

Дослідження процесу отримання композиту на основі $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ методом гарячого пресування

М. М. Прокопів, О. В. Харченко, Е. С. Геворкян, Ю. Г. Гуцаленко

Встановлено вплив швидкості нагрівання 150, 350 і 600 °С/хв, тисків 8 і 18 МПа на процес ущільнення реакційної суміші $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}_{\text{нано}}$ на твердість і тріщиностійкість щільного матеріалу. Інтенсивність ущільнення шихти $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$ залежить від величини тиску і від швидкості нагрівання. Тиск 18 МПа забезпечує повне ущільнення суміші незалежно від вказаних швидкостей нагрівання, а тиск 8 МПа забезпечує повне ущільнення тільки при швидкості нагрівання 600 °С/хв. Для швидкості нагрівання 600 °С/хв. криві ущільнення суміші для тисків 8 і 18 МПа близькі за формою. Встановлено, що при швидкості нагрівання 600 °С/хв процес ущільнення суміші, крім тиску, додатково активується ефектом екзотермічної реакції між її компонентами. Підвищення швидкості з 150 до 600 °С нагрівання дозволяє збільшити твердість і тріщиностійкість щільного матеріалу відповідно на 1,0 ГПа і $1,5\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Виявлено, що новоутворена в процесі ГП суміші $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}_{\text{нано}}$ структура щільного матеріалу є дисперснозміцненого типу: матрична із твердого розчину перемінного складу типу $(\text{Cr}_{1-x}\text{-Al}_x)_2\text{O}_3$ ($0 < x < 0,4$) і дисперсних стохастично розподілених в ній включень Cr_2N розміром до 2 мкм, які леговані до 1,8 % Al. Виявлено окремі крупні включеннями розміром 10–40 мкм з аналогічним, як основна структура, будовою, але з матричною фазою із твердого розчину $(\text{Cr}_{1-x}\text{-Al}_x)_2\text{O}_3$ ($0,5 < x < 0,9$). Тріщиностійкість, одержаного в процесі досліджень матеріалу, в 1,5 більша, а твердість на 1,2 ГПа менша за аналогічні характеристики найбільш поширеної на сьогодні кераміки «змішаного» типу на основі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$

Ключові слова: кераміка, Cr_2O_3 , AlN, нано-, мікропорошки, композиційний матеріал, ріжучі пластини, гаряче пресування

1. Вступ

Сучасні товарні види різальної кераміки в найбільшій мірі відповідають вимогам процесу високопродуктивної сухої лезової обробки важко-оброблюваних матеріалів на основі Fe, Ni, Co, Cr, W та ін. Функціональні властивості таких матеріалів забезпечуються в першу чергу високим рівнем фізико-хімічних і механічних властивостей вихідних мікропорошків. Крім того, порошки повинні бути фізично і хімічно інертні до високотемпературної міжмолекулярної взаємодії з оброблюваним матеріалом і стійкі до окислення в процесі різання. На сьогодні таким критеріям відповідає обмежена кількість мікропорошків тугоплавких сполук, зокрема це оксиди алюмінію і цирконію (частково стабілізований), карбід і карбонітрид титану та нітрид кремнію. Підтвердженням цього є те, що 20 крупних фірм Швеції, Японії, США,

Німеччини, Росії, Китаю, Південної Кореї ін. промислово випускають різучі матеріали, розроблені ще 30–40 років тому, чотири види кераміки: біла (Al_2O_3), змішана ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$, TiN), нітридна (на основі Si_3N_4), волокниста ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC}_w$). В технології одержання традиційної різальної кераміки застосовують затратну і малопродуктивну операцію гарячого пресування з використанням графітової оснастки. Високі ($>1600\text{ }^\circ\text{C}$) температура і тиск (30–40 МПа) значно підвищують енергоємність і зменшують екологічність даної технології. Спроби використати значно дорожчі і не технологічні нанопорошки тугоплавких сполук [1–3] за традиційною технологією виготовлення різальних пластин, крім суттєвого збільшення ціни, не забезпечили підвищення їх якості [4, 5].

Тому матеріалознавчі основи розробки конкурентних різальних керамічних матеріалів повинні базуватися на підвищенні якості і зменшенні енергоємності процесу ГП, зокрема за рахунок зменшення його температури і тиску. Одним із таких напрямків є технологія реакційного синтезу [6]

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Однією із реалізованих технологій реакційного синтезу є розробка матеріалу марки «Біхроміт-Р» на основі суміші мікропорошку Cr_2O_3 і 15 (% за мас.) нанопорошку AlN [6]. Згідно [7], в процесі ГП суміші $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}15\text{AlN}_{\text{нано}}$ при температурі $1600\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 18 МПа в результаті екзотермічної реакції між її компонентами утворюється нова матрична фаза із твердого розчину $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ перемінного складу і дисперсних в ньому фаз CrN , Cr_2N . Особливістю даної технології є використання дешевого товарного порошку оксиду хрому в якості основного компонента вихідної суміші.

Як показали дослідження [8], стійкість пластин Біхроміт Р при чистовій обробці загартованої сталі марки ШХ15 (HRC60) на рівні стійкості пластин із змішаної кераміки марки CC650 фірми «Sandvik Coromant» (Швеція). Високі експлуатаційні властивості автори пояснюють більш високою (теорія Мізеса), в порівнянні з чистим оксидом алюмінію в традиційній кераміці, тріщиностійкістю новоутвореної матричної фази твердого розчину на основі Cr_2O_3 і Al_2O_3 . Це може бути наслідком також когерентності новоутворених фаз – площини [110], [112] дисперсної фази твердого розчину на основі Cr_2N відповідно паралельні площинам [110] і [116] матричній фазі твердого розчину $(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ [7, 9]. Цей структурний фактор домінує над присутністю в ньому крихких і нетвердих дисперсних включень із Cr_2N .

Основним недоліком даної технології залишається її висока енергоємність через ті ж, як і для технології одержання традиційної кераміки, високі температури і тиск. Це стало однією із основних причин, відсутності Біхроміту Р на ринку сучасних інструментальних композиційних матеріалів. Основна проблема, яку не було вирішено при створенні даного матеріалу полягала в відсутності дослідження впливу швидкості нагрівання, особливо в інтервалі $1250\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$, де відбувається інтенсивне ущільнення матеріалу і хімічна взаємодія між Cr_2O_3 і $\text{AlN}_{\text{нано}}$ [9].

Цей фактор дуже важливий для швидкоплинних, а зазвичай і самовільних, екзотермічних реакцій в порошкових сумішах, особливо коли вони ущільнюються під дією термобаричних параметрів процесу ГП.

Крім того, при дослідженні процесу одержання Біхроміту, через відсутність необхідних приладів не визначався кількісний вміст азоту і вуглецю в його структурі. Це не дозволило авторам визначити їх реальний хімічний склад її компонентів.

Відомо, що CrN утворюється при із елементів при нагріванні до 1200 °С. Тому представляє науковий і практичний інтерес дослідити вплив швидкості нагрівання і різних тисків при ГП суміші Cr₂O₃–15AlN_{нано} на процес її ущільнення, структуроутворення, властивості матеріалу.

3. Мета і завдання дослідження

Метою роботи є дослідження ущільнення, структуроутворення і властивостей матеріалу при гарячому пресуванні суміші Cr₂O₃ з нанопорошком AlN при різних тисках і швидкостях нагрівання.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- дослідити вплив швидкості нагрівання при ГП суміші Cr₂O₃–15AlN_{нано} на процес ущільнення, структуру і властивості матеріалу;
- визначити умови формування матеріалу з максимальною твердістю і тріщиностійкістю;
- виконати мікрорентгеноспектраліні дослідження хімічного складу компонентів структури одержаного матеріалу з максимальними механічними властивостями.

4. Матеріали і методи дослідження мікроструктури та властивостей ріжучого матеріалу на основі

Для досліджень використовувалися наступні порошки:

- порошок оксиду хрому марки «ч» ГОСТ 2912-79,
- нітрид алюмінію марки «ч» пічного синтезу ТУ6-09-110-75 виробництва Донецького заводу «Хімреактиви» (Україна),
- нанопорошок AlN плазмохімічного синтезу (м. Рига) з питомою поверхнею $S=20-40 \text{ м}^2/\text{г}$ (дані паспорту Виробника).

Для дослідження готували суміші Cr₂O₃ з 15 AlN (аналог суміші Біхроміт Р). Тут і в подальшому по тексту % за масою.

Суміш порошків із спиртом змішували в залізному барабані розмельними тілами із ВК сплаву в кульовому млині впродовж 24 год. Гаряче пресування суміші здійснювали на повітрі в графітовій прес-формі в установці з індукційним нагріванням струмом частотою 2,4 кГц.

Параметри процесу ГП для заготовки діаметром 20 мм: температура $T=1520 \text{ °С}$, витримка 10 хв., тиск на пуансоні $P=8$ і 18 МПа. Нагрівання прес-форми до 1000 °С проводили із швидкістю 60–70 °С/хв. В інтервалі 1000–1520 °С нагрівання суміші здійснювали з швидкостями 150, 350 і 600 °С/хв. для визначення максимального впливу екзотермічної реакції компонентів шихти на її ущільнення, а також на властивості матеріалу. Температура 1520 °С ГП взято із

умови, що перевищує температуру (1450 °С) інтенсивної хімічної взаємодії Cr_2O_3 і $\text{AlN}_{\text{нано}}$, а також близька (1600 °С) до температури одержання Біхроміт Р [6].

Одну партію зразків нагрівали під постійним під тиском 8 МПа, після чого тиск збільшували до 18 МПа. Тиск 18 МПа відповідає тиску, який використовувався в процесі ГП Біхроміт-Р. Тиск 8 МПа взято з точки зору можливого додаткового впливу ефекту реакції на процес ГП. Ступінчате збільшення тиску з 8 до 18 МПа при 1100 °С в другому випадку обумовлено недостатньою міцністю графітової прес-форми. Охолодження зразка після ізотермічної витримки проводили при одночасному зменшенні температури до 800 °С, а навантаження до 0 впродовж 15 хв.

Дослідження мікроструктури і хімічного складу на РЕМ (ZEISS, ЙЕНА, Німеччина). Слід відзначити, що дрібнозерниста, багатозерна структура, а особливо, якщо одержана хімічним синтезом, є важким об'єктом для дослідження хімічного складу її компонентів.

5. Результати досліджень процесу гарячого пресування

На рис. 1 представлено графіки розподілу розмірів мікропорошка Cr_2O_3 .

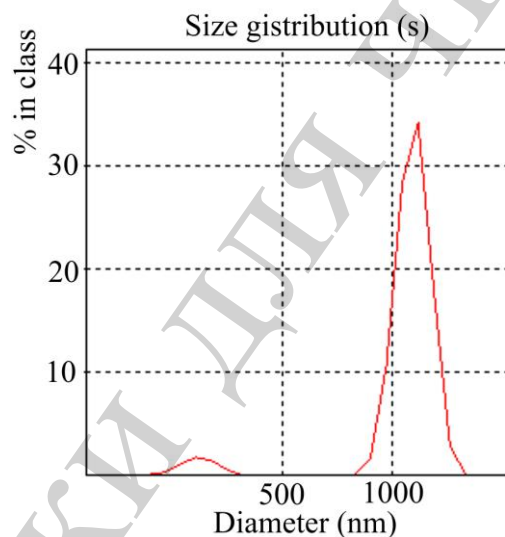
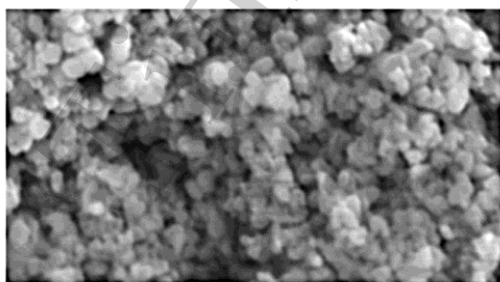
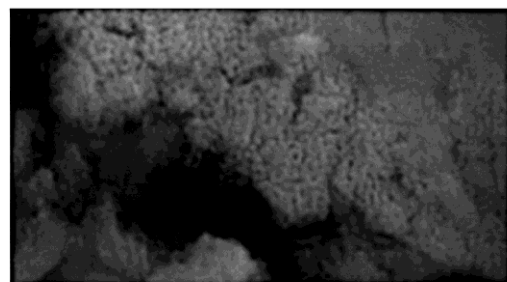


Рис. 1. Графіки розподілу розмірів частинок порошку Cr_2O_3



┆ 1 мкм

a



┆ 1 мкм

б

Рис. 2. Вихідні порошки: *a* – Cr_2O_3 , *б* – $\text{AlN}_{\text{нано}}$

Як видно із графіків на рис. 2, розміри порошоків Cr_2O_3 у вихідному стані (рис. 2, а) знаходяться приблизно в інтервалі (0,7–1,5 мкм).

На рис. 3 представлені графіки ущільнення суміші 15AlN для різних $p=8$ і 18 МПа тисків на пуансони.

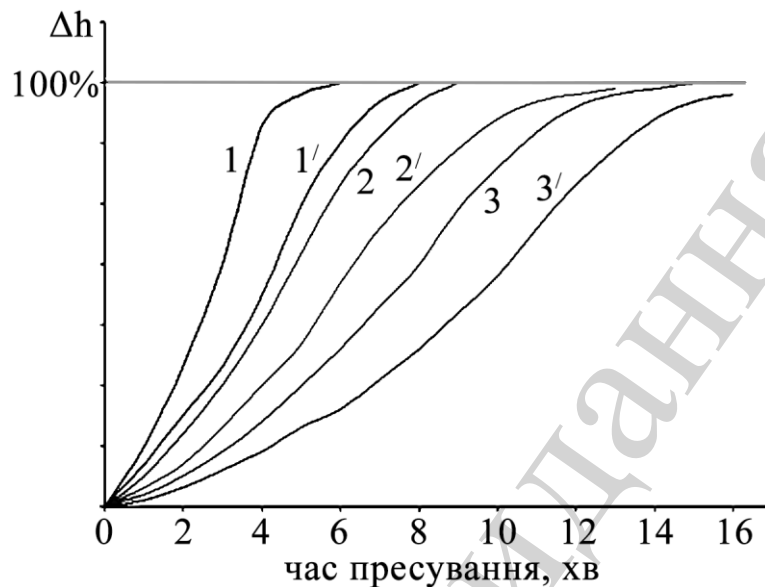


Рис. 3. Графіки ущільнення суміші $\text{Cr}_2\text{O}_3-15\text{AlN}$ при ГП для тисків 8 і 18 МПа і різних швидкостей нагрівання в інтервалі 800–1520 °C:

1, 2, 3 – $P=18$ МПа; 1', 2', 3' – $P=8$ МПа; 1, 1' – $v=600$ °C/хв.;
2, 2', – $v=350$ град/хв.; 3, 3' – $v=150$ °C/хв.

Як видно із рис. 3, інтенсивність ущільнення шихти залежить від величини тиску і від швидкості нагрівання. Тиск 18 МПа забезпечує повне ущільнення суміші незалежно від вказаних швидкостей нагрівання. Натомість тиск 8 МПа не забезпечує повного ущільнення суміші при швидкостях нагрівання 150 °C/хв. Для швидкості нагрівання 600 °C/хв. криві ущільнення незалежно від складу суміші для тисків 8 і 18 МПа близькі за формою. Це вказує на те, що при швидкості нагрівання 600 °C/хв процес ущільнення суміші, крім тиску, додатково активується ефектом екзотермічної реакції між її компонентами.

Графіки залежності твердості і тріщиностійкості матеріалу $15\text{AlN}_{\text{нано}}$ від швидкості нагрівання приведено на рис. 4.

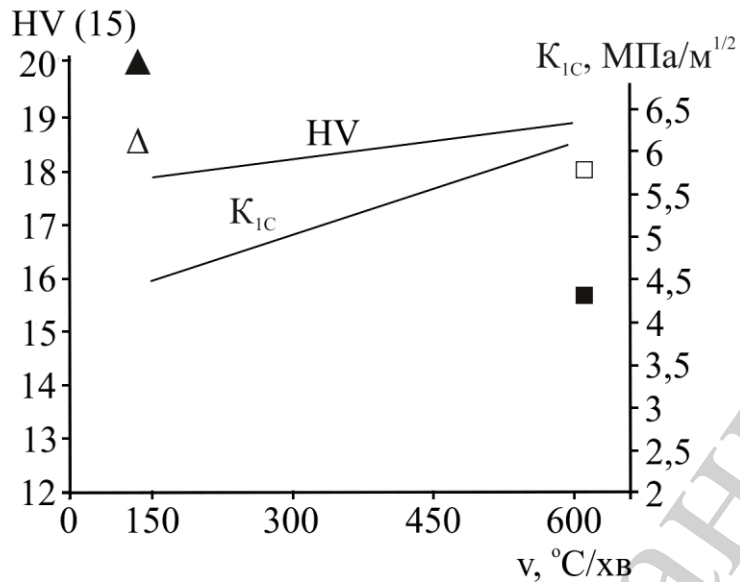


Рис. 4. Графіки залежності твердості і тріщиностійкості (матеріалу $15\text{AlN}_{\text{нано}}$ в залежності від швидкості нагрівання при ГП під тиском $P=8$ МПа

З рис. 4 видно, що твердість HV і тріщиностійкість K_{1C} імпортованої кераміки «змішаного» типу становить відповідно 20 ГПа, 1 і 4,6 МПа·м^{1/2}. Аналогічні показники Біхроміту Р на рівні 18,5 ГПа і 5,5 МПа·м^{1/2}.

Збільшення швидкості нагрівання від 150 до 600 °C/хв підвищує твердість і тріщиностійкість відповідно на 1,0 ГПа 1,5 МПа·м^{1/2}. При цьому максимальні значення твердості і тріщиностійкості досліджуваного матеріалу відповідно на 0,3 і 0,4 одиниць більша, ніж його аналога Біхроміт Р [5].

Як видно з рис. 4, даному значенню тріщиностійкості на графіку 3 відповідає значення для швидкості нагрівання 400 °C/хв. З такою швидкістю ймовірно і нагрівали суміш при ГП матеріалу Біхроміт Р, яка в [5] не фіксувалася.

Дослідження мікроструктури (рис. 5) проводили на зразках з максимальними значеннями твердості і тріщиностійкості, які одержали при тиску 8 МПа і максимальній (600 °C/хв.) швидкості нагрівання (рис. 3).

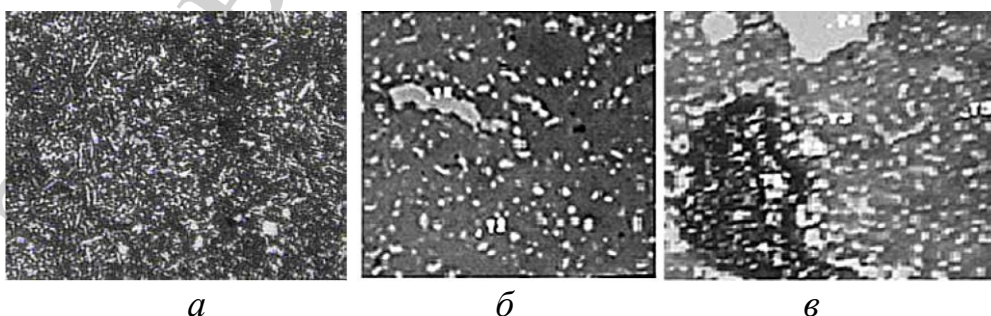


Рис. 5. Зображення мікроструктури зразків кераміки: а – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, б, в – $15\text{AlN}_{\text{нано}}$, б – основна структура; в – макровключення в основній структурі

За результатами локального хімічного аналізу в таблиці 1 приведені долеві співвідношення компонентів в матричній і дисперсних фазах досліджуваних зразків, а також вміст домішок в них. Як видно із рис. 5 основна структура досліджуваного зразка є дисперснозміцненого типу. Матричною фазою є новоутворений в процесі реакції твердий розчин перемінного складу $(Cr_xAl_{1-x})_2O_3$ ($0 < x < 0,5$).

Дисперсні включення (світлого кольору) мають стохастичний розподіл в матричній фазі. За співвідношенням вмісту Cr і N вони представляють собою Cr_2N . Крім того, в них виявлено до 1,8% Al. В окремих включеннях виявлено також до 1,53 % кисню.

Особливістю структури зразків (рис. 5, в) є присутність в ній окремих макроструктурних утворень різної заокругленої форми розмірами в інтервалі 10–30 мкм. В цих включеннях матрична фаза (точка T1, рис. 5в) темнішого, ніж матрична фаза (точка T2, рис. 5, в) основної структури, кольору. Хімічний склад її відповідає складові твердого розчину $Cr_{1-x}Al_x)_2O_3$, ($0,5 < x < 1,0$).

Тобто в ньому більше алюмінію і менше Cr, ніж в твердому розчині основної структури.

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу компонентів структури матеріалу 15AlN, які одержали при ГП під тиском 8 МПа і зі швидкістю нагрівання 600 °С/хв.

Позначення матеріалу	Хімічний склад елементів	
	Матрична структури Точки № на рис.	дисперсні включення точки № 1, 5 на рис. 5, б, т. 2 на рис. 5, в
основна структура	$(Cr_{1-x}-Al_x)_2 O_3$, $0 < x < 0,4$	Cr_2N , домішки до 1,8 Al
Макровключення	$Cr_{1-x}Al_x)_2O_3$, $0,5 < x < 1,0$	

Дисперсні частинки на основі Cr_2N в даному макровключенні мають такий же склад хімічних елементів, але в 2 рази менший розмір, як включення основної структури (див. рис. 5, в і табл.1). На межі даного включення і основної структури дисперсні частинки на основі Cr_2N мають переважно витягнуту форму і збільшений (2–10 мкм) розмір. Важливо також відзначити, що мікротвердість HV(0,5 Н) матеріалу в середині цих макроутворень в 1,03 разів більша за мікротвердість матеріалу за його межею.

Недоліком даної структури матеріалу є присутність в ній окремих одиничних включень на основі нітриду хрому розміром до 10 мкм (точка T1 на рис. 5, а і точка T4, рис. 5, б).

На рис. 6 представлено фрактограми зразків 15AlN. Поверхня злому зразка (рис. 6, а) має не характерний для традиційної кераміки ярко виражений рельєф із заокругленими виступами. Важливо також відмітити про наявність на поверхні злому мікропор сферичної форми розміром до 1 мкм. Як видно, руйнування даного зразка відбувається в основному за інтеркристалітним

механізмом. Незначна частина плоских фасеток свідчить про присутність також транскристалітного руйнування. Схожий рельєф поверхні злому мають високов'язкі матеріали на основі складних сполук, зокрема типу МАХ-фази.

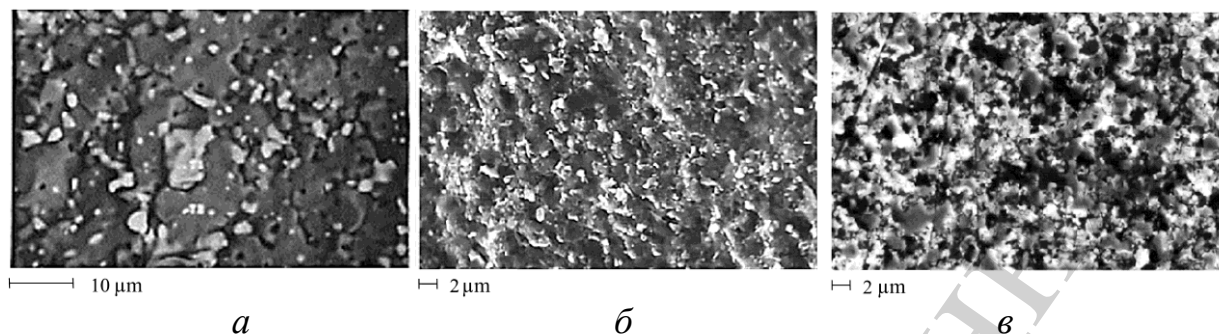


Рис. 6. Фрактограми зразка: *a* – Cr_2O_3 -15 мас. % $\text{AlN}_{\text{нано}}$, *б* – Cr_2O_3 -35 мас.% $\text{AlN}_{\text{нано}}$ ГП зі швидкістю нагрівання $V=600$ °С/хв. під тиском $P=8$ МПа до температури $T=1520$ °С, витримці 10 хв

6. Обговорення результатів дослідження процесу гарячого пресування

Структура дисперсного типу, яка сформувалася в процесі ГП реакційної суміші Cr_2O_3 –15 $\text{AlN}_{\text{нано}}$ є характерною для сучасних керамічних матеріалів інструментального призначення. Інтенсифікація процесу ущільнення суміші Cr_2O_3 – AlN із збільшенням швидкості нагрівання з 150 до 600 °С в інтервалі 800–1520 °С при зменшенні тиску з 18 до 8 МПа в процесі ГП прямо вказує на вплив екзотермічного ефекту від взаємодії її компонентів. Утворенням твердих розчинів перемінного складу типу $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ і дисперсної в ній фази на основі Cr_2N , в якій присутні до 1.8% Al узгоджується з результатами [10]. Присутність макроструктурних композитного типу формувань (рис. 5, *a, б*) з відмінними, ніж основна структура, хімічним складом матричної фази, розмірами і вмістом дисперсних включень, пояснюється агломерованістю нано порошку AlN у вихідній суміші. Механізм їх утворення відбувається в результаті проникнення газоподібних і рідких продуктів розпаду оксиду хрому в пори агрегатів із наночастинок нітриду алюмінію.

Присутність до 1,5 % кисню в окремих включеннях нітриду хрому (табл. 1) скоріш за все є наслідком перекриття рентгенівським променем твердого розчину. Відсутність CrN в структурі матеріалу в порівнянні з їх аналогом Біхроміт-Р, пов'язано з високою швидкістю нагрівання, при якій нітрид алюмінію не встигає утворитися при температурі 800–1100 °С.

Відомо, що Cr_2N за комплексом властивостей не входить до групи сполук інструментального призначення [10]. Тому висока тріщиностійкість одержаного матеріалу пояснюється наступним:

- утворенням матричної фази твердого розчину складного перемінного складу $(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$;
- утворенням дисперсних включень твердого розчину до 1,8 % Al в Cr_2N .
- утворення окремих структурних макроформувань округленої форми розміром до 30 мкм з матричною фазою, типу $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$.

Присутність в структурі одержаного матеріалу окремих крупних (до 10 мкм) включень на основі Cr_2N по аналогії з такого розміру включеннями в структурі традиційної керамікою, можуть зменшувати його тріщиностійкість.

7. Висновки

1. Встановлено вплив збільшення з 150 до 600 °C/хв швидкості нагрівання на процес при ГП суміші $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}15\text{AlN}_{\text{нано}}$ наступним чином:

– зменшує з 18 до 8 тиск повного ущільнення матеріалу, внаслідок чого зменшується енергоємність технології;

– підвищує твердість і тріщиностійкість відповідно на 1.0 ГПа і 1,5 МПа·м^{1/2};

2. Показано, що структура одержаного матеріалу з максимальними твердістю (HV18,7 ГПа) і тріщиностійкістю ($K_{1C} = \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) представляє собою структуру дисперсного типу – матрична фаза твердий розчин $(\text{Cr}_{1-x}\text{--Al}_x)_2\text{O}_3$ і дисперсними в ньому частинками Cr_2N з домішками до 1,8 % Al.

3. За структурними характеристиками, хімічним складом, твердістю і тріщиностійкістю одержаний в даній роботі матеріал відповідає сучасним вимогам для інструментального композиційного матеріалу для високопродуктивної чистової і напівчистової обробки важкооброблюваних матеріалів (HRC 65) (вуглецеві, леговані сталі, чавуни, вогнетривкі сплави та ін.

Література

1. Панов В. С., Малочкин О. В. Ультрадисперсний оксид цирконія як основа металлообробляючого інструмента // Породоразрушающий и металлообробляющий инструмент техника и технология его изготовления и применения. 2003. Вып. 3. С. 245–246.

2. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materialia. 2000. Vol. 48, Issue 1. P. 1–29. doi: [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(99)00285-2)

3. Рагуля А. В. Керамічні нанокомпозити для нового покоління ріжучих інструментів і важконавантажених зносостійких компонентів // Наука та інновації. 2006. № 4. С. 47.

4. Скороход В. В., Рагуля А. В. Наноструктурная керамика и нанокомпозиты: достижения и перспективы. Т. 2. Прогресивні матеріали і технології. Київ: Академперіодика, 2003. С. 7–34.

5. Vovk R. V. Investigation of structure and properties of composite material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC}$ obtained by electroconsolidation process // Functional materials. 2018. Vol. 25, Issue 1. P. 43–47. doi: <https://doi.org/10.15407/fm25.01.043>

6. Нові керамічні композиційні матеріали інструментального призначення: монографія / Вовк Р. В., Геворкян Е. С., Нерубацький В. П. та ін. Харків, 2017. 248 с.

7. Прокопів Н. М., Горбань А. Е. Структурообразование при горячем прессовании шихты $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--AlN}$ // Сверхтв. материалы. 1999. № 4. С. 36–39.

8. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.

9. Прокопів М. М., Горбань А. Є. Шихта для виготовлення композиційного матеріалу: Пат. № 28622. № 97073869; заявл. 21.07.1997; опубл. 15.05.2002, Бюл. № 5.

10. Гугля А. Г. Структурно-фазовые и электрофизические характеристики $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ - и $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ -покрытий // Вопросы атомной науки и техники. 2008. № 2. С. 155–158.

ТІЛЬКИ ДЛЯ ЧИТАННЯ