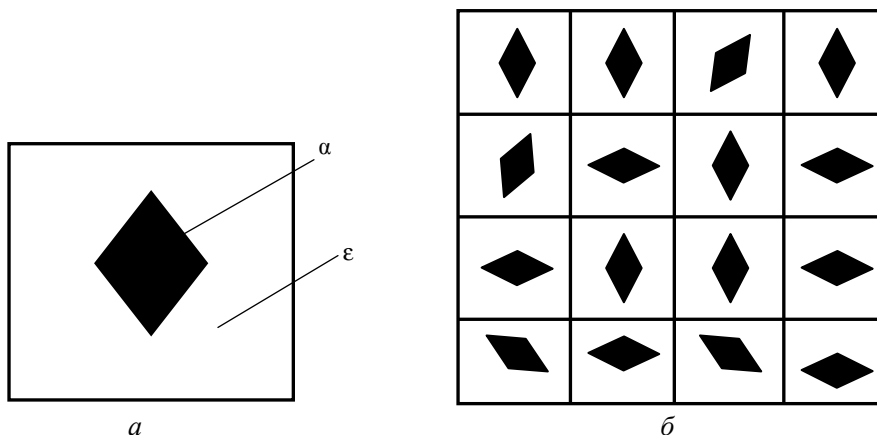


Рис. 3. Наночастица в изолированной ячейке (а) и ансамбль изолированных наночастиц (б).

Формирование мезоструктуры в композициях четвертого класса

Вышеописанная термодинамика твердо- и жидкофазного спекания мезокомпозиций третьего класса применима и для композиций четвертого класса. Отличительной чертой термодинамики формирования структуры мезокомпозиций четвертого класса является отсутствие миграции жидкой фазы из матрицы в мезоэлемент. В связи с этим формирование мезоструктуры в этих материалах путем жидкофазного спекания не вызывает проблем. При формировании структуры в мезокомпозициях четвертого класса основной задачей является создание хорошей адгезии матрицы и мезоэлемента. Если жидкая фаза матрицы смачивает поверхность мезоэлемента, то образуется достаточно прочный контакт мезоэлемент–матрица. Материалы матрицы и мезоэлемента, как правило, имеют различные коэффициенты теплового расширения. При охлаждении мезокомпозиций это приводит к возникновению напряжений в зоне контакта мезоэлемент–матрица. Чтобы релаксировать эти напряжения, на поверхности мезоэлемента создают металлическую пленку. В период жидкофазного спекания мезокомпозиций, у которых матрица сформирована из композиций второго типа, на поверхности мезоэлемента устойчивой является металлическая пленка любой толщины. В материалах, у которых матрица сформирована из композиций первого типа, в период жидкофазного спекания на жидкую пленку действует давление Π , которое стремится отсосать жидкость в композицию, и капиллярное давление P_k , которое стремится удержать жидкость в полости, окружающей мезоэлемент. Если $\Pi > P_k$, жидкость уходит в объем матрицы, если $\Pi < P_k$ – жидкая пленка сохраняется на поверхности мезоэлемента. Из равенства давлений $\Pi = P_k$ легко получить критическое значение $l_{кр}$ толщины металлической прослойки. Металлическая прослойка на поверхности мезоэлемента сохранится, если ее толщина $l < l_{кр}$ и исчезнет, если $l > l_{кр}$.

Компьютерное моделирование мезоструктурных материалов

В настоящее время имеется ограниченное количество экспериментальных данных по физико-механическим свойствам мезоструктурных композиционных материалов. В связи с их малым количеством они не могут быть использованы для построения корреляционных карт зависимостей мезоструктура-макросвойства композиционного материала. Эта проблема частично может быть решена методами компьютерного моделирования мезоструктур в композиционных материалах с последующим расчетом на их основе физико-механических свойств. Авторами [29] предложена следующая регулярная структурная модель композиционного материала с мезоструктурой. Ее элементарная ячейка представляет собой куб со стороной a , содержащий вписанный в него шар диаметром D . При этом часть шара, ограниченная гранями куба, представляет мезоэлемент, а остальная часть объема куба – матрицу. Модель структурной ячейки представлена на рис. 4, а весь объем материала может быть получен повторением этой ячейки в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Такая модель работает в диапазоне $0 < c < 0,95$, а соответствующее значение $D(c)$ находится решением уравнения

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{D}{a} \right)^3 = c, \quad c < 0,524;$$

$$\frac{3\pi}{4} \left[\left(\frac{D}{a} \right)^2 - \frac{1}{3} \right] - \frac{\pi}{3} \left(\frac{D}{a} \right)^3 = c, \quad c > 0,524;$$

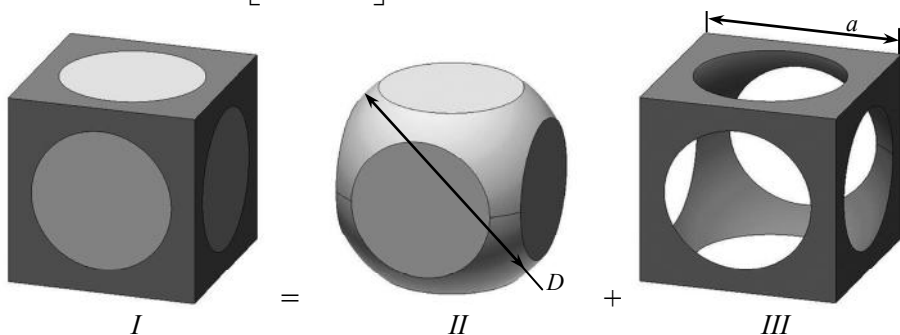


Рис. 4. Элементарная ячейка модели мезоструктуры: *I* – структурная ячейка; *II* – мезоэлемент; *III* – матрица.

Адекватность модели и ее применение к прогнозированию свойств была проверена на мезоструктурных WC-Co спеченных твердых сплавах. На рис. 5 показаны кривые зависимости эффективного модуля упругости E^* твердого сплава с мезоструктурой от объемного содержания матрицы V_{Co} (рис. 5). Как и следовало ожидать, мезосплав WC-15Co/Co (кривая 1) является более податливым в сравнении с аналогичным сплавом, содержащим гранулы WC-6Co (кривая 2), в обоих случаях модуль упругости снижается по мере увеличения V_{Co} . Уместно отметить также, что взяв в качестве материала мезоэлемента кристалл WC, автор приходит к одной из возможных структурных моделей традиционного твердого сплава. Рассчитанный по ней модуль Юнга композиции WC-Co представлен кривой 3, кружочки – экспериментальные данные для WC-Co [30]. Как видно на рис. 5, расхождение расчетных и опытных данных не превышает 2%. Столь хорошее согласие свидетельствует об адекватности модели и ее применимости к прогнозированию

свойств мезоструктурных композиций. О влиянии мезоструктуры сплава на его упруго-пластические свойства можно судить по рис. 6, где приведены кривые деформирования мезосплавов WC–6Co/Co (сплошные линии) и WC–15Co/Co (прерывистые линии), кривые 1, 2 и 3 получены для значений $V_{Co} = 0,1, 0,2$ и $0,3$ % (по объему) соответственно, с его увеличением материал становится более пластичным.

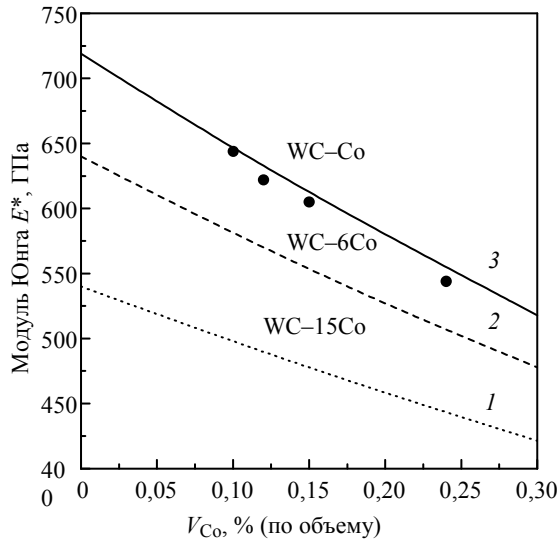


Рис. 5. Зависимость эффективного модуля упругости E^* твердого сплава с мезоструктурой от объемного содержания матрицы V_{Co} , полученная методом компьютерного моделирования; ● — экспериментальные данные для твердого сплава WC–Co [30].

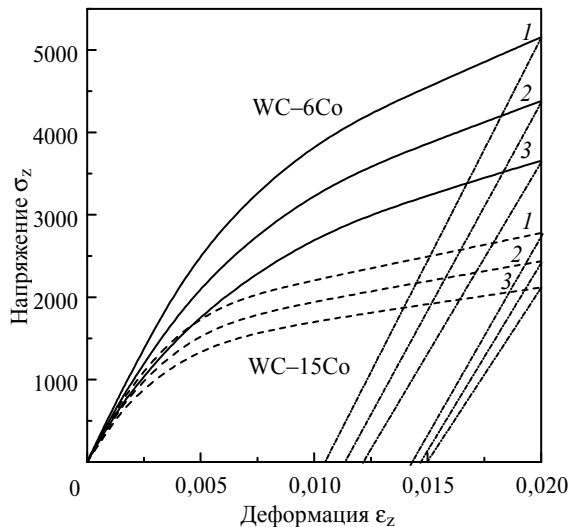


Рис. 6. Диаграмма упруго-пластического деформирования твердого сплава с мезоструктурой: $V_{Co} = 0,1$ (1), $0,2$ (2), $0,3$ (3) % (по объему).

Важным достоинством используемого микромеханического подхода является обеспечение детального анализа полей деформаций и напряжений в фазах композита, знание которых необходимо для оценки эксплуатационных свойств — статической прочности, циклической усталости и т. д. На рис. 7

показана зависимость работы деформации мезокомпозиции на базе твердого сплава WC–6Co от деформации.

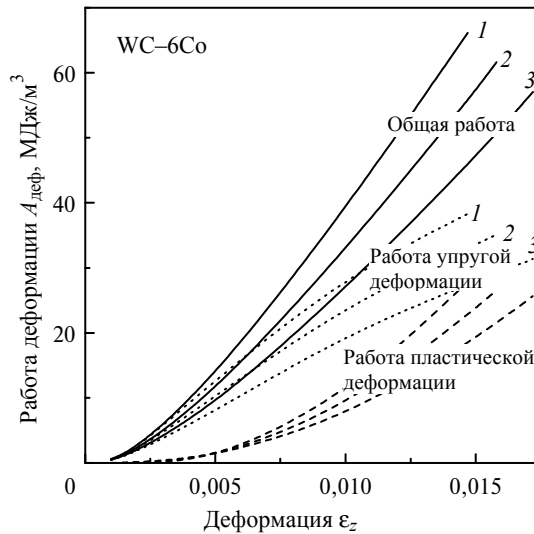


Рис. 7. Зависимость работы деформации мезокомпозиции на базе твердого сплава WC–6Co от деформации: $V_{Co} = 0,1$ (1), $0,2$ (2), $0,3$ (3).

Разработанная модель исчерпывающим образом учитывает реологию и взаимодействие фаз и может быть применена к исследованию как композитов матричного типа, так и гетерогенных материалов каркасной структуры с взаимопроникающими фазами. Это обеспечивается применением численного метода решения модельных краевых задач, что снимает ограничения как на деформационное поведение фаз, так и на их микрогеометрию.

ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕЗОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изготовление мезоструктурных композиций первого и второго классов

Композиционные материалы первого класса включают мезоструктурные спеченные твердые сплавы WC–Co. Согласно изложенным выше теоретическим исследованиям изготовление этих материалов жидкофазным спеканием связано с большими трудностями. В связи с этим авторы [10] изготовили мезоструктурные твердые сплавы WC–Co твердофазным спеканием. Исследователи [10] из твердых спеченных сплавов WC–6Co, WC–11Co, WC–16Co изготовили мезоэлементы размерами от 60 до 130 мкм, которые смешали с порошком кобальта и провели горячее прессование при температуре 1250 °C, давлении 34 МПа и выдержке 120 мин. По этой технологии получили мезоструктурные композиции WC–Co, в которых объемное содержание матрицы варьировали от 10 до 30 % (по объему) и мезоэлементов от 70 до 90 % (по объему). На всех изготовленных материалах определили ударную вязкость, твердость, износостойкость (табл. 2).

Анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что в WC–Co мезоструктурных твердых сплавах можно получить высокие значения ударной вязкости K_{Ic} и износостойкости. Применение таких материалов перспективно в породоразрушающем инструменте, что было подтверждено испытаниями шарошечных долот [31]. Необходимо отметить, что, несмотря на достигну-

тые положительные результаты, серийное производство этих материалов не создано. Основной причиной является высокая энергоемкость и низкая производительность изготовления мезоструктурных твердых сплавов WC–Co по разработанной технологии. Эта проблема решена путем создания мезоструктурных композиций второго класса. Авторы [32–34] провели термодинамические исследования трех компонентных систем C–H–O, C–W–H, WO₃–H₂O. На основании полученных результатов исследований разработали технологию изготовления монокристаллов вольфрама размерами до 230 мкм. Науглероживание этих кристаллов в метано-водородной среде при температуре 2300 °C позволило изготовить поликристаллические мезоэлементы размерами от 40 до 230 мкм, состоящие из хорошо сформированных кристаллов WC [35, 36]. Для получения мезоструктурных твердых сплавов WC–Co достаточно смешать в необходимых количествах мезоэлементы с порошком кобальта, из этой смеси спрессовать изделия и провести жидкофазное спекание при температуре 1400 °C, давлении 35 МПа и выдержке 8 мин. В этих условиях мезоэлементы не распадались. Незначительное проникновение расплава кобальта по контактными границам WC/WC в количестве 3–5 % (по объему) упрочняет мезоэлементы. Положительные результаты получены путем пропитки прессовок расплавом кобальта эвтектического состава системы Co–WC при температуре 1400 °C в течение 10 мин.

Таблица 2. Механические свойства мезоструктурных твердых сплавов WC–Co [10]

Содержание, % (по объему)		K_{Ic} , МПа·м ^{0.5}	HV_{100}	Износостойкость, ASTM единицы*
Со в мезоэлементах	Матрица			
10	0	10,9	1620	14,8
10	10	17,6	1250	7,3
10	20	23,5	1050	4,7
10	30	34,5	856	4,3
18	0	13,4	1350	4,6
18	10	19,9	1080	3,5
18	20	27,7	899	2,7
18	30	35,7	732	2,0
25	0	16,7	1100	2,5
25	10	22,7	930	1,8
25	20	31,5	804	1,5
25	30	37,9	667	1,4

*ASTM Standard B611. Standard test method for abrasive wear resistance of cemented carbides (Annual book of ASTM standards / ed. R. F. Allen. ASTM, Philadelphia, 1999. P. 328–329).

При создании мезокомпозиций второго класса особое внимание необходимо уделять формированию структуры на поверхности раздела мезоэлемент–матрица. При взаимодействии мезоэлемента с расплавом матрицы на поверхности мезоэлемента возможно образование новых фаз. Представителями мезоструктурных композиций второго класса являются алмазосодержащие материалы, например алмаз–Fe, Ni, Cu, Sn, в которых мезоэлементы представлены моно- или поликристаллами алмаза [6]. При изготовлении этих материалов основной задачей является создание хорошей адгезии мезоэлемента и матрицы. При температуре выше 700 °C происходит графитизация

алмаза. Образовавшаяся на поверхности мезоэлемента пленка графита ухудшает адгезию мезоэлемента и матрицы. Легирование матрицы элементами с высоким сродством к углероду решает эту проблему [37]. Износостойкие композиции получают изготовлением из эвтектического сплава WC/W₂C мезоэлементов размерами до 900 мкм, которые размещают в матрице, выполненной из сплавов Co, Ni, Fe. При температуре спекания 1500 °С в системах WC–W₂C–Co, WC–W₂C–Ni, WC–W₂C–Fe устойчивой является η₁-фаза, которая образуется на поверхности мезоэлементов (рис. 8). На практике при изготовлении мезокомпозиций второго класса каких-либо трудностей не возникает.

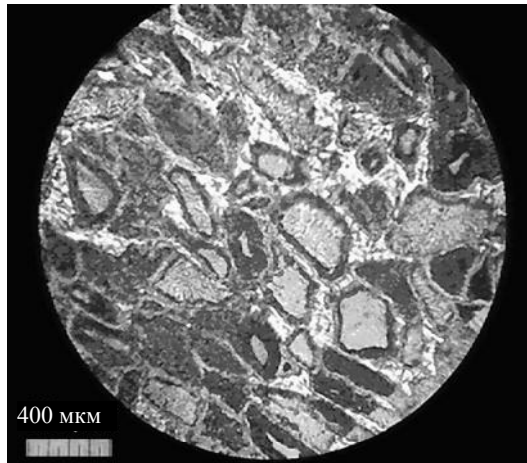


Рис. 8. Микроструктура мезокомпозиции WC/W₂C–Co, травление раствором Мураками.

Изготовление мезоструктурных композиций третьего класса

Используя различные комбинации композиционных материалов для изготовления мезоэлементов и матрицы можно получить большое количество мезоструктурных материалов третьего класса. Среди них следует выделить мезоструктурные композиции, у которых мезоэлемент и матрица изготовлены из композиций первого типа, мезоэлемент изготовлен из композиции первого типа, а матрица из композиции второго типа, мезоэлемент и матрица изготовлены из композиций второго типа. При изготовлении этих материалов основной задачей является определение направления миграции жидкой фазы при взаимодействии мезоэлемента и матрицы. Согласно изложенным выше теоретическим исследованиям, направление миграции жидкой фазы определяется направлением градиента давления миграции П, при этом жидкость движется из композиции с меньшим давлением миграции в композицию с большим его значением.

Рассмотрим особенности создания мезоструктуры, у которой мезоэлемент и матрица изготовлены из композиций первого типа. Для работы в тяжелых условиях (черновое точение, фрезерование, обработка изделий по корке и т.п.) используют спеченные твердые сплавы (Ti,Ta,W)C–WC–Co следующего состава (% по массе): 77WC, 4TiC, 8(Ta,Nb)C, 11Co [1]. Эти сплавы имеют твердость – 90 HRA, ударную вязкость $K_{Ic} = 11 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, предел прочности при изгибе – 2100 МПа, работу деформации – 50 МДж/м³, коэффициент энергопоглощаемости $\lambda = 1,4$. Коэффициент энергопоглощаемости определяется отношением пластической работы деформации к упругой. Он характеризует способность материала к диссипации подводимой энергии [38]. Из этого спе-

ченного твердого сплава изготовили мезоэлементы, которые разместили в матрице WC-Co. При изготовлении матрицы целесообразно использовать высокотемпературный карбид вольфрама с размером частиц 5–6 мкм и кобальтовую связку, легированную никелем [39]. Такая матрица имеет твердость HV 14,8 ГПа, ударную вязкость $K_{Ic} = 16,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$, предел прочности при изгибе – 2200 МПа, при сжатии – 4200 МПа, общую работу деформации – 130 МДж/м³ и коэффициент энергопоглощаемости $\lambda = 3$. Давление миграции в мезоэлементе равно 0,15 МПа, в матрице – 0,40 МПа. Это означает, что в период жидкофазного спекания жидкая фаза будет мигрировать из мезоэлемента в матрицу. Во время спекания при температуре 1500 °С в течение 30 мин содержание кобальта в мезоэлементе уменьшилось до 5–6 % (по массе), а в матрице увеличилось до 8–9 % (по массе). Композиция, состоящая из мезоэлемента (Ti,Ta,W)C-WC-Co и матрицы WC-Co, после спекания имела следующие свойства: твердость – 90,9 HRA, ударную вязкость $K_{Ic} = 16,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$, предел прочности при сжатии – 4250 МПа, общую работу деформации – 80 МДж/м³ и коэффициент энергопоглощаемости $\lambda = 2,1$. Таким образом, мезоструктурная композиция на основе твердых сплавов (Ti,Ta,W)C-WC-Co и WC-Co имеет более высокую ударную вязкость, работу деформации и коэффициент энергопоглощаемости по сравнению с серийным сплавом 77WC, 4TiC, 8(Ta,Nb)C, 11Co. Это означает, что при работе в тяжелых условиях мезоструктурная композиция является более эффективной.

Рассмотрим особенности изготовления композиции, у которой мезоэлемент изготовлен из композиции первого типа, например WC-6Co, а матрица из композиции второго типа, например W-Fe, Cu. В спеченном твердом сплаве WC-6Co с размером частиц карбида вольфрама 2–3 мкм давление миграции равно 0,56 МПа, в композиции W-Fe,Cu давление миграции отсутствует, следовательно, следует ожидать миграцию жидкой фазы из матрицы в мезоэлемент. В период жидкофазного спекания на поверхности мезоэлемента образовался плотный карбидный слой близкий по составу η_1 -фазе в системе Co-W-C (рис. 9).

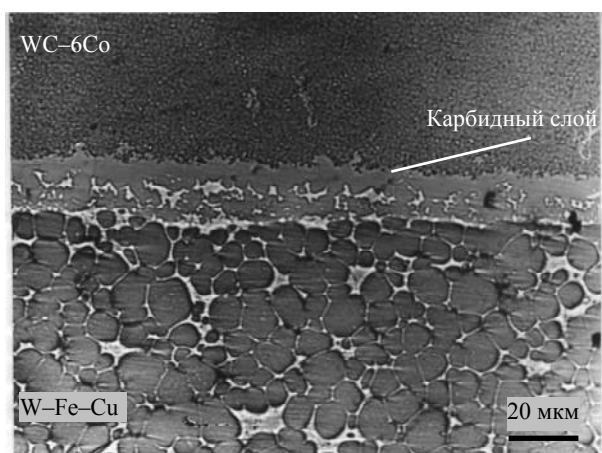


Рис. 9. Структура межфазной поверхности WC-6Co/W-Fe-Cu [40].

Карбидный слой препятствует миграции жидкой фазы из матрицы в мезоэлемент, в результате чего фазовый состав мезоэлемента и матрицы сохраняются. Это один из примеров создания на поверхности мезоэлемента защитного слоя, который препятствует массопереносу жидкой фазы. Одной из областей применения таких мезоструктурных композиций являются контактные

материалы. Электроды для контактных сварочных машин должны иметь высокую износостойкость и электропроводность. Сплавы W–Cu имеют высокую электропроводность, но низкую стойкость к абразивному износу. Увеличить износостойкость этих контактных материалов можно изготовлением мезокомпозиции, у которой мезоэлементы получены из твердого сплава WC–Co и матрица из композиции W–Cu.

Примером мезоструктурного материала, изготовленного исключительно из композиций второго типа, являются композиции, в которых мезоэлементы получены из WC–Cu, а матрица из Cr_3C_2 –Cu. В этих композициях отсутствует давление миграции, поэтому в период жидкофазного спекания сохраняется фазовый состав мезоэлементов и матрицы. Материалы Mo–Ag, WC–Cu относятся к композициям второго типа, в них отсутствует давление миграции. При изготовлении мезоструктурных композиций в этих материалах миграция жидкой фазы не происходит. Между мезоэлементами Mo–Ag и матрицей WC–Cu протекают только диффузионные потоки серебра и меди.

Чтобы получить нанодисперсные мезоструктурные композиции, необходимо выполнить условие (14) – постоянство объема и количества компонентов в наночастице. Эти условия можно реализовать нанесением защитной пленки непосредственно на поверхность наночастицы, затем наночастицы смешать с порошком металла и горячим прессованием получить мезокомпозицию как по первой модели (см. рис. 1), так и по второй (см. рис. 2). В связи с тем, что наночастицы не обмениваются массой с окружающей средой, уплотнение наноконпозиции путем перекристаллизации через жидкую фазу не происходит, поэтому наиболее приемлемой технологией является горячее прессование. Для создания на поверхности наночастиц защитных пленок целесообразно использовать мегатронные технологии.

Изготовление мезоструктурных композиций четвертого класса

Создание мезоструктурных композиций этого класса позволяет получить материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. Спеченные твердые сплавы WC–Co используют в породоразрушающем инструменте. Износостойкость твердого сплава WC–6Co при трении о прослойку карбида бора составляет 0,2 км/мм. Создание на его основе мезокомпозиции алмаз–WC–6Co позволило в 10 раз уменьшить износ [41]. В композиции алмаз–WC–Co мезоэлементы размерами 60–900 мкм представлены моно- или поликристаллами алмаза. Композицию алмаз–WC–Co получают горячим прессованием при температурах 1450–1500 °C, давлении 30–40 МПа и выдержке 10–20 мин. [5]. В этой композиции алмаз является неустойчивой фазой. В выше указанных условиях изготовления алмаз превращается в устойчивую фазу – графит. На поверхности мезоэлемента образуется пленка графита, которая ухудшает удержание алмазных мезоэлементов в матрице WC–Co. Чтобы устранить графитовую пленку, улучшить смачиваемость мезоэлементов расплавом кобальта и обеспечить хорошую адгезию мезоэлемента и матрицы, последнюю легируют элементами с высоким сродством к углероду. Положительные результаты были получены при введении в матрицу бора и хрома в виде соединения диборида хрома [42], а также хрома и кремния [43]. Удаление пленки графита позволило уменьшить линейную интенсивность изнашивания композиции алмаз–WC–Co от 1752 до $767 \cdot 10^{-6}$ мг/м [5].

В уплотнениях различных типов насосов применяют спеченные твердые сплавы WC–Co и WC–Ni. Одним из недостатков этих материалов является высокий коэффициент трения. При работе без смазки уплотнительных колец из твер-

дого сплава WC–20Ni по WC–20Ni коэффициент трения равен 0,25–0,32 [44], в результате чего в зоне трения возникает сетка микротрещин, которые вырастают до макротрещин с последующим разрушением уплотнения. Создание мезоструктурной композиции графит–WC–Ni позволило снизить коэффициент трения до 0,14–0,16 и решить эту проблему [43]. В мезоструктурной композиции графит–WC–Ni все фазы стабильные, поэтому каких-либо проблем при изготовлении этой композиции жидкофазным спеканием не возникает. Композиция состоит из графитовых мезоэлементов размерами 20–40 мкм и матрицы WC–20Ni. Размер частиц WC в матрице равен 2–3 мкм. Наилучшие результаты достигнуты при содержании графитовых мезоэлементов 30 % (по объему).

Композиции алмаз–WC–Co и графит–WC–Ni иллюстрируют насколько кардинально изменяются свойства и эксплуатационные характеристики материалов при создании мезоструктур.

Необходимо отметить, что в настоящее время горячее прессование является одним из эффективных способов получения мезоструктурных композиций четвертого класса [5, 45, 46].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны научные основы формирования мезоструктурных композиций. Разделение композиционных материалов по структурному признаку на четыре класса позволило описать особенности формирования структуры в каждом классе. Термодинамические исследования определили направления протекания процессов при формировании мезоструктур, движущие силы, условия равновесного состояния. При формировании мезоструктур одной из центральных проблем, которые необходимо решать, является массоперенос жидкой фазы между мезоэлементами и матрицей. Эта проблема решена в результате термодинамических исследований и использования феноменологической теории миграции жидкой фазы в композиционных материалах. Решена проблема устойчивости наночастиц в композиции, в результате чего созданы предпосылки для формирования мезоструктур в нанодисперсных композиционных материалах.

Экспериментальные исследования позволили разработать основы для создания промышленной технологии изготовления мезоструктурных WC–Co спеченных твердых сплавов, показана эффективность применения мезоструктурных композиций для изготовления твердосплавного инструмента при работе в тяжелых условиях, при создании контактных материалов, породоразрушающего инструмента, уплотнений в насосах различных типов. Некоторые из этих направлений хорошо разработаны, созданы промышленные технологии изготовления композиций алмаз–WC–Co, алмаз–Fe, Ni, Cu, Sn, графит–WC–Ni. Разработка мезоструктур в твердосплавном инструменте, контактных материалах, нанодисперсных композиций находится на начальном этапе.

Анализ теоретических и экспериментальных исследований показывает, что мезоструктурные композиционные материалы позволяют существенно увеличить эксплуатационные характеристики изделий и решить ряд актуальных проблем в различных областях техники.

А. Ф. Лісовський

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакула

НАН України, м. Київ, Україна

Теорія і практика формування мезоструктур

у композиційних матеріалах. Огляд

Розроблено наукові засади формування мезоструктур у композиційних матеріалах. За структурною ознакою ці матеріали розділено на чотири класи, кожний з яких має властиві тільки йому особливості формування структури. Термодинамічними дослідженнями визначено умови формування рівноважних мезоструктур, особливості масопереносу рідкої фази при взаємодії мезоелементів і матриці, обґрунтовано умови отримання мезоструктур в нанодисперсних композиційних матеріалах. Показано, що створення мезоструктур у композиційних матеріалах дозволяє суттєво збільшити властивості та експлуатаційні характеристики цих матеріалів і створити технічний прорив в різних галузях техніки.

Ключові слова: мезоструктура, композиційний матеріал, термодинаміка, масоперенос.

A. F. Lisovsky

Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The theory and practice of formation mesostructures
in composite materials

The scientific basis for the formation of mesostructures in composite materials has been developed. All these materials have a different structure. The conditions for the formation of equilibrium mesostructures, the features of the mass-competitive liquid phase during the interaction of mesoelements and nuclear phenomena, the conditions for obtaining mesostructures in nanodispersed composite materials. The features of obtaining mesocompositions in each of the selected classes are considered. It is shown that the creation of mesostructures in composite materials can improve the properties and operational characteristics of these materials.

Keywords: mesostructure, composite material, thermodynamics, mass transfer.

1. Kenneth J.A. Brookes. World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials. International Carbide Data. Fifth Edition. United Kingdom, 1992.
2. Chaurasia J., Ayyapan M., Patel P., Rajan R.A.A. Activated sintering of tungsten heavy alloy. *Sci. Sintering*. 2017. Vol. 49. P.445–453.
3. Флис А.А., Минакова Р.В., Теодорович О.К. Псевдосплавы на основе карбида вольфрама и перспективы их использования. *Порошк. металлургия*. 1980. № 2. С. 50–56.
4. Лесник Н.Д., Минакова Р.В., Хоменко Е.В. Система хром–медь: адгезионные характеристики, легирование, структура композиционных материалов. *Порошк. металлургия*. 2001. № 7/8. С. 137–147.
5. Бондаренко Н.А., Жуковский А.Н., Мечник В.А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов. Киев: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. 456 с.
6. Mechnik V.A. Production of diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) composites with high wear resistance. *Powder Metallurgy Metal Ceramic*. 2014. Vol. 52, no. 9/10. P. 577–587.
7. Бондаренко В.П. Триботехнические композиты с высокомолекулярными наполнителями. Киев: Наук. думка. 1987. 232 с.
8. Chmielewski M., Pietrzak K., Strojny-Nędza A., Kaszyca K., Zybala R., Bazarnik P., Lewandowska M., Nosewicz S. Microstructure and thermal properties of Cu–SiC composite materials depending on the sintering technique. *Sci. Sintering*. 2017. Vol. 49. P.11–22.
9. Vlasova M., Bykov A., Kakazey M., Aguilar P.A.M., Melnikov I., Rosales I., Tapia R.G. Formation and properties of TiB₂–Ni composite ceramics. *Sci. Sintering*. 2016. Vol. 48. P. 137–146.
10. Deng X., Patterson D.R., Chawla K.K. Koopman M.C., Fang Z., Lockwood G., Griffio A. Mechanical properties of a hybrid cemented carbide composite. *Int. J. Refractory Met. Hard Mater*. 2001. Vol. 19. P. 547–552.
11. Бондар М.П., Корчагин М.А., Ободовский Е.С. Высокоэнергетические методы создания мезокомпозиционного материала с включениями, содержащими нанокристаллические частицы. *Физика горения и взрыва*. 2010. Т. 46, № 1. С. 126–131.
12. Лисовский А.Ф. Термодинамика формирования мезоструктур в композиционных материалах. *Физическая мезомеханика*. 2011. Т. 14, № 4. С. 11–16.

13. Lisovsky A.F. Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials. *J. Int. Powder Metallurgy*. 1990. Vol. 26, no. 1. P. 45–49.
14. Lisovsky A.F. Some problems on technical use of the phenomenon of metal melts imbibition of sintered composites. *Powder Metall. Int.* 1989. Vol. 21, no. 6. P. 7–9.
15. Лисовский А.Ф. Явление ПМП: научное обоснование и практическое применение. *Сверхтв. материалы*. 2001. № 1. С. 3–10.
16. Lisovsky A.F. Thermodynamics of processes of consolidation of an assembly of dispersed particles and deconsolidation of a polycrystalline body. *Sci. Sinter*. 2002. Vol. 34, no. 2. P. 135–142.
17. Lisovsky A.F. Deconsolidation of polycrystalline skeletons in sintered composite materials. materials science forum. *Sint. Fundamentals*. 2009. Vol. 623. P. 43–56.
18. Лисовский А.Ф. Формирование структуры композиционных материалов при обработке металлическими расплавами. Киев: Наук. думка, 2008. 198 с.
19. Lisovsky A.F. The migration of metal melts in sintered composite materials. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1990. Vol. 33, no. 8. P. 1599–1603.
20. Matveichuk A.A., Davidenko S.A. On the interaction of the cobalt melt with polycrystalline tungsten monocarbide. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 3. P. 184–188.
21. Лисовский А.Ф. Термодинамика консолидации частиц в трехфазной системе. *Сверхтв. материалы*. 2007. № 4. С. 35–39.
22. Лисовский А.Ф. Термодинамика спекания композиционных материалов с участием жидкой фазы. *Сверхтв. материалы*. 2011. № 3. С. 35–39.
23. Лыков А.В. Теплообмен. Москва: Энергия, 1972. 560 с.
24. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Москва: Изд-во иностр. лит., 1960. 127 с.
25. Lisovsky A.F. Thermodynamics of the formation of mesostructure in nanodispersed composite materials. *Sci. Sintering*. 2009. Vol. 41. P. 293–301.
26. Lisovsky A. F. On the application of laplace pressure in the science of sintering. *Sci. Sintering*. 2010. Vol. 42. P. 357–362.
27. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. Москва: Наука, 1986. 367 с.
28. Вульф Ю.В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. Москва: Гостехиздат, 1952. 343 с.
29. Куц В.И., Лисовский А.Ф., Шестаков С.И. Моделирование мезоструктуры в спеченных твердых сплавах. *Сверхтв. материалы*. 2003. № 3. С. 32–40.
30. Лошак М.Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. Киев: Наук. думка, 1984. 328 с.
31. Fang Z.Z., Giffo A., White B., Lockwood G., Belnap D., Hilmis G., Bitler J. Fracture resistant super hard materials and hardmetals composite with functionally designed microstructure. *Int. J. Refractory Met. Hard Mater.* 2001. Vol. 19. P. 453–459.
32. Бондаренко В.П., Матвейчук А.А. Компьютерное моделирование химических равновесий в тройной системе углерод–водород–кислород. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2015. № 5–6. С. 43–54.
33. Бондаренко В.П., Матвейчук А.А. Компьютерное моделирование химических равновесий в тройной системе C–W–H. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2016. № 2. С. 50–61.
34. Бондаренко В.П., Матвейчук А.А. Компьютерное моделирование химических равновесий в тройной системе WO₃–H₂O. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2017. № 4. С. 35–48.
35. Bondarenko V.P., Matveichuk A.A., Savchuk A.N., Vashchenko A.N., Gomelyako T.V. A study of combined reduction-carbidization of tungsten from WO₃ in methane-hydrogen atmosphere without use of graphite. *J. Superhard Materials*. 2006. Vol. 28, no. 5. P. 33–44.
36. Bondarenko V.P., Andreyev I.V., Savchuk A.N., Matveichuk A.A., Ievdokymova O.V., Galkov A.V. Recent researches on the metal-ceramic composites based on the decamicron-grained WC. *Int. J. Refractory Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 18–31.
37. Мечнік В.А. Вплив домішок CrB₂, TiB₂, і WC на структуруотворення в системі алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn: Отримання, властивості, застосування. *Фізическая инженерия поверхности*. 2013. Т. 11. № 4. С. 378–392.
38. Lebedev A.A., Chechin E.V. On the selection of permissible stresses when calculating constructions using static strength criteria. *Problemy Prochnosti*. 1980. No 4. P. 32–34.
39. Lisovsky A.F. Some speculations on an increase of WC–Co cemented carbide service life under dynamic loads. *Int. J. Refractory Met. Hard Mater.* 2003. Vol. 21. P. 63–67.

40. Lisovsky A.F. Formation of mesostructure in WC–Co cemented carbides – A review. *Sci. Sintering*. 2011. Vol. 43, no. 2. P. 161–173.
41. Цыпин Н.В. Износостойкость композиционных алмазосодержащих материалов для бурового инструмента. Киев: Наук. думка. 1979. 210 с.
42. Bondarenko N.A., Novikov, N.V., Mechnik, V.A., Olejnik G.S., Vereshchaka V.M. Structural peculiarities of highly wear-resistant superhard composites of the diamond–WC–6Co carbide system. *Sverkhtverdye Materialy*. 2004. no. 6. P. 3–15.
43. Lisovsky A.F., Bondarenko N.A., Davidenko S.A. Structure and properties of the diamond–WC–Co composite doped by 1.5 wt % of CrSi₂. *J. Superhard Mater.* 2016. Vol. 38, no. 6. P. 382–392.
44. Бондаренко В.П., Сирота К.И., Орап А.А. и др. Исследование влияния состава спеченных материалов на основе твердых сплавов группы ВН на структуру, физико-механические свойства и работоспособность в паре трения. В кн.: Технология изготовления твердосплавных изделий. Киев: ИСМ АН УССР, 1978. С. 84–90.
45. Prokoryv N., Kharchenko O., Gevorkyan E., Gutsalenko Yu. Exploring the process to obtain a composite based on Cr₂O₃–AlN using a method of hot pressing. *Easten-European J. Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 3/12 (99). P. 17–21.
46. Kolodnits'kyi V.M., Bagirov O.E. On the structure formation of diamond-containing composites used in drilling and stone-working tools (A review). *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no. 1. P. 1–17.

Поступила в редакцию 05.11.18

После доработки 11.03.19

Принята к публикации 27.03.19