

Харківський національний університет  
імені В. Н. Каразіна



# НОВІ КЕРАМІЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ІНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ



Монографія

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені В. Н. КАРАЗІНА

**НОВІ КЕРАМІЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ  
ІНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

Монографія

Харків – 2018

УДК 621.763  
Н-72

**Рецензенти:**

**Т. О. Пріхна** – доктор технічних наук, професор, член-кореспондент НАНУ, завідувач відділу технологій високих тисків, функціональних керамічних композитів і дисперсних надтвердих матеріалів Інституту надтвердих матеріалів НАНУ;

**М. І. Рищенко** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради  
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна  
(протокол № 1 від 19.01.2018 р.)*

Н-72 **Нові** керамічні композиційні матеріали інструментального призначення : монографія / [Р. В. Вовк, Е. С. Геворкян, В. П. Нерубацький та ін.]. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2018. – 200 с.  
ISBN 978-966-285-506-7

У монографії розглянуто нові технології отримання керамічних композиційних матеріалів інструментального призначення, створення нових методів консолідації тугоплавких матеріалів з метою покращення фізико-механічних характеристик, а також експлуатаційних властивостей. Розглянуто особливості спікання тугоплавких матеріалів при гарячому пресуванні індукційним нагрівом, а також пропусканням високоамперного струму (електроконсолідація). Значну увагу приділено особливостям застосування нових методів консолідації композиційних матеріалів з метою підвищення ресурсу роботи інструментальних матеріалів та особливостям обробки твердих сплавів металів та інших високотвердих матеріалів.

Іл. – 137, табл. – 38, бібліогр. – 180 найм.

**УДК 621.763**

ISBN 978-966-285-506-7

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2018

© Вовк Р. В., Геворкян Е. С., Нерубацький В. П. та ін., 2018

© Правик М. В., макет обкладинки, 2018

## ЗМІСТ

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ, ЩО ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ У МОНОГРАФІЇ .....	7
ПЕРЕДМОВА.....	8
<b>РОЗДІЛ 1</b> <b>ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ РІЖУЧОГО</b> <b>ІНСТРУМЕНТА .....</b>	<b>9</b>
1.1. Порівняльний аналіз ріжучих властивостей твердих інструментальних керамічних матеріалів.....	9
1.2. Оксид хрому як високотвердий матеріал.....	17
1.3. Основні процеси отримання ріжучих керамічних матеріалів .....	20
<b>РОЗДІЛ 2</b> <b>ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, ПРИСТРОЇ, УСТАНОВКИ ТА МЕТОДИ</b> <b>ДОСЛІДЖЕНЬ .....</b>	<b>23</b>
2.1. Методика визначення розподілу температурного поля в графітовій прес-формі на основі математичного моделювання гарячого пресування .....	23
2.2. Установка електроконсолідації порошків .....	28
2.3. Методика досліджень, прилади та обладнання .....	31
2.4. Моделювання процесу гарячого пресування $Al_2O_3$ при прямому пропусканні змінного електричного струму з частотою 50 Гц .....	36
2.5. Отримання тонкодисперсних структур з монокарбиду вольфраму .....	57
2.6. Закономірності електроконсолідації електропровідних порошків при гарячому пресуванні.....	59
2.7. Механізми ущільнення монокарбиду вольфраму .....	64
<b>РОЗДІЛ 3</b> <b>ЗАКОНОМІРНОСТІ ОТРИМАННЯ ВИСОКОЩІЛЬНИХ КЕРМЕТІВ</b> <b>ОКСИД ХРОМУ – ХРОМ ІЗ СУМІШЕЙ</b> <b>ОКСИД ХРОМУ – ВУГЛЕЦЬ.....</b>	<b>74</b>
3.1. Термодинаміка процесу відновлення хрому .....	74
3.2. Кінетичні закономірності відновлення хрому вуглецем з оксиду хрому в процесі гарячого пресування .....	79

3.3. Закономірності гарячого пресування сумішей оксид хрому - хром.....	81
3.4. Структура і властивості керметів оксид хрому - хром, отриманих відновленням хрому з оксиду хрому вуглецем у вакуумі .....	86

#### РОЗДІЛ 4

#### ЗАКОНОМІРНОСТІ ОТРИМАННЯ ВИСОКОЩІЛЬНИХ КЕРМЕТІВ ОКСИД ХРОМУ - ХРОМ ІЗ СУМІШЕЙ

ОКСИД ХРОМУ - АЛЮМІНІЙ.....	92
4.1. Термодинаміка процесу алюмінотермії хрому.....	92
4.2. Закономірності гарячого пресування.....	95
4.3. Утворення зв'язку оксид хрому - хром.....	100
4.4. Структура і властивості керметів, отриманих частковим відновленням оксиду хрому алюмінієм .....	103
4.5. Корозійна стійкість і стійкість проти високотемпературного окислення керметів оксид хрому - хром.....	112

#### РОЗДІЛ 5

#### ЗАКОНОМІРНОСТІ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ

МАТЕРІАЛІВ $Cr_2O_3-AlN$ .....	117
5.1. Холодне і гаряче пресування сумішей $Cr_2O_3-AlN$ .....	117
5.2. Структуроутворення в системі $Cr_2O_3-AlN$ .....	118
5.3. Оптимізація умов отримання керметів оксид хрому – хром.....	127
5.4. Фізико-механічні властивості композитів .....	130

#### РОЗДІЛ 6

#### ОТРИМАННЯ ТОНКОДИСПЕРСНИХ СТРУКТУР З

НАНОПОРОШКІВ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ І ЙОГО СУМІШЕЙ.....	134
6.1. Закономірності отримання тонкодисперсних структур з нанопорошків оксиду алюмінію .....	134
6.2. Закономірності ущільнення дрібнодисперсних структур з сумішей оксиду алюмінію і карбідів .....	143

#### РОЗДІЛ 7

#### ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ

РОЗРОБЛЕНОГО МАТЕРІАЛУ .....	150
7.1. Технологічний процес виготовлення різальних пластин з композиційного матеріалу (біхроміт-Р).....	150
7.2. Дослідження ріжучих властивостей композиційного матеріалу (біхроміт-Р).....	151

7.3. Дослідження ріжучих властивостей пластин з монокарбиду вольфраму .....	156
7.4. Аналіз структури електроконсолідованих зразків $ZrO_2-WC$ .....	163
7.5. Дослідження впливу температури консолідації і добавок WC на механічні властивості композиту $ZrO_2-WC$ .....	175
7.6. Порівняльні характеристики розробленого композита на основі нанопорошків $ZrO_2-WC$ і зарубіжних аналогів .....	178
7.7. Порівняльні випробування волок з електроконсолідованих нанопорошків $ZrO_2$ (3 мол. % $Y_2O_3$ )- $Al_2O_3$ .....	184
БІБЛІОГРАФІЯ .....	188

## ШАНОВНІ ЧИТАЧІ!

Сучасний розвиток технологій пов'язують з розробкою нових технологій і матеріалів, які володіють новими функціональними і технічними властивостями, що веде до підвищення терміну служби виробів, а також сприяє ресурсозбереженню. Настає час, коли, знаючи властивості вихідних матеріалів, можна спрогнозувати властивості матеріалу, що отримується.

Вже зараз розвивається наука комп'ютерного моделювання хімічних елементів і з'єднань. Наприклад, встановлено, що при надвисоких тисках можна отримати сполуки  $\text{NaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}$ , тоді як за звичайних умов можна мати тільки  $\text{NaCl}$ . Для того, щоб отримати новий рівень властивостей матеріалів, необхідно, по-перше, застосовувати нанопорошкові матеріали і, по-друге, консолидувати їх незвичайними фізико-механічними методами. До них відносяться SPS (FAST) метод, мікрохвильове спікання, ударно-хвильове пресування, ГП і т. д. Наприклад, вчені ніколи не змогли б отримати штучний алмаз, якби не було можливості застосовувати тиск в декілька тисяч атмосфер і температур, вищих ніж  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

У даній книзі автори спробували показати, яким чином можна отримати високощільні матеріали з високими фізико-механічними властивостями з таких тугоплавких матеріалів, як  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WC}$ , застосовуючи нетрадиційні методи консолидації матеріалів.

Книга призначена для інженерів та науковців, студентів вищих технічних закладів освіти.

Дану книгу можна використовувати при виконанні курсових проектів, написанні кваліфікаційних робіт першого (бакалаврського) та другого (магістерського) рівнів вищої освіти, а також під час підвищення кваліфікації слухачів ФПК, ІПК та інженерно-технічних працівників.

## **СПИСОК СКОРОЧЕНЬ, ЩО ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ У МОНОГРАФІЇ**

*ГПП* – гаряче ізостатичне пресування  
*ГП* – гаряче пресування  
*ДТА* – диференційно-термічний аналіз  
*FAST* – Filed Activated Sintering Technik  
*SPS* – spark plasma sintering



## ПЕРЕДМОВА

Сучасний розвиток технологій пов'язують з розробкою нових технологій і матеріалів, які володіють новими функціональними і технічними властивостями, а також з методами їх обробки.

Обробка матеріалу передбачає надання йому необхідних розмірів, форми, певних властивостей і включає в себе широкий клас наступних процесів: різання, шліфування, тиск, пресування, термічна обробка, склеювання, пайка, зварювання, оксидування, сплавлення, травлення, електроліз, глибинний і поверхневий гарт, обробка вибухом, водострумінне і піскострумінне оброблення, оброблення струмами високої частоти, розчинення, фарбування та ін. Проте композиційні матеріали, що виготовлені з тугоплавких сполук, мають настільки високу твердість, що для їх обробки в деяких випадках звичайні методи не підходять.

У даній книзі автори спробували показати, яким чином можна отримати високотверді композиційні матеріали з порошків тугоплавких оксидів і карбідів, який рівень фізико-механічних властивостей можна отримати. Попередні дослідження показують, що ці матеріали, в першу чергу, можуть використовуватися як інструментальні з високою зносостійкістю та корозійною стійкістю.

З огляду на те, що ріжучий інструмент працює при екстремальних умовах – температура в деяких випадках може перевищувати 1000 °С, при цьому діють також різні механізми зносу, великі механічні навантаження, – то можливо, що отримані матеріали можуть використовуватися в інших галузях, наприклад, в газотурбінних двигунах, як бронезахисні матеріали вставок ракетних сопел, інших галузях ракетно-космічної техніки, в приладобудуванні, електроніці та навіть в медицині.

## РОЗДІЛ 1

### ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ РІЖУЧОГО ІНСТРУМЕНТА

#### 1.1. Порівняльний аналіз ріжучих властивостей твердих інструментальних керамічних матеріалів

Розвиток нових і удосконалення існуючих технологічних процесів в металообробці вимагає створення нових ріжучих матеріалів, які повинні мати наступні властивості: високу твердість, зносостійкість, міцність, ударну в'язкість, стійкість до окислення.

Існування різноманіття оброблюваних металів вимагає створення широкого асортименту ріжучих матеріалів, кожен з яких мав би свою специфічну область застосування. Області практичного використання різних ріжучих матеріалів в залежності від швидкості різання і величини подачі показані на рис. 1.1.

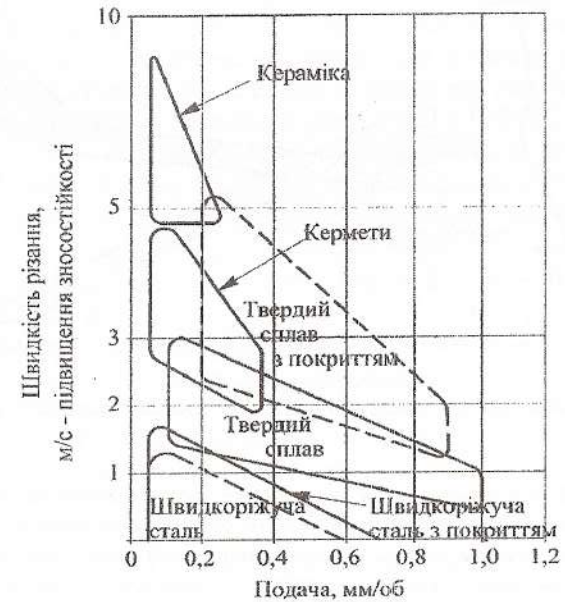


Рис. 1.1. Типові області практичного використання різних ріжучих інструментальних матеріалів [89]

Відомо, що зносостійкість матеріалу тим вища, чим вища твердість матеріалу, але оскільки до різних видів зносу входять явища дифузії, адгезії, електрохімічного зносу, то в залежності від оброблюваного матеріалу і умов обробки інтенсивний знос може спостерігатися навіть у тих матеріалів, які володіють високою твердістю.

В сучасному процесі металообробки застосовуються інструменти на основі тугоплавких сполук чотирьох видів: тверді сплави, безвольфрамові тверді сталі, карбідосталі та кераміка. Якщо розглядати залежність швидкості різання від механічних характеристик ріжучого матеріалу (рис. 1.2), то випливає, що при високій швидкості різання і малій подачі можуть використовуватися матеріали з високою твердістю і низькою міцністю. Цими властивостями володіють керамічні матеріали. При великих глибинах різання потрібна висока механічна міцність, якою володіють тверді сплави. Необхідно відзначити, що при цьому зменшується швидкість різання. Крім того, тверді сплави володіють оптимальним комплексом необхідних властивостей для ріжучого інструменту, які можуть бути еталонами як за структурою, так і за властивостями при розробці ріжучого матеріалу.

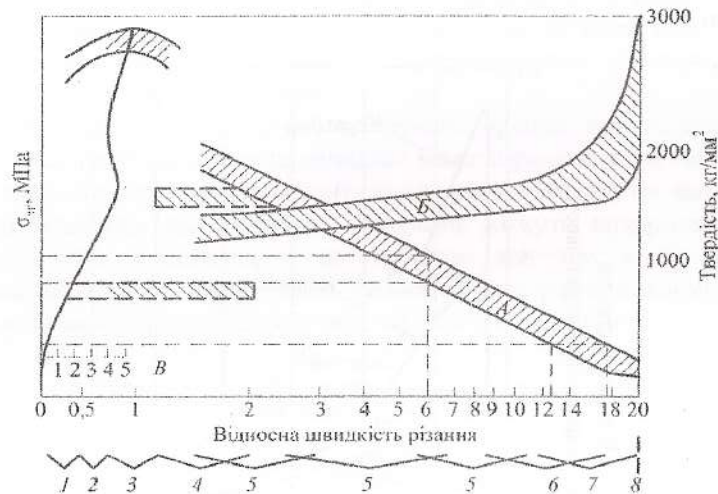


Рис. 1.2. Залежність між твердістю, межею міцності при вигині та інтервалом швидкостей різання для ріжучих матеріалів [45]:

- 1 – нелегована сталь; 2 – легована інструментальна сталь;  
 3 – швидкоріжуча сталь; 4 – сталіти; 5 – стандартні металокерамічні тверді сплави; 6 – спеціальні тверді сплави;  
 7 – ріжуча кераміка; 8 – алмаз; А – межа міцності при вигині;  
 Б – твердість за Віккерсом; В – перетин стружки (мм<sup>2</sup>)

В даний час в металообробці широко використовується оксидна «біла» кераміка, яка складається з оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  і легуючих домішок ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NiO$ ) [89].

Кераміку на основі оксиду алюмінію отримують з чистого мікропорошка  $Al_2O_3$ , який на початку пресують, а потім спікають на повітрі при температурах  $1500-1700$  °С. В цьому випадку ущільнення матеріалу протікає за рахунок твердофазного спікання. Основним недоліком цієї кераміки є її невелика міцність через поруватість та великі розміри зерен.

Найбільш поширеними марками «білої» кераміки в нашій країні є ЦМ-332, ВШ-75 і ПО-13 [33], а за кордоном W80 («Сумітомо електрик», Японія), AC5 («Карл Хертель», ФРН), V-34, V-44 («Валенайт», США), HRC-81 («Тошиба Тунгалой», Японія).

Змішана кераміка представляє собою суміш оксиду алюмінію з карбідами і нітридами. Оксидно-карбідна або «чорна» кераміка ВОК-60 складається з  $Al_2O_3$  (до 60 %) і TiC (до 40 %), а ВОК-71 з  $Al_2O_3$  (до 60 %), TiC (до 20-40 %),  $ZrO_2$  (до 20-40 %) та інших карбідів тугоплавких металів з деякими легуючими добавками [104]. «Чорна» кераміка порівняно з «білою» має більш тонку мікроструктуру, більш високу міцність і коефіцієнт теплопровідності, а також хорошу зносостійкість. Вона застосовується для обробки ковких, вибілених чавунів, термопокрашених, цементуючих і загартованих на твердість HRC 30..65 сталей. Ці керамічні матеріали хоча і володіють більш високими міцнісними властивостями, ніж «біла» кераміка, але все ще недостатні для роботи в умовах переривчастого різання і чорнової обробки на високих швидкостях. Найбільш відомими марками оксидно-карбідної кераміки є розроблені в ВНІПСі ВОК-60, В-3, ВОК-63, ВОК-71 і зарубіжні SHT-1 («Фельдмюлле», ФРН), HRC-A2 («Тошиба Тунгалой», Японія), CC650 («Сандвік Коромант», Швеція).

Крім оксидно-карбідної кераміки в металообробці застосовується оксидно-нітридна кераміка марки кортиніт (ОНТ-20), який отримують гарячим пресуванням із сумішей глинозему за ТУ-48-5-200-79 і нітриду титану за ТУ 88-021-82.

До безоксидної кераміки відносяться матеріали на основі  $Si_3N_4$ , леговані оксидами натрію, цирконію, алюмінію. Хоча в літературі [104] даються відомості про безоксидну ріжучу кераміку на основі SiC,  $TiB_2$ , TiC, TiN, TiCN, TaN, NbN,  $ZrB_2$ , але все ж поки що основною сполукою для створення інструментальних матеріалів цього типу є  $Si_3N_4$ .

В ІПМ АН УРСР на основі  $Si_3N_4$  розроблена ріжуча кераміка силініт-Р, яка володіє високою твердістю, малим коефіцієнтом лінійного розширення, стабільністю фізико-механічних властивостей у широкому діапазоні температури. Силініт-Р в порівнянні з оксидною керамікою має підвищену енергію руйнування  $K_{1C} = 4,5$  МПа·м<sup>1/2</sup> [29]. Кераміка, подібна силініту-Р, запатентована фірмою «Ford Motor Co» і японською фір-

мою «Ніккон токіусу» з тією різницею, що в першому випадку активаторами гарячого пресування є  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а у другому –  $\text{MgO}$  і  $\text{Y}_2\text{O}_3$  або  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Особливу увагу до матеріалів на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$  з боку дослідників можна пояснити тим, що в порівнянні з оксидною керамікою вона має більш високу в'язкість руйнування. Висока в'язкість руйнування у поєднанні з відмінною стійкістю по відношенню до теплових ударів дає при застосуванні нітридної кераміки в якості інструментального матеріалу, незважаючи на високі подачі, незначний ризик руйнування.

За кордоном широке застосування знайшли такі марки ріжучих пластин на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , як: CC680 («Сандвік Коромант»), Кион 2000, Кион 3000 («Кеннаметал», США); SL100 («Фельдмюлле»), S-8 («Форд Мотор», США). Недоліком цієї кераміки є низька зносостійкість при обробці сталей, що пов'язана із взаємодією кремнію з оброблюваним матеріалом. Нанесення покриттів дозволяє підвищити зносостійкість інструменту до рівня матеріалу системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$ .

Завдяки більш високій міцності на вигін, нітридна кераміка володіє меншою схильністю до викришування. Згідно з даними авторів [155], гранична безпечна ширина стрічки зносу по задній поверхні нітридної кераміки може досягати 1 мм. На відміну від твердосплавних пластин кераміка в процесі різання стійка до лункоутворення, що зменшує ймовірність викришування ріжучої кромки. Зазвичай за критерій стійкості керамічної пластини береться знос по задній поверхні ( $h_z = 0,3 \pm 0,4$  мм), який є наслідком абразивного зносу.

Властивості деяких марок ріжучої кераміки наведено в табл. 1.1, з якої видно, що основними матеріалами для виготовлення ріжучих керамічних пластин є оксид алюмінію та нітрид кремнію, причому характерною особливістю цих матеріалів є висока твердість і низька міцність.

При високих температурах, які виникають в умовах різання, твердість керамічних пластин в 2÷2,5 рази вище, ніж у твердих сплавів. Основним недоліком кераміки є її крихкість, чутливість до механічних і термічних ударних навантажень.

У процесі різання керамічні пластини повинні протистояти впливу наступних факторів:

- високі стискаючі напрути поблизу ріжучої кромки;
- високі розтягуючі напруження в точках, віддалених від ріжучої кромки;
- локальні концентрації напруг поблизу ріжучої кромки;
- висока температура;
- швидкі зміни температур;
- стирання, що призводить до зносу;
- дифузія і взаємодія між інструментом і оброблюваним матеріалом;
- наплавка кромки внаслідок адгезії на головній поверхні металевого пилю, стружки, що призводить до появи високих локальних напружень.

Таблиця 1.1  
Основні марки та фізико-механічні властивості керамічних пластин [33]

Фірма-виробник, країна	Марка, спосіб отримання	Хімічна основа пластини	Твердість HV, кг/мм <sup>2</sup>	Густина, г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{\text{ст}}$	$\sigma_{\text{гнм}}$	Розмір зерна, мкм
					МПа		
I. Оксидна кераміка							
СРСР	ЦМ 332, холодне пресування, спікання	$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99\%$ $\text{MgO} \leq 1\%$ білий	HRA 91	3,85 ÷ 3,90	300 ÷ 350	-	4
			ВО-13, холодне пресування	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$ білий	HRA 92	3,92 ÷ 3,95	450 ÷ 500
	ВШ-75, гаряче пресування	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , чорно-сірий			HRA 92	3,98	500
«Карл Хертель» (ФРГ)	Холодне пресування, спікання	$\text{Al}_2\text{O}_3$ білий	HV 17000	3,99	480	-	2
«Сандвік Коромант» (Швеція)	CC 620 холодне пресування, спікання	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ білий	HV 16500	3,97	-	-	2 ÷ 3
«Сумітомо-електрик» (Японія)	W 80, гаряче ізостатичне пресування	$\text{Al}_2\text{O}_3$ білий	HV 21000	3,97 ÷ 3,98	700 ÷ 800	-	1,2 ÷ 1,6
			II. Оксидно-карбідна кераміка				
СРСР	W 80, гаряче пресування В-3, гаряче пресування	$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 60\%$ $\text{TiC} < 40\%$ та ін., чорний	HRA-40	4,2	600	-	2 ÷ 3
			HRA 93	4,3	550 ÷ 650	-	2 ÷ 3
«Відія Крупн» (ФРГ)	Гаряче пресування	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$ чорний	HV 30000	4,28	650	-	1,8
«Карл Хертель» (ФРГ)	MC2, гаряче пресування	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$ чорний	HV 20000	4,3	500	-	2

Продовження табл. 1.1

«Сандвік Коромант» (Швеція)	CC650, гаряче пресування	$Al_2O_3 + TiN + TiC + ZrO_2$ темно-коричневий	HV 1800	4,27	400 ÷ 500	-	-
«Валейт»	V-32, гаряче пресування	Карбіди, чорний	HRA 94, 5-96	-	830	-	-
СРСР	ОНТ-20 (кортиніт) гаряче пресування	$Al_2O_3 + TiN$ темно-коричневий	HRA 90-92	4,39	640	-	-
III. Кераміка на основі нітриду кремнію							
СРСР	Силініт-Р, гаряче пресування	на основі $Si_3N_4$ , коричневий	HRA 92-94	3,2 ÷ 3,4	500 ÷ 700	25 00	-
«Фельдмюлле» (ФРГ)	SL 100	$Si_3N_4 + Al_2O_3 + IrO_3$ , фіолетовий	HV 2100	-	-	-	-
«Сандвік Коромант» (Швеція)	CC 680, гаряче пресування	$Si_3N_4$ , сірий	HV 14500	3,17	-	-	-
«Кенна-метал» (США)	Кіон 2000, гаряче пресування	$Si_3N_4 + Al_2O_3$	HV 16000	-	120 ÷ 0	-	-

Відомі ріжучі керамічні матеріали добре працюють при обробці сірого і ковкого чавунів, а також деяких марок сталей (нержавіючих і кислото-травних) на високих швидкостях різання. Вони не придатні для обробки легких сплавів на основі алюмінію, магнію і титану через супроводжуючі процес різання хімічні реакції, наростоутворення і неможливості створення на керамічному інструменті раціональної геометрії з великими передніми кутами. При чорновій обробці сталі і сталюого лиття керамічними різцями через хаотичне стружкоутворення швидкості різання не більше ніж у 2 рази перевищують швидкості обробки твердими сплавами. Нижня межа швидкостей різання, що застосовується в даний час для інструменту з кераміки – 300 м/хв, частково перекривається як покритими марками твердих сплавів, так і новими марками безвольфрамових твердих сплавів.

Стійкості пластин з безвольфрамого твердого сплаву і кераміки близькі при швидкості різання, яка дорівнює 396 м/хв. Ріжучі пластини з безвольфрамового твердого сплаву мають більш високу стійкість при більш низьких швидкостях, а пластини з кераміки – при швидкостях вище зазначеної.

В даний час найбільш поширеною ріжучою керамікою є кераміка на основі оксиду алюмінію. Порівняльні випробування цієї кераміки наведені в роботах [4, 51, 9, 73, 108, 157, 168]. Зазначається, що «біла» кераміка в основному знаходить застосування при безперервному різанні чавунів, чавунів з кулястим графітом, сталей, у тому числі легованих, і ряду спецсплавів з високими (у ряді випадків до 1200 м/хв) швидкостями різання. Ці матеріали використовуються для чистової обробки, а в деяких випадках для чорнових операцій і для переривчастого різання.

Подальший прогрес, очікуваний в області «білої» кераміки, пов'язується з введенням в матеріал зміцнюючих фаз, що створюють структуру з мікротріщинами за рахунок різниці к. т. р. сполук [178].

Фундаментальні, теоретичні та експериментальні дослідження зміцненої за рахунок фазових перетворень інструментальної кераміки наведено в роботі [124]. Показано, що при мартенситному перетворенні тетрагональної решітки  $ZrO_2$  в моноклінну обсяг включень збільшується на 3÷5 %, і це призводить до утворення мікротріщин навколо включень, що гальмують поширення магістральних тріщин в матеріалі. Все це дозволяє істотно збільшити міцність і в'язкість руйнування (на 50 %), без зниження стійкості до термоударів. Зменшення розмірів зерен до 0,1÷1 мкм дозволяє знизити температуру фазового переходу.

Домішки MgO до  $Al_2O_3$  сприяють подрібненню зерен за рахунок утворення на межі фаз шпінелі  $Mg Al_2O_4$ . Найбільший вплив на міцність при вигині і в'язкість руйнування домішка MgO впливає на систему  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ . Область застосування цього матеріалу досі не уточнена, можливо, він може використовуватися для різання алюмінію та інших м'яких сплавів.

В даний час деякими зарубіжними фірмами розроблена кераміка на основі  $Al_2O_3$  з домішкою 0,5÷35 мас.% стабілізованого оксиду цирконію  $ZrO_2$ , за рахунок якого підвищується міцність на стиск, забезпечується безперервне точіння сталі зі швидкістю різання до 500 м/хв і чавуну – до 150 м/хв [126]. Розробляються також матеріали з добавками  $ZrO_2$ , складаються в рівних частках з кубічної і моноклінної модифікацій, а також 5÷20 мас.%  $ZrO_2$ , CaO і MgO, для стабілізації діоксиду цирконію та активації спікання. Цією керамікою рекомендується обробляти різанням сірий чавун зі швидкістю 920 м/хв, глибиною різання до 1 мм і подачею 0,25 мм/об [47]. Створюються ріжучі матеріали, що складаються з трьох фаз оксиду цирконію з їх вмістом до 95 % [127]. Наявність кубічної фази сприятиме підвищенню теплостійкості і стійкості до ударів цього матеріалу.

При обробці сталей, гартованих оксидно-карбідною або «чорною» керамікою, має місце значне викришування, що пов'язане з невисокою міцністю ріжучої кромки. Тому розвиток «чорної» кераміки передбачає

підвищення в'язкості матеріалу за рахунок поступового заміщення вуглецю азотом в карбіді титану. Крім того, в'язкість підвищується завдяки рівномірному розподілу, особливо дрібнозернистих карбонітридних частинок в матриці з оксиду алюмінію [133], а також введенням  $ZrO_2$ .

З матеріалів безоксидної ріжучої кераміки найбільш широко використовується кераміка на основі  $Si_3N_4$ , про що повідомляється в літературі [33, 34, 90, 177, 66, 148]. Великий інтерес представляє кераміка «Сайарон»  $Si_3N_4-AlN-Al_2O_3-SiO_2$  з домішками оксиду натрію, яка використовується для обробки чорних металів, фрезерування жароміцних матеріалів [90].

Для поліпшення механічних і експлуатаційних властивостей кераміки на базі  $Si_3N_4$  крім добавок карбідів вводять також нітриди та силіциди. Добавки 5÷40 % карбиду, нітриду і карбонітриду зменшують ймовірність протікання реакцій між  $Si_3N_4$  і Fe при підвищених температурах. Перспективні також ріжучі матеріали на основі нітриду кремнію з домішками оксиду алюмінію. Між  $Si_3N_4$  і  $Al_2O_3$  є широка область розчинності з утворенням  $SiAlN$  фаз, з яких  $B-SiAlN$  знаходить застосування в якості ріжучого інструменту [104]. Особливо ефективно застосування цього матеріалу при обробці чавунів.

Останнім часом велика увага приділяється розробці ріжучих керамічних матеріалів, армованих ниткоподібними кристалами SiC. В роботі [97] повідомляється про створення ріжучої кераміки на основі  $Al_2O_3$ , зміцненої 10÷20 мас.% волокнами карбиду кремнію, що дозволило застосувати цей матеріал при обробці жароміцних нікелевих сплавів зі швидкостями різання понад 200 м/хв і подачею 0,16 мм/об, при цьому забезпечувалася висока чистота обробленої поверхні. Висока міцність і в'язкість руйнування дозволить ефективно застосовувати таку кераміку для обробки чавунів.

Проведений літературний огляд з існуючої ріжучої кераміки показав, що основним компонентом, що є найбільш широко застосовуваним у оксидній, оксидно-карбідній і армованій кераміці, є оксид алюмінію, однак практично не застосовуються керамічні матеріали на основі оксиду хрому, хоча він в даний час широко застосовується в абразивній техніці [97]. Це, мабуть, пояснюється тим, що дотепер немає достатніх даних про те, як змінюються його механічні та, зокрема, абразивні властивості у зв'язку з можливою зміною його фазового складу в різних умовах його отримання та використання. Є поки що єдина патентна інформація 1960 року, зроблена Гілем (Велика Британія), де повідомляється про різальний керамічний матеріал, що містить 54 мас.%  $Al_2O_3$  і 36 мас.%  $Cr_2O_3$ , 10 мас.% Cr [68]. Матеріал виходив при гарячому пресуванні в графітових прес-формах при температурах 1400÷1700 °C і тиску 220 кгс/см<sup>2</sup> і призначався для обробки хромо-нікелевих сталей.

Перспективність розробки ріжучого матеріалу на основі  $Cr_2O_3$  підтверджують результати роботи [100]. Матеріал «Біхроміт», що містить 80 мас.%  $Cr_2O_3$  і 20 мас.% Cr, отриманий методом квазіізостатичного гарячого пресування ( $P = 800$  МПа,  $T = 1550$  °C,  $t = 5$  хв) при точінні загартованих сталей зі швидкостями різання 50÷260 м/хв, має стійкість у 3 рази більшу, ніж мінералокераміка ЦМ 332. Механічні властивості «Біхроміта» в залежності від прикладеного тиску наведені в табл. 1.2.

Однак цей керамічний матеріал володіє низкою істотних недоліків: для отримання високих фізико-механічних властивостей необхідно прикласти тиск до 10 кбар з метою запобігання деструкції  $Cr_2O_3$ . Це вимагає коштовного і складного вакуумного апарата високого тиску, а також спеціальних контейнерів. Отримані зразки мають низьку відтворюваність властивостей у зв'язку з труднощами контролю температури в камері гарячого пресування. Результати випробувань ріжучих властивостей «Біхроміта» показали, що це – перспективний матеріал для застосування в техніці. Тому розробка процесів одержання керметів на основі оксиду хрому становить значний інтерес.

Таблиця 1.2

Основні властивості інструментального матеріалу «Біхроміт» [100]

Властивості	Тиск	
	високий	низький
Пористість, П, %	0	1,0÷2,0
Межа міцності при стисненні, МПа	3100	1000
Властивості	Тиск	
	високий	низький
Твердість за Роквеллом	91÷92	82÷85
Коефіцієнт тріщиностійкості, $K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	3,6÷6,0	3,8÷4,2

## 1.2. Оксид хрому як високотвердий матеріал

У розділі 1.1 було зазначено, що в якості основи керамічного ріжучого інструменту з оксидних матеріалів застосовується в основному корунд  $Al_2O_3$  і практично не знайшов застосування оксид хрому  $Cr_2O_3$ . Але, як видно з табл. 1.3,  $Cr_2O_3$  має більш високу твердість і температуру плавлення, ніж  $Al_2O_3$ . Тому представляє інтерес використання оксиду хрому в якості основи для ріжучого керамічного матеріалу.

Таблиця 1.3

## Фізико-механічні властивості оксидів хрому і алюмінію [103]

Матеріали	$\rho$ , г/см <sup>2</sup>	$T_{пл}$ , К	$HV$	$\sigma_B^{3T}$ , МН/м <sup>2</sup>	$\sigma_B^{СЖ}$ , МН/м <sup>2</sup>	$E$ , ГН/м <sup>2</sup>	$\lambda$ , Вт/(м·К)	$\beta$ , 10 <sup>-6</sup> , К <sup>-1</sup>	$\rho$ , Ом·м
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8- 3,9	2320	2800	330	3000	360	20	7,8	10 <sup>14</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,21	2573	2915	300*	2900*	284*	19**	9,6	10 <sup>5</sup>

\*Виміряно в ІСМ АН УРСР Б. А. Атаманенком

\*\*Виміряно в ІСМ АН УРСР І. П. Фесенком

Згідно з роботою [79], хром утворює ряд кисневих сполук CrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, фізико-хімічна природа, властивості та взаємні переходи яких складні і різноманітні. Між зазначеними оксидами існує ряд проміжних кисневих сполук, складу яких до цього часу точно не встановлено. Вищий оксид хрому CrO<sub>3</sub> має низьку температуру плавлення (близько 195 °С) і при нагріванні розкладається на ряд проміжних оксидів. Оксид хрому CrO на повітрі нестійкий і швидко переходить у найбільш міцний оксид Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Діаграма стану Cr-O наведена на рис. 1.3. Як видно з діаграми, нижче 1600 °С існує двофазна область Cr+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в інтервалі температур 1600÷1660 °С – двофазна область Cr+Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. У роботі [133] було показано, що Cr і Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (31, 58 мас. %) мають область незмішуваності між 780 і 1300 °С.

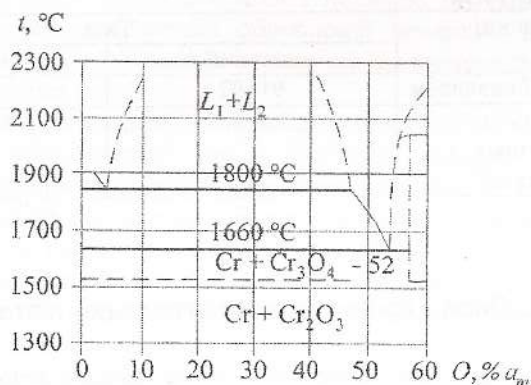


Рис. 1.3. Діаграма стану Cr-O [133]

Оксид хрому Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в промисловості виходить з хромітової руди з отриманням проміжної сполуки біхроміта натрію [80], а також прямим окисленням хрому [97]. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> має ромбоєдричну решітку типу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

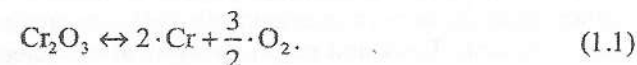
з наступними параметрами елементарної комірки:  $a = 4,950$  А,  $c = 13,665$  А,  $cl/a = 2,761$  при 20 °С [121].

Оксид хрому починає розкладатися при температурі нижче температури плавлення. У різних літературних джерелах наводиться різне значення температури дисоціації. Так, згідно з роботою [50], Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> починає розкладатися при температурі 1257 °С, згідно з [80] – при 1200 °С з утворенням Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, але більш ймовірно, що причини розбіжності результатів різних досліджень пов'язані із частковим відновленням Cr<sup>3+</sup> до Cr<sup>2+</sup>.

Теплота утворення оксиду хрому при 25,16 °С дорівнює 4691,4 кДж/моль. Питома електропровідність при 20 °С коливається між  $3,4 \cdot 10^{-6}$  і  $1,2 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> [131].

Оксид хрому характеризується винятковою хімічною інертністю, незважаючи на високу змочуваність розплавами різних речовин [88], що робить його цінним вогнетривким матеріалом.

Киснева і температурна межа стійкості визначається реакцією дисоціації [50]:



Тиск дисоціації  $P_{\text{O}_2}^{\text{дис}}$ , МПа і температура дисоціації пов'язані між собою рівнянням:

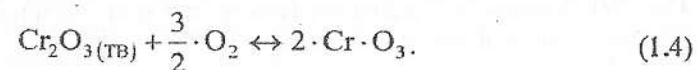
$$\lg P_{\text{O}_2} = 0,1 \cdot [7,16 - (3579/t)]. \quad (1.2)$$

Дисоціація негативно впливає на спікання і гаряче пресування оксиду хрому. Вона, як відомо, лімітується вмістом кисню в газовому середовищі, із зменшенням якого збільшується кількість кисневих вакансій в оксиді, і тим краще має спікання. Парціальний тиск кисню  $P_{\text{O}_2}$  над оксидом становить:

$$P_{\text{O}_2}^{\text{дис}} = K^{2/3} \cdot [\text{Cr}]^{-4/3}, \quad (1.3)$$

де  $K$  – константа рівноваги.

Створення щільного і міцного оксиду хрому можливе при розкладанні і випаровуванні Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в результаті чого утворюється мікропористість, що знижує механічні характеристики. Основним газоподібним продуктом на поверхні оксиду хрому є хромовий ангідрид CrO<sub>3</sub> [125], тому втрата маси відбувається за рахунок реакції:



Дисоціацію оксиду хрому можна придушити за рахунок швидкого ущільнення і створення закритої пористості, застосовуючи підвищені

тиски. Це спосіб із застосуванням гарячого квазіізостатичного пресування, який описаний у роботі [46]. Одним з перспективних засобів отримання щільних виробів з  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  є введення домішок, які активно взаємодіють з оксидом і тим самим запобігають його дисоціації [88].

Дисоціативне випаровування оксиду хрому є причиною обмеженого практичного використання кераміки на його основі, тому дослідження в цій області є досить актуальними.

### 1.3. Основні процеси отримання ріжучих керамічних матеріалів

Керамічні ріжучі матеріали отримують, в основному, спіканням і гарячим пресуванням. Кераміку на основі оксиду алюмінію зазвичай отримують з чистого мікропорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , який спочатку пресують у формі, а потім спікають на повітрі при температурах  $1500\text{--}1700$  °С. Ущільнення матеріалу в цьому випадку протікає за рахунок твердофазного спікання, тому швидкість усадки невелика, і в матеріалі, що спікається, залишаються пори. Крім того, в структурі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  спостерігається зростання великих кристалів. Тому при промисловому виготовленні з метою прискорення процесу спікання і запобігання росту великих кристалів у вихідний матеріал додають домішки  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SiO}_2$  або невелику кількість металів  $\text{Mg}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  [157]. Більшість оксидів вступають в твердофазну реакцію з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , і деякі з них утворюють рідку фазу, що інтенсифікує усадку. Спікання протікає з різною швидкістю в залежності від вихідного стану порошку і умов нагрівання. З метою прискорення спікання застосовують різні способи активації [122, 32], які поділяються на механічні, фізичні і хімічні [88].

Активування спікання викликається подрібненням матеріалу в результаті збільшення вільної поверхневої енергії і збільшення дефектності структури.

Фізичні методи активації пов'язані з введенням додаткової енергії у вигляді ультразвукового або електромагнітного випромінювання, електронного та іонного бомбардування та ін.

Хімічна активація викликається введенням домішок металів та сполук. Найбільш часто вводять такі домішки, щоб у процесі спікання утворювалася рідка фаза, яка повинна добре змочувати тверду фазу. Процеси рідкофазного спікання досить повно висвітлені в роботах [142, 150, 59]. Усадка при рідиннофазному спіканні обумовлена капілярними силами і зазвичай описується рівнянням Кінжери [142]:

$$\frac{d(\Delta l/l)}{d\tau} = -\frac{8}{3} \cdot \frac{\eta_l}{\eta_r} \quad (1.5)$$

При рідиннофазному спіканні відбувається також перекристалізація твердої фази у відповідності зі зміною розчинності частинок різного радіуса кривизни [44, 40]:

$$\ln \frac{\Lambda}{\Lambda_o} = \frac{2 \cdot \gamma_{\text{мкс}} \cdot V_o}{\rho \cdot R \cdot T} \quad (1.6)$$

де  $\Lambda$  – розчинність,  $\Lambda_o$  – рівноважна розчинність,  $V_o$  – об'єм спресованого тіла,  $\gamma_{\text{мкс}}$  – вільна поверхнева енергія на кордоні тверда фаза – рідина,  $\rho$  – радіус пори.

В процесі отримання щільних виробів з керамічних матеріалів спіканням, особливо з чистих оксидів, при температурах, близьких до температур плавлення, має місце процес рекристалізації, що призводить до отримання грубозернистої структури, в результаті чого знижується міцність і підвищується крихкість виробів. Застосування антирекристалізаційних домішок  $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$  значно знижує ріст зерен при спіканні і дає можливість отримати безпористі вироби. Слід зазначити, що формування і подальше спікання не дозволяють отримувати керамічні матеріали з високими фізико-механічними властивостями і є тривалим трудо- і енергоємним процесом. Щільні високоміцні керамічні матеріали можна отримати, застосовуючи метод гарячого пресування, основними параметрами якого є температура, тиск і час. Один або два з цих параметрів можна знизити за рахунок підвищення одного або двох інших. Впливи способу прикладання тиску, швидкості нагріву та їх взаємодію на механічні властивості одержуваних зразків досліджені недостатньо [164, 145].

В якості матеріалів прес-форм для гарячого пресування найбільш широко застосовується графіт. Порошки у прес-формах нагрівають або індукційним способом, або шляхом пропускання струму через графіт. Застосовуються також форми з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TaC}$ , на основі молібденових сплавів і т. д. [163, 169].

Згідно з даними авторів [43], швидкий нагрів при гарячому пресуванні перешкоджає росту частинок, а повільний нагрів, незважаючи на те, що збільшує розмір зерен, створює теплову рівновагу і відповідну дегазацію, особливо в тонких порошках.

Дослідженню процесів гарячого пресування присвячені роботи [91, 82, 48, 150], з яких випливає, що весь процес гарячого пресування неможливо описати одним механізмом. Кінетика процесу гарячого пресування описується різними рівняннями. Найбільш часто застосовуються рівняння Маккензі і Шаттлворса [40]:

$$\ln \frac{1 - \rho_{від}}{1 - \rho_0} = \frac{3}{4} \cdot \frac{p}{\eta} \cdot \tau, \quad (1.7)$$

де  $\rho_{від}$  – відносна щільність,  $\rho_0$  – початкова відносна щільність в момент часу  $\tau=0$ ,  $\eta$  – в'язкість маси при температурі пресування, а також рівняння М. С. Ковальченка [48]:

$$\frac{\rho}{1 - \rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} = \frac{p}{\eta}. \quad (1.8)$$

Для одержання щільних пресовок більш ефективно зниження в'язкості, яка пропорційна підвищенню температури, а не підвищенню тиску, оскільки в'язкість при підвищенні температури зменшується на кілька порядків.

На заключній стадії гарячого пресування кінетика ущільнення визначається дифузійними процесами [88].

Керамічні матеріали з високою щільністю можна отримати також гарячим ізостатичним пресуванням [149]. У цьому процесі тиск здійснюється з допомогою газоподібних середовищ – гелію, азоту, аргону. При цьому пресований матеріал поміщають у герметично закритий контейнер, який повинен бути досить м'яким при температурі пресування, щоб передавати тиск на зразок і не вступати з ним в реакцію.

Виникнення методу гарячого ізостатичного пресування, який об'єднує елементи ізостатичного та гарячого пресування, обумовлено, головним чином, тим, що звичайне гаряче пресування має вкрай обмежені можливості щодо форми виробів. Гаряче ізостатичне пресування не має тих недоліків, які притаманні гарячому пресуванню (забруднення пресовок матеріалом прес-форм, малий термін служби прес-форм і т. д.), однак цей спосіб дуже трудомісткий і вимагає спеціального коштовного обладнання.

Тому гаряче пресування в графітових прес-формах в даний час є найбільш доступним і економічним у порівнянні з гарячим ізостатичним пресуванням і широко використовується для отримання високоміцних рідких керамічних матеріалів.

## РОЗДІЛ 2

### ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, ПРИСТРОЇ, УСТАНОВКИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Методика визначення розподілу температурного поля в графітовій прес-формі на основі математичного моделювання гарячого пресування

Відомо, що в процесі індукційного нагріву графітова прес-форма прогрівається нерівномірно внаслідок неоднакової щільності індукційних струмів по всьому перерізу прес-форми, яка, в свою чергу, веде до нерівномірного нагріву зразка, що спікається, за рахунок чого з'являється неоднорідність фізико-механічних властивостей по перерізу. Тому знання розподілу температур в процесі гарячого пресування дозволяє підібрати такий режим, при якому розкид температур мінімальний, а також оцінити різницю температур між поверхнею і серединою зразка.

Задача визначення електромагнітного та температурного полів вирішувалася для схеми нагріву (рис. 2.1), що складається з циліндричного індуктора (1), матриці (2), пуансона (3), пресованого виробу (4) та теплоізоляційного матеріалу (5) (в якості теплоізоляційного матеріалу використовувався бакор-37, який містить 63 мас.%  $Al_2O_3$  і 37 мас.%  $ZrO_2$ ).

Оскільки електричний струм в трубці індуктора протікає в основному в її приповерхневій зоні, тому в першому наближенні виток індуктора можна моделювати у вигляді циліндричної поверхні, по якій протікають поверхневі кругові струми  $\vec{j}_{нов} = (0; j_{нов}; 0)$ .

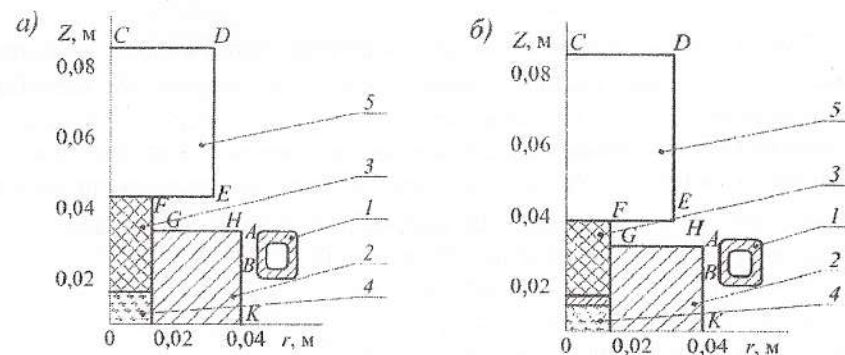


Рис. 2.1. Схема нагріву графітової прес-форми (а), оптимальна схема нагріву (б)



Електромагнітні і теплові поля в області індуктор-нагріваюче тіло, а також у зовнішній області, описуються системою рівнянь електродинаміки і теплопровідності:

$$\text{rot}(\mu^{-1} \text{rot} \vec{E}) = i\omega \vec{j} + \omega^2 \vec{D}, \quad (2.1)$$

$$\vec{j} = \vec{j}(T) \vec{E}, \quad \vec{D} = \varepsilon \vec{E}, \quad (2.2)$$

$$cp(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\overline{n(T) \text{grad} T}) + \frac{1}{2} \overline{j E E^*}, \quad (2.3)$$

$$\vec{E} = (0; E_\varphi(r, z, t); 0), \quad T = T(r, z, t) \quad (2.4)$$

з початковими

$$\vec{E} = 0, \quad T = T_0, \quad t = 0 \quad (2.5)$$

і граничними умовами

$$\left. \vec{E} \right|_{r=0} = \frac{\partial \vec{E}}{\partial n} \Big|_{z=0}, \quad (\vec{H} - \vec{H}_T)_{AB} = j_{\text{noc}}(z, t), \quad \vec{H} \rightarrow 0, \quad (2.6)$$

при  $r, z \rightarrow \infty$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial n} \right|_{z=0}, \quad (\lambda \text{grad} T) \Big|_{\text{DEFGHK}} = \alpha(T_{cp} - T) - \varepsilon \sigma (T_{cp}^4 - T^4). \quad (2.7)$$

Тут  $H$  і  $H_T$  – значення вектора амплітуди напруженості магнітного поля  $\vec{H}(r, z, t)$  на внутрішній і зовнішній сторонах поверхні  $AB$  відповідно.

Рівняння (2.1+2.7) вирішуються за допомогою алгоритму, наведеного в роботі [30]. У чисельних значеннях приймалися наступні значення величин:  $T_0 = T_{cp} = 293 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 4800 \cdot \pi$  (Гц). Значення електро- та теплофізичних властивостей матеріалів прес-форми і пуансона (графіт МС-1) пресованого виробу, приймалися за даними [87].

З метою перевірки адекватності моделі за допомогою оптичного пірометра вимірювали температуру в різних точках прес-форми. Для цього в ній робили отвори на різній глибині (рис. 2.2).

На рис. 2.3 наведено результати обчислення температури за викладеною методикою (суцільні лінії) та емпіричні дані (штрихові лінії).

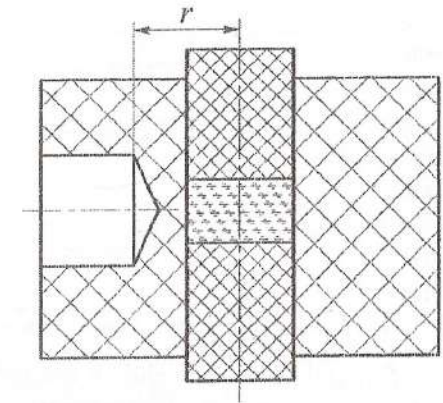
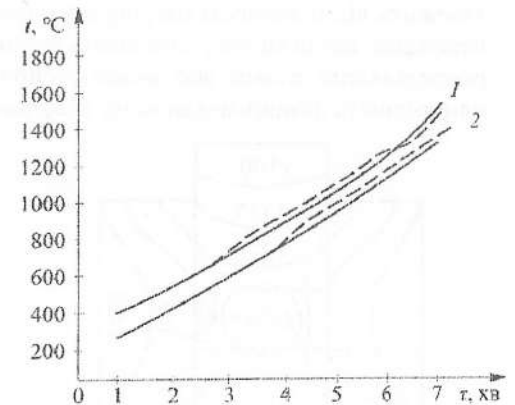


Рис. 2.2. Вид прес-форми з отвором для вимірювання температури

З рисунка видно, що емпіричні та розрахункові результати мають хороший збіг. Нижня межа температури обумовлена можливістю пірометричних перетворень. Оцінка розрахункових і емпіричних значень температур показує, що дійсні значення температур трохи вище розрахункових.

Рис. 2.3. Розрахункові та експериментальні значення температур (штрихові лінії) в залежності від часу гарячого пресування:  
1 – температура на поверхні прес-форми;  
2 – температура на відстані 0,025 м від центра циліндра



У разі гарячого пресування на повітрі до показань пірометра необхідно зробити поправку з урахуванням окислення графітової прес-форми. Окислена поверхня прес-форми знижує показання пірометра. Залежність зміни показання пірометра від часу гарячого пресування на повітрі показана на рис. 2.4. Як видно з рисунка, зі збільшенням температури процес окислення посилюється і перепад температур стає значним.

Аналіз теплового стану графітових прес-форм на основі математичного моделювання гарячого пресування дозволив встановити розподіл температур за об'ємом прес-форми (рис. 2.5).

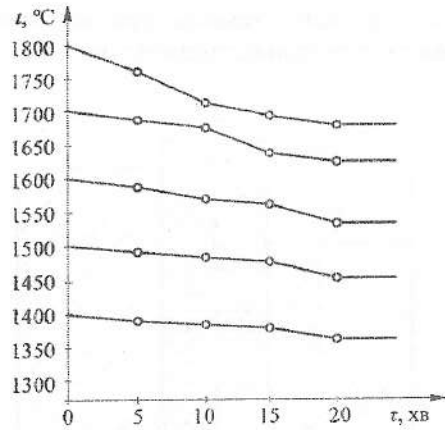


Рис. 2.4. Зміна показників пірометра в процесі гарячого пресування на повітрі в залежності від часу

Розподіл теплових ліній в зразку має характер, показаний на рис. 2.6. Як видно з рисунка, зі збільшенням часу в процесі нагріву прес-форми зі швидкістю 300 град/хв, ізотермічні криві змінюються і стають менш опуклими. Так, якщо при  $t=2$  хв ізотерми мають вигляд, показаний на рис. 2.6, а, то під час гарячого пресування  $t=5$  хв вид кривих змінюється, як показано на рис. 2.6, б. Характер ізотермічних кривих більшою мірою залежить від швидкості нагріву прес-форми. В процесі гарячого пресування необхідно вибрати таку швидкість нагріву, щоб температурне поле в зразку розподілялося більш або менш рівномірно, оскільки від цього залежить однорідність фізико-механічних властивостей по перетину зразка.

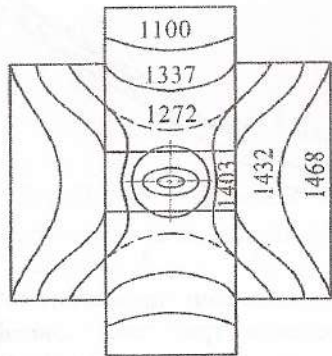


Рис. 2.5. Розподіл температурного поля в прес-формі в процесі нагріву зі швидкістю 300 град/хв в момент часу  $t=5$  хв

На рис. 2.7 представлений графік розкиду температур між поверхнею і серединою зразка залежно від часу нагрівання при гарячому пресуванні. Як видно з цього рисунка, мінімальна різниця температур між поверхнею і серединою зразка виходить при нагріванні зі швидкістю 300 град/хв, якій відповідає сила струму в індукторі 142 А. Зі збільшенням швидкості нагріву збільшується перепад температур.

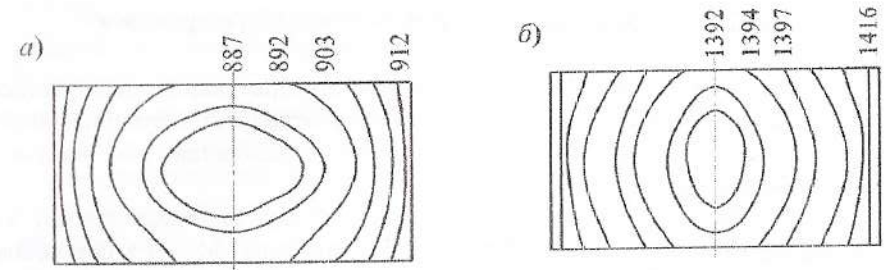


Рис. 2.6. Розподіл температурного поля в зразку при гарячому пресуванні зі швидкістю нагріву 300 град/хв у момент часу  $t=3$  хв (а) та  $t=5$  хв (б)

Таким чином, розроблена модель дає можливість досить точно оцінити тепловий стан у графітовій прес-формі при різній швидкості нагріву. Рішення цієї нелінійної задачі індукційного нагріву свідчить про працездатність запропонованої моделі, перевага якої полягає в безпосередній оцінці теплового стану прес-форми при нагріванні і стаціонарному режимі гарячого пресування. При розрахунку за цією методикою зменшується час обчислень на ЕОМ через відсутність зазвичай використовуваної ітераційної моделі.

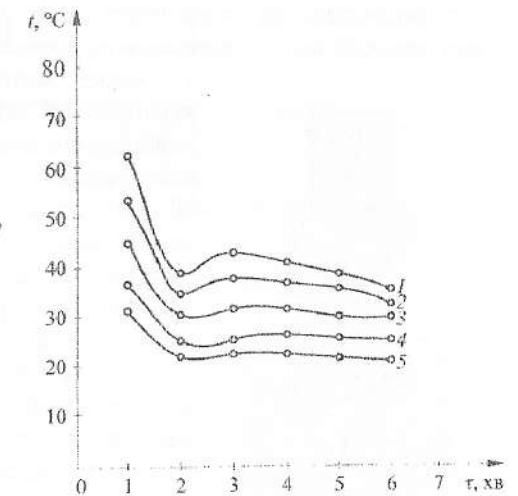


Рис. 2.7. Перепад температур у прес-формі в залежності від часу гарячого пресування: 1 –  $I=194$  А, 2 –  $I=181$  А, 3 –  $I=169$  А, 4 –  $I=155$  А, 5 –  $I=142$  А

На основі проведених досліджень була обрана оптимальна схема пресування, в якій для більш рівномірного прогріву зразка використовувалися теплоізоляційні прокладки з гексагонального нітриду бору.

## 2.2. Установка для електроконсолідації порошків

Відомо, що конструкція пресів для гарячого пресування визначається способом нагріву і прикладеного тиску, температурами пресування, необхідністю використання захисного газового середовища або вакууму і низкою інших факторів.

У процесі гарячого пресування для нагріву використовують, як правило, електричний струм, хоча порошок або прес-форма з порошком можуть бути нагріті й іншим способом до прикладення до них тиску. Найбільш поширені такі методи електронагріву порошків при гарячому пресуванні: прямий нагрів струмопровідної прес-форми пропусканням струму через прес-форму або спікаючий матеріал; непрямий нагрів прес-форми, розташованої всередині електричного нагрівача; прямий індукційний нагрів струмопровідної прес-форми; індукційний нагрів струмопровідної труби, всередині якої розташована прес-форма з неструмопровідного матеріалу; прямий нагрів струмопровідного пористого тіла всередині прес-форми з неструмопровідного матеріалу.

При нагріванні зазначеними способами зовнішні шари зразків досягають температури спікання швидше, ніж внутрішні, оскільки зразок нагрівається зовні. Для досягнення термічної рівноваги необхідний тривалий час, протягом якого можливе ущільнення від поверхні до середини, що призводить до захоплення газів, що виділяються з більш холодної внутрішньої зони, і тим самим не дозволяє отримати вироби високої якості.

Серед матеріалів, що використовуються при виготовленні оснащення для гарячого пресування, найбільшого поширення набув графіт. Графіт порівняно недорогий, добре піддається механічній обробці, має низьку щільність, невисокий електроопір, високу термостійкість і достатню механічну міцність в широкому інтервалі температур. На практиці для виготовлення прес-форм застосовують графіти МГ, МГ-1, що мають міцність при стисненні  $35\div 45$  МПа, що дозволяє прикладати тиск приблизно до 30 МПа. Високоміцний графіт, наприклад МПГ-7, можна використовувати при тисках до 70 МПа (рис. 2.8). Обмежене застосування графіту в якості прес-форм для гарячого пресування обумовлено низькою міцністю, яка не дозволяє проводити процес при високому тиску, і здатністю відновлювати деякі матеріали, особливо оксиди. Графіт також реагує з перехідними металами, їх нітридами і силіцидами.

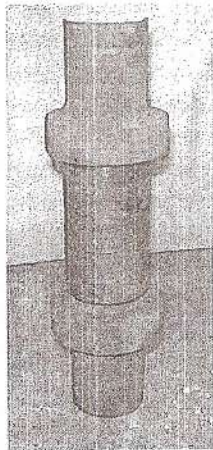


Рис. 2.8. Зібрана графітова прес-форма

Термічні напрути викликані нерівномірним розподілом температури у виробі в процесі гарячого пресування, особливо при охолодженні. У процесі дослідження температурного поля при гарячому пресуванні досліджуваних матеріалів за допомогою одночасного введення декількох термопар в різні точки матриці і спікаючі вироби встановлено значний температурний градієнт. У центрі прес-форми діаметром 120 мм температура може бути на  $70\div 100$  °С вище, ніж на поверхні. Перепад температур по висоті прес-форми, між геометричним центром і площиною дотику з охолодженими струмопідводами становить понад 1000 °С, в той час як при спіканні в водневій печі різниця температур в зоні спікання на тій же відстані не перевищує 10 °С. Появі термічних напруг сприяє також висока швидкість нагріву і охолодження.

В роботі для формування керамічних виробів застосовувався пристрій для гарячого вакуумного пресування, спроектований і виготовлений на кафедрі «Матеріалів і технології виготовлення виробів транспортного призначення». На рис. 2.9 зображена схема підключення пристрою, зафіксованого між верхньою і нижньою плитою преса ДР-36 (зусилля 240 кН).

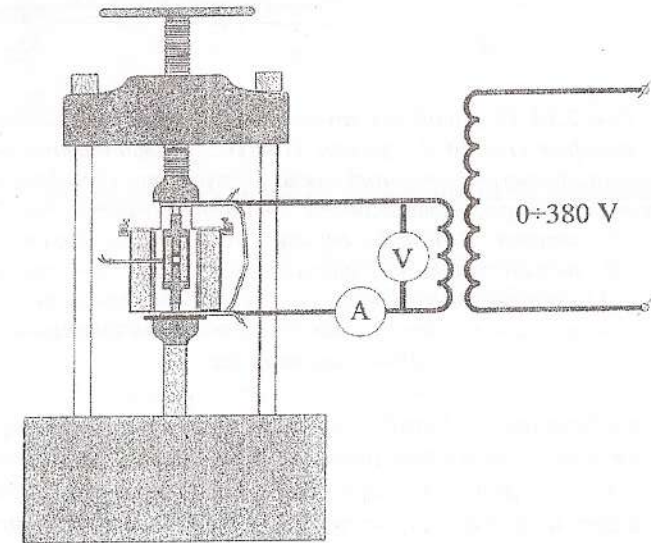


Рис. 2.9. Схема підключення пристрою для гарячого вакуумного пресування

На рис. 2.10 представлена докладна схема пристрою для гарячого вакуумного пресування. Завдяки застосуванню сильфона з нержавіючої сталі можливе переміщення верхнього пуансона до 50 мм (достатнього для пресування виробу з висотою до 50 мм).

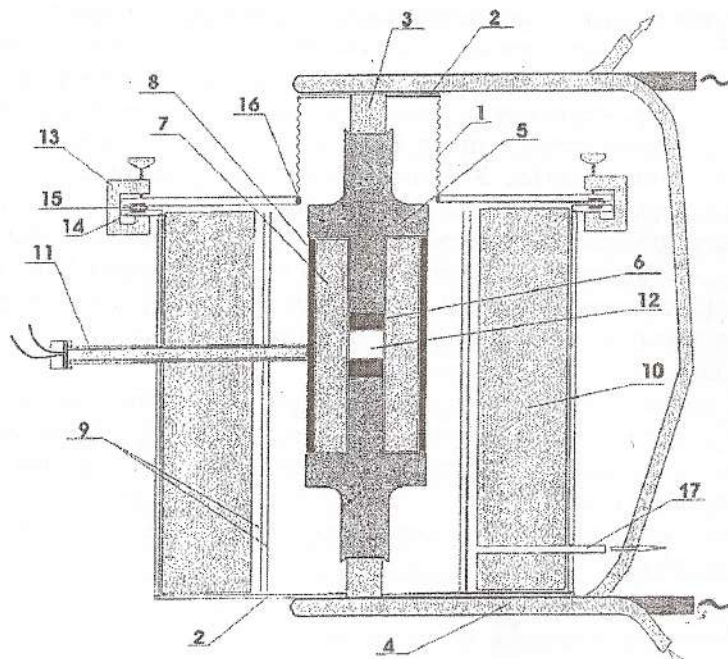


Рис. 2.10. Пристрій для гарячого вакуумного пресування:

- 1 – сільфон X18H10, 2 – фланці X18H10T, 3 – мідні струмоводи,  
 4 – водоохолоджуючі струмопідводи, 5 – пуансони з графіту МПГ-7,  
 6 – прокладка з графітового листа, 7 – розбірна прес-форма МПГ-7,  
 8 – втулка з ВВКМ, 9 – екрани з молибденової жерсті,  
 10 – теплоізоляція, 11 – термопара ВР-5/20, 12 – зразок,  
 13 – затискачі з діелектрика, 14 – гумова прокладка,  
 15 – прокладка з діелектрика, 16 – вакуумний зварний шов,  
 17 – вакуумний вхід

Для електричного нагріву вихідних порошків використовували електричний струм, деякі електричні параметри наведені в табл. 2.1:  $U_1$ ,  $I_1$  – напруга і струм на первинній обмотці трансформатора,  $U_2$ ,  $I_2$  – відповідно напруга і струм на вторинній обмотці трансформатора,  $P$  – потужність струму, що проходить через графітову форму, кВт.

Як ми бачимо, нагрів здійснюється у вакуумній камері (рис. 2.11) за рахунок збільшення потужності струму на вторинній обмотці трансформатора. Застосування водоохолоджуваних струмопідводів і водоохолоджуваного трансформатора ТВК-75 дозволяє комутувати струми до 9000 А при ПР = 10 % і напрузі до 9 В.

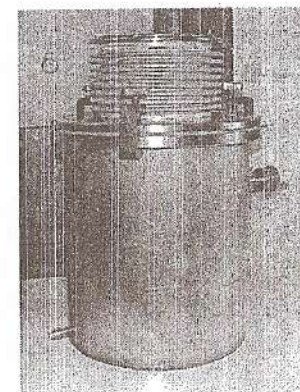


Рис. 2.11. Вакуумна камера спікання

Таблиця 2.1

Електричні параметри нагріву

$t$ , хв	$U_1$ , В	$I_1$ , А	$U_2$ , В	$I_2$ , А	$I_1 U_1$ , кВт	$P$ , кВт	$T$ , °С
1	160	19	3,5	870	3,04	10	180
2	160	29	3,5	1320	4,64	10	360
3	160	36	3,4	1690	5,76	10	1070
4	160	39	3,4	1830	6,24	10	1470
5	160	40	3,3	1940	6,4	50	1600
6	130	27	2,5	1404	3,51	50	1600

### 2.3. Методика досліджень, прилади та обладнання

При проведенні досліджень, викладених у цьому розділі, були використані як стандартні методи досліджень і визначення характеристик матеріалів, так і спеціально розроблені.

Відкриту пористість і уявну щільність зразків визначали відповідно до ГОСТ 2409-95 гідростатичним зважуванням. Масові частки фазових складових визначали відповідно до ДСТУ 3305.4-96 (ГОСТ 2642.4-97). Масову частку домішок визначали спектральним методом згідно з МВВ №14-430-7-92.

Структурні дослідження проводились методом растрової електронної мікроскопії (JSM-840) на зламах гарячепресованих зразків, шліфів, а також вихідних порошків. Помилка у вимірі щільності – менше ніж 1 %. Рентгенофазний аналіз проводили на установці XRD монохроматичним випромінюванням Си Ка. Довідкові дані взяті з джерела [67].

Для вивчення фізико-механічних властивостей з центральної частини зразка готували зразки і шліфи. Для вимірювання HRA проводили інден-

тування шляхом вдавлювання алмазної піраміди на твердомірі ТМ-12. Межу міцності при вигині визначали методом трьохточкового вигину на машині МР-1-0,5 відповідно до ДСТУ3716-98 на зразках у формі призми прямокутного перетину шириною 3 мм і довжиною не менше 45 мм. Метод полягає в навантаженні до поділу на частини (руйнування) зразка, що вільно лежить на двох опорах, силою, що діє на зразок посередині між опорами, і визначенні величини сили, що викликає поділ на частини зразка.

Межу міцності при згині зразка,  $\sigma_{zz}$  в МПа, в умовах трьохточкового вигину визначали за формулою:

$$\sigma_{zz} = (3 \cdot P \cdot L) / (2 \cdot b \cdot h^2), \quad (2.8)$$

де  $P$  – величина сили в момент поділу зразка на частини;  $L$  – довжина зразка, мм;  $b$  – ширина зразка, мм;  $h$  – товщина зразка в напрямку, паралельному напрямку прикладання сили до зразка, мм.

Як критерій тріщиностійкості обраний коефіцієнт інтенсивності напружень, гранична величина якого при плоскому деформованому стані позначається як  $K_{Ic}$ . За його величиною визначається опір матеріалу руйнуванню. При визначенні коефіцієнта інтенсивності напружень  $K_{Ic}$  використовували метод випробувань при трьохточковому вигині зразків у формі балки з прямокутним перетином, шириною 3,5 мм, товщиною 5 мм і довжиною 45 мм з тонким боковим надрізом 0,2 мм [129]. У процесі випробування зразок, встановлений на двох опорах, навантажували силою  $P$  за допомогою упору (в точці прикладання сили). Навантажування зразка здійснювали до критичного навантаження  $P_c$ , що відповідає старту тріщини з вершини надрізу.

Розрахунок критичних значень коефіцієнта інтенсивності напружень  $K_{Ic}$  здійснювали за формулою:

$$K_{Ic} = 1,5 \cdot a^{3/2} \cdot Y(a/h) \cdot (P_c \cdot L) / (2 \cdot b \cdot h^2), \quad (2.9)$$

де  $a$  – довжина тріщини;  $h$  – висота зразка;  $L$  – відстань між опорами;  $Y(a/h)$  – функція, яка визначається геометричними параметрами зразка та умовами його навантаження.

Контроль товщини помелу матеріалів і рівномірності змішування, а також фазового складу здійснювали петрографічним методом з використанням оптичного мікроскопа МММ-8.

Питома поверхню подрібнених матеріалів визначали на адсорбційно-вакуумній установці об'ємного типу за методом БЕТ з низькотемпературної адсорбції азоту.

Стійкість різців при різанні досліджували на токарно-гвинторізному верстаті моделі 1К620. З метою забезпечення сталості швидкості різання верстат був оснащений ланцюговим варіатором ВЦ-5-0-131-01, що дозволяє безступінчасто регулювати обороти шпинделя. Знос вимірювали за допомогою спеціального мікроскопа із загальним збільшенням 120 і ціною поділки 1,6 мм.

Вимірювання виконували безпосередньо на верстаті, що давав можливість не тільки змінювати положення різця відносно оброблюваної заготовки, а також значно скоротити час вимірювання. Для зменшення биття, а також враховуючи те, що сили різання при чистовому і напівчистовому точінні загартованих сталей відносно невеликі, обробку проводили в центрах, крутний момент заготовці передавали за рахунок сил тертя між заготовкою і нерухомим щодо шпинделя переднім центром. Тривалість проходу вимірювали однострілочним секундоміром типу С-1-2Б, ГОСТ 5072-79 Б. Число оборотів шпинделя вимірювали тахометром Т410-р ГОСТ 21339-82Е.

Для визначення ріжучих властивостей пластин при точінні застосовували прохідний різець з перетином державки 25×30. Стійкість різальних пластин визначали при наступних режимах: швидкість різання 50÷300 м/хв, подача 0,1 мм/оборот, глибина різання – 0,3 мм. Як критерій зносу брали знос по задній поверхні  $h_z = 0,4$  мм.

Газопроникність визначали за ГОСТом 11573-98 (ISO8841-91E). За даним методом коефіцієнт газопроникності визначається пропусканням повітря через зразок під тиском.

Диференційно-термічний аналіз (ДТА), диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) і термічний гравіметричний (ваговий) аналіз (ТГА) застосовували для встановлення температури склування, термічних характеристик, хімічної природи і швидкості розриву зв'язків з урахуванням часу і температури. ДТА вимірює різницю температур між досліджуваним матеріалом і еталонним матеріалом, які знаходяться в умовах контрольованої зміни температури.

За методом ДСК вимірювалася різниця енергії, спожитої (або витраченої) досліджуваним і еталонним матеріалами, як функція температури в умовах контрольованої зміни температури.

Спикання зразків проводили в повітряній і вакуумній високотемпературних печах. Високотемпературний відпал на повітрі проводили в модернізованій лабораторній печі типу СНОЛ з розмірами робочого простору 400×400×450 мм<sup>3</sup>. В повітряну піч були встановлені нагрівальні елементи з дроту залізо-хром-алюмінієвого сплаву Х23Ю5Т, а футерування посилено термоізолятором з рулонного мулітокремнеземного волокнистого матеріалу виробництва Сіверського доломітного комбінату.

Джерело живлення печі дозволяє здійснювати нагрів садки печі з необхідною швидкістю і підтримувати необхідний режим витримки. Максимальна робоча температура печі 1 400 °С. Споживана при цьому потужність становить 2,5 кВт (рис. 2.12).

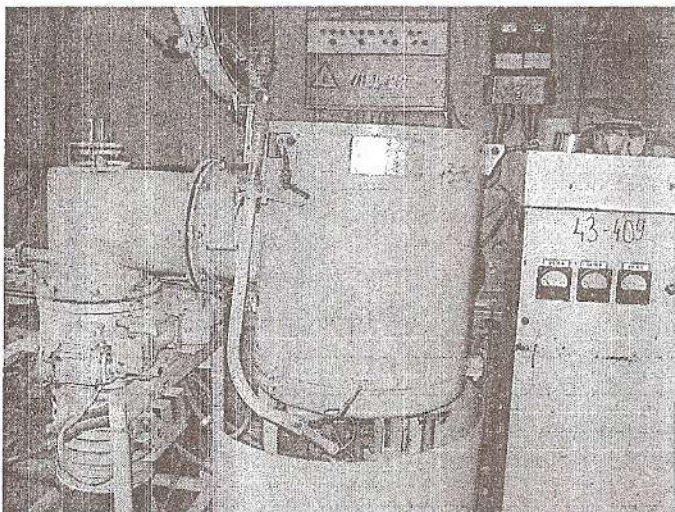


Рис. 2.12. Вакуумна піч з робочою температурою до 2 000 °С СШВЕ-12, 5/25 I2 потужністю 35 кВт

Для спікання кераміки в вакуумі і в інертній атмосфері застосовували високотемпературну вакуумну установку типу СШВЕ-12,5/25I2 потужністю 35 кВт, призначену для проведення різних термічних процесів при температурах до 2 500 °С і тиску від  $1,35 \cdot 10^{-3}$  до  $2,5 \cdot 10^{-5}$  Па. Ця установка є вакуумною шахтною піччю опору і являє собою водоохолоджувальну камеру з масляним відкачуванням і розташовану всередині камери піч шахтного типу. Піч містить теплоізолюючу футеровку відбивного типу, яка представляє собою багатошаровий циліндричний екран з молібденової і вольфрамової фольги і розташовані по колу пластинчасті вольфрамові нагрівальні елементи, переплетені півкільцями з того ж матеріалу.

З верхнього торця корпус вакуумної камери закривається відкидною водоохолоджуваною кришкою. У дні корпусу є перехідний фланець з водяною пасткою масляних парів, яким камера з'єднується з вакуумною системою. Оброблювані зразки поміщали всередині печі за допомогою укріпленого на корпусі тросового підйомника.

Вакуумна система установки складається з паромасляного насоса, двох форвакуумних насосів для попередньої відкачки, а також вакуумного затвора вентилів, включаючи вентиль для напуску необхідного газу.

Кількість води, що надходить на охолодження установки, регулюється вентилями, встановленими на колекторі. Витрата води на охолодження при максимальній температурі печі становить  $2,5 \text{ м}^3/\text{год}$ . В установці передбачені нагрівання та охолодження за заданим режимом і підтримання необхідної температури напівавтоматичним, автоматичним і ручним способами. Регулювання температури здійснювалося термопарним способом по термопарі з вольфрам-репівських сплавів ВР 5/20. ТермоЕРС фіксували на цифровому мультиметрі В 7-35. Температура печі контролюється другою термопарою, закріпленою на її корпусі.

Для вимірювання коефіцієнта лінійного термічного розширення (КЛТР) опромінених зразків при температурах до 1000 °С у вакуумі до  $7,5 \cdot 10^{-4}$  Па використовували спеціальну установку. Установка складається з датчика лінійного переміщення, сполученого з корпусом електропечі. Ця конструкція кріпиться на станині і може приводитися в горизонтальне положення обертанням для полегшення завантаження і вивантаження зразка. У внутрішній порожнині установки розміщуються зразок, контрольний (еталонний) зразок, кварцовий стрижень (шток), якор індукційного датчика лінійного переміщення і пружина. Внутрішня порожнина установки вакуумується за допомогою форвакуумного насоса. Після досягнення необхідного рівня тиску проводиться нагрів зразка до робочої температури з заданою швидкістю. При нагріванні відбувається зміна довжини зразка, яка призводить до переміщення кварцового стрижня і металевого сердечника індукційного датчика. Переміщення якоря впливає на магнітне поле обмотки датчика, сигнал з якої контролюється і реєструється на персональному комп'ютері. Температура зразка визначається побічно вимірюванням температури контрольного зразка, розташованого в безпосередній близькості з випробуваним зразком всередині печі симетрично щодо її центра. Температура контрольного зразка вимірюється термопарою і виводиться на ЕОМ. Температура зразка змінюється з постійною швидкістю від 1 до 10 °С/хв. Запис подовження зразка проводиться безперервно індукційним датчиком з точністю 0,001 мм. Похибка вимірювання КЛТР становила  $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$  при вимірах температури вище 100 °С.

У процесі досліджень використовувалася комбінована установка, призначена для визначення пружних констант ультразвуковим методом. Установка дозволяє проводити визначення пружних констант  $E$ ,  $m$ ,  $G$  з вимірювань швидкостей ультразвукових поздовжніх і зсувних хвиль товщиноміром СL-204 (Німеччина) і вимірювання щільності матеріалу зразка на ваговимірювальній установці УВА-100ПА. Досліджувані матеріали: метали, сплави і кераміка.

Для рентгеноструктурного аналізу використовували дифрактометри загального призначення ДРОН. Технічні характеристики, точність вимірювання кутів дифракції ( $dQ = 0,005^\circ$ ), потужність рентгенівської трубки

(2,5 кВт), максимальний кут дифракції ( $2\theta = 164^\circ$ ) дистанційних дифрактометрів не відрізняються від таких же параметрів для дифрактометрів загального призначення. Зміна кінематичної схеми (нерухомий лічильник, обертаюча рентгенівська трубка) фокусування за Бреггом-Брентано дозволяє досліджувати зразки із залишковою активністю по  $\text{Co}^{60}$  до 15 Ки. Це забезпечується товщиною свинцевого захисту на шляху між зразком і лічильником 320 мм. Такий захист дозволяє отримувати дифрактограми від поверхні твела після вигорання більше 15 % без тривалого його витримання.

#### 2.4. Моделювання процесу гарячого пресування $\text{Al}_2\text{O}_3$ при прямому пропусканні змінного електричного струму з частотою 50 Гц

В якості основи для моделі ущільнення при гарячому пресуванні при прямому пропусканні змінного електричного струму з частотою 50 Гц (Field Activated Sintering Technic – FAST) була взята модель гарячого ізостатичного пресування (ГІП), запропонована М.Ф. Ешбі зі співавторами [179, 111]. Модель ущільнення при гарячому ізостатичному пресуванні заснована на одночасній можливості протікання процесів пластичної деформації, дислокаційної повзучості, повзучості Набарро-Херрінга, а також масопереносу в результаті об'ємної і граничної дифузії. Ця модель використовувалася численними авторами для оцінки зміни щільності при гарячому ізостатичному пресуванні різних порошків: металевих (мідь, сталь, тантал, берилій [111, 179, 113, 151]), оксидів  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{UO}_2$  [136, 152], сплавів Ti-Al [154] і т. д.

Модель Ешбі передбачає дві стадії ущільнення. На початковій стадії процесу ( $\rho_0 < \rho < 0,9$ ) відбувається зростання шийок контактів спочатку сферичних частинок порошку радіуса  $R$  і збільшення числа контактів. Частинки розподілені випадковим чином і мають однаковий розмір. Ущільнення моделюється завдяки збільшенню радіусів частинок навколо фіксованих центрів. Новий радіус  $R'$  частинки визначається як:

$$R' = \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{1/3} \cdot R, \quad (2.10)$$

де  $\rho$  – відносна щільність і  $\rho_0$  – вихідна відносна щільність (для випадкової упаковки  $\rho_0 = 0,64$ ).

При зростанні радіусів сфер відбувається їх часткове перекриття з найближчими сусідами. Об'єм перекриття обчислюється і перероз-

поділяється в порожньому просторі, збільшуючи при цьому радіус шийки і число контактів з сусідніми частинками.

Число контактів окремої частинки зі своїми сусідами  $Z$  пов'язане з відносною щільністю  $\rho$  наступним чином:

$$Z = 12 \cdot \rho. \quad (2.11)$$

$Z$  збільшується від величини 7,7 з початку гарячого ізостатичного пресування, що відповідає випадковій упаковці частинок порошку з  $\rho_0 = 0,64$ , до 12, коли досягається повна теоретична щільність. Середня площа контакту частинки дорівнює:

$$s = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{(\rho - \rho_0)}{(1 - \rho_0)} \cdot R^2. \quad (2.12)$$

При цьому радіус контактної шийки  $x$  пов'язаний із щільністю наступним виразом:

$$x = \sqrt{\frac{s}{\pi}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \left\{ \frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0} \right\}^{1/2} \cdot R, \quad (2.13)$$

а радіус кривизни поверхні контактної шийки дорівнює:

$$\gamma = \frac{x^2}{2 \cdot (R - x)} \cong R \cdot (\rho - \rho_0). \quad (2.14)$$

Під впливом зовнішнього тиску  $P$  в місцях контакту частинок виникає середня сила  $f$ , яка дорівнює:

$$f = \frac{4 \cdot \pi \cdot R^2}{Z \cdot \rho} \cdot P, \quad (2.15)$$

а отже, ефективний тиск  $P'$  в кожній точці контакту може бути визначений як:

$$P' = \frac{f}{s} = \frac{(1 - \rho_0)}{\rho^2 \cdot (\rho - \rho_0)} \cdot P, \quad (2.16)$$

при цьому  $P'$  прагне до  $P$  при наближенні  $\rho$  до одиниці.

При  $0,9 < \rho < 1$  пористість стає закритою і розподіляється рівномірно в кутових точках багатогранників, що представляють собою поверхню частинок на заключній стадії пресування. Радіус пор  $r$  визначається наступним співвідношенням:

$$r = R \left\{ \frac{1-\rho}{6} \right\}^{1/3}. \quad (2.17)$$

Внутрішній тиск газу закритих пор може істотно ускладнити досягнення верхньої межі щільності. Цей внутрішній тиск  $P_i$  дорівнює:

$$P_i = P_0 \cdot \frac{(1-\rho_c) \cdot \rho}{(1-\rho) \cdot \rho_c}, \quad (2.18)$$

де  $P_0$  – залишковий тиск газу в закритих порах,  $\rho_c$  – відносна щільність, при якій пори закриваються.

Розглянемо рівняння для розрахунку щільності при пластичній деформації і швидкостей ущільнення при дифузії, дислокаційній повзучості і повзучості Набарро–Херрінга.

**Пластична деформація.** При досягненні певного тиску ( $P' > 3 \cdot \sigma_y$ , де  $\sigma_y$  – межа плинності матеріалу) частинки порошку ущільнюються завдяки дії пластичної деформації. При цьому відбувається збільшення площі контактів частинок. Ущільнення, що забезпечується пластичною деформацією, на початковій стадії визначається таким рівнянням:

$$\rho_{pl} = \left( \frac{(1-\rho_0) \cdot P}{1,3 \cdot \sigma_y} + \rho_0^3 \right)^{1/3}. \quad (2.19)$$

На заключній стадії ущільнення відносна щільність, з даного механізму, дорівнює:

$$\rho_{pl} = 1 - \exp \left( - \frac{3}{2} \cdot \frac{P}{\sigma_y} \right). \quad (2.20)$$

Далі ущільнення відбувається за рахунок процесів дифузії і повзучості.

**Дифузія.** Ущільнення на цій стадії відбувається завдяки руху матеріалу від зони контакту між частинками порошку до поверхні, де утворилася шийка шляхом зерномежевої і об'ємної дифузії. Швидкість дифузійного ущільнення на початковій стадії ущільнення описується рівнянням:

$$\dot{\rho}_1 = \frac{43 \cdot (1-\rho_0)^2}{(\rho-\rho_0)^2} \cdot \frac{(\delta \cdot D_b + \gamma \cdot D_v)}{k \cdot T \cdot R^3} \cdot \Omega \cdot P, \quad (2.21)$$

де  $D_v$  – коефіцієнт об'ємної дифузії,  $D_b$  – коефіцієнт дифузії по границях зерен,  $\delta$  – ефективна товщина границі зерна,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – абсолютна температура,  $\Omega$  – атомний об'єм. На заключній стадії ущільнення рівняння для швидкості дифузійного ущільнення має вигляд:

$$\dot{\rho}_1 = 54 \cdot \frac{\Omega \cdot (\delta \cdot D_b + r \cdot D_v)}{k \cdot T \cdot R^3} \cdot \sqrt[5]{1-\rho} \cdot P. \quad (2.22)$$

**Повзучість.** Ущільнення при тиску також може здійснюватися деформаційною повзучістю в місцях контакту частинок. Повзучість підпорядковується статичному закону:

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_0 \cdot \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n, \quad (2.23)$$

де  $\sigma_0$  і  $n$  – параметри матеріалу,  $\dot{\varepsilon}$  – швидкість деформації,  $\sigma$  – чинна напруга. На початковій стадії швидкість ущільнення при повзучості визначається виразом:

$$\dot{\rho}_2 = \frac{3}{2} \cdot \left( \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0^n} \right) \cdot \frac{\rho \cdot (1-\rho)}{[1-(1-\rho)^{1/n}]} \cdot \left( \frac{3}{2n} \cdot P \right)^n \quad (2.24)$$

і на заключній – з рівняння:

$$\dot{\rho}_2 = 5,3 \cdot (\rho^2 \rho_0)^{1/3} \cdot \frac{x}{R} \cdot \left( \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0^n} \right) \cdot \left( \frac{P'}{3} \right)^n. \quad (2.25)$$

**Крип Набарро–Херрінга і Кобле.** Даний механізм реалізується в умовах гарячого ізостатичного пресування (ГІП), коли розмір зерна істотно



менше розмірів частинок порошку. На початковій стадії швидкість ущільнення визначається з рівняння:

$$\dot{\rho}_3 = 24,9 \cdot \frac{\Omega}{k \cdot T \cdot \bar{G}^2} \cdot (\rho^2 \cdot \rho_0)^{1/3} \cdot \frac{x}{R} \cdot \left( D_v + \frac{\pi \cdot \delta \cdot D_b}{\bar{G}} \right) \cdot P' \quad (2.26)$$

і на заключній – з рівняння:

$$\dot{\rho}_3 = 31,5 \cdot \frac{\Omega}{k \cdot T \cdot \bar{G}^2} \cdot (1 - \rho) \cdot \left( D_v + \frac{\pi \cdot \delta \cdot D_b}{\bar{G}} \right) \cdot P, \quad (2.27)$$

де  $\bar{G}$  – середній розмір зерна.

Таким чином, відносна щільність визначається шляхом підсумовування відносної щільності, одержуваної при заданій температурі і тиску, за рахунок пластичної деформації і суми добуток швидкостей ущільнення (дифузія, повзучість, крип Набарро–Херінга) під час пресування:

$$\rho = \rho_{pl} + \sum_{i=1}^n \rho \cdot \Delta_i. \quad (2.28)$$

Для побудови діаграм або карт гарячого ізостатичного пресування  $Al_2O_3$ , тобто графіків залежності відносної щільності від розмірів порошку і параметрів пресування (тиску, температури і часу), використовували такі дані про оксид алюмінію (табл. 2.2):

Таблиця 2.2

Деякі фізико-механічні властивості  $Al_2O_3$ 

№	Властивості $Al_2O_3$	Значення
1	Атомний об'єм, $\Omega$ ( $m^3$ )	$4,25 \cdot 10^{-29}$
2	Вектор Бюргерса, $b$ (м)	$4,76 \cdot 10^{-10}$
3	Температура плавлення, $T_m$ (К)	2320
4	Межа плинності, $\sigma_y$ (МПа)	1500
5	Модуль зсуву при 300 К, $\mu_0$ (МПа)	
6	$\frac{T_m \cdot d\mu}{\mu_0 \cdot dT}$	-0,35
7	Об'ємна дифузія, $D_{0v}$ ( $m^2/сек$ )	$2,8 \cdot 10^{-10}$
8	Зерногранична дифузія, $\delta D_{0b}$ ( $m^3/сек$ )	$8,6 \cdot 10^{-10}$
9	Зерногранична дифузія, $Q_b$ (кДж/моль)	419
10	Повзучість, $n$	3
11	Повзучість, $A$	3,38

Раніше [138, 114] були побудовані карти гарячого ізостатичного пресування для оксиду алюмінію із середнім діаметром частинок порошку 2,5 мкм, при тиску пресування 100 і 200 МПа і часу пресування від 30 хвилин до 4 годин. Показано гарний збіг з експериментальними даними в області температур 1200–1500 °С.

Нами проведені експерименти з метою отримання щільних зразків оксиду алюмінію і вивчення застосування моделі Ешбі для опису гарячого пресування (ГП) при прямому пропусканні змінного електричного струму порошків оксиду алюмінію з діаметрами частинок 7 мкм, 0,6 мкм і нанопорошків оксиду алюмінію з діаметром частинок 0,06 мкм. Зусилля пресування в межах 20–45 МПа при терміні пресування від 1 до 30 хвилин. Модель Ешбі була розроблена для опису діючих механізмів ущільнення в умовах гарячого ізостатичного пресування. Для використання цієї моделі для передбачення механізмів ущільнення при гарячому пресуванні з прямим пропусканням змінного електричного струму нами було проведено наступну модифікацію моделі Ешбі. Ситуація ускладнюється тим, що точні механізми підвищення щільності при гарячому пресуванні з прямим пропусканням змінного електричного струму повністю невідомі. Зокрема, немає експериментально встановленого факту існування плазми або інших типів поверхневих ефектів, викликаних присутністю електричного поля. Тому моделювання процесів гарячого пресування з прямим пропусканням змінного електричного струму часто має оціночний характер.

По-перше, необхідно врахувати той факт, що при аксіальному пресуванні напруга стиснення точно відома, тоді як радіальна складова напруги невідома і зазвичай має менші значення, ніж аксіальна напруга. А значить, більш низькі радіальні напруги будуть викликати зниження ефективної швидкості ущільнення у порівнянні з передбаченою швидкістю ущільнення для гідростатичного пресування. Тому необхідно модифікувати рівняння, що описують швидкість ущільнення в разі аксіального пресування. З цією метою Besson і Abouaf [98] запропонували ввести фактор, що включає функцію локальної напруги. Відношення швидкості ущільнення порошку до відносної щільності виражається через швидкість об'ємної деформації наступним чином:

$$-\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \dot{\varepsilon}_{11} + \dot{\varepsilon}_{22} + \dot{\varepsilon}_{33}. \quad (2.29)$$

Були отримані рівняння для швидкостей деформації в разі гарячого пресування і гарячого ізостатичного пресування, використовуючи фактор

локальної напруги. Застосувавши рівняння (2.26) для гарячого пресування і гарячого ізостатичного пресування і розділивши отримані два результати, отримали фактор локальної напруги, який показує, наскільки швидкість ущільнення при гарячому пресуванні нижче по відношенню до гарячого ізостатичного пресування для кожного з діючих механізмів ущільнення. Фактор локальної напруги дорівнює:

$$F = \left\{ \frac{c(\rho)}{c(\rho) + 4 \cdot f(\rho)} \right\}^{0.5}, \quad (2.30)$$

де  $c = 1 + \{k_1(1 - \rho)\}^{k_2}$  і  $f = k_3(1 - \rho)^{k_4}$ . Функції  $c$  і  $f$  були отримані за кривими відповідних експериментальних даних на різних матеріалах. Величини  $k_1, k_2, k_3, k_4$  дорівнюють, відповідно, 28,55; 1,678; 20,18 і 1,572. Далі, для використання підходу Ешбі до опису процесів гарячого пресування ми помножили рівняння швидкості ущільнення при гарячому ізостатичному пресуванні на фактор локальної напруги  $F$  (2.29).

По-друге, відомо, що при пропусенні електричного струму при пресуванні порошку, як це відбувається при FAST, в зонах міжчастинкових контактів можуть виникати електричні розряди, що викликають утворення плазми. А це, в свою чергу, призводить до очищення і активації поверхні порошоків, що спікають [167]. Очищення поверхні частинок порошку призводить до утворення чистих границь зерен. Так, при спіканні порошоків Al, які мали на поверхні неоднорідний шар  $Al_2O_3$  завтовшки близько 5 нм, цей шар був видалений електричним полем, і порошок був ущільнений до повної щільності [154]. Таким чином, необхідно врахувати в моделі гарячого пресування при прямому пропусенні змінного електричного струму очищення порошоків під час пресування від поверхневих оксидних плівок. Іншими словами, необхідно врахувати, як буде впливати чистота порошку на процес його ущільнення під час пресування. Вплив домішок може бути враховано завдяки використанню домішково-модифікованих: об'ємної дифузії, зернограничної дифузії, поверхневої енергії і зернограничної енергії. Відомо, що поверхнева енергія і зерногранична енергія зменшуються зі збільшенням вмісту домішок [118].

Рівняння для вільної поверхневої і зернограничної енергії розбавлених розчинів представлено таким чином:

$$\Delta\gamma_{нов/зр} = R \cdot T \cdot \Gamma_b^0 \left[ 1 - \frac{\Gamma_b}{\Gamma_b^0} \right], \quad (2.31)$$

де:

$$\frac{\Gamma_b}{\Gamma_b^0} = \beta_b \cdot X_c, \quad (2.32)$$

$$\Gamma_b^0 = \frac{1}{N_a \cdot a_{роз}^2}, \quad (2.33)$$

де  $\Gamma_b^0$  – кількість розчину в моль/м<sup>3</sup>,  $N_a$  – число Авогадро,  $\beta_b$  – коефіцієнт збагачення і  $X_c$  – концентрація в мольних частках сегрегованих частин. Зміни в поверхневій енергії і зернограничній енергії дорівнюють:

$$\gamma_{нов}^{прям} = \gamma_{нов} - \Delta\gamma_{нов}, \quad (2.34)$$

$$\gamma_{зр}^{прям} = \gamma_{зр} - \Delta\gamma_{зр}. \quad (2.35)$$

Об'ємна дифузія в матеріалі з сегрегованими домішками:

$$D_v^* = D_v \cdot (1 + b_v \cdot X_c), \quad (2.36)$$

де  $b_v$  – коефіцієнт сегрегації. Фактор сегрегації може бути як позитивним, так і негативним залежно від матеріалу.

Зерногранична дифузія змінюється як:

$$D_b^* = D_b \left[ 1 + \left\{ b_v - \frac{2\Delta}{m_i} \times \left( \frac{a_{розч}}{a_{розч}} \right)^2 \beta_b \right\} X_c \right], \quad (2.37)$$

де  $m_i$  – число ефективних шарів атомів домішки,  $a_{розч}$  – розмір розчиненого атома,  $a_{розч}$  – розмір атома розчинника,  $\Delta$  – ширина границі зерна.

Число шарів домішки на границі зерна дорівнює:

$$m_i = \frac{\Delta}{a_{розч}}. \quad (2.38)$$

Вищенаведені рівняння використовуються тільки для розбавлених систем. Для дуже забруднених систем диференційований підхід заснований на таких міркуваннях. Оскільки дифузія залежить від зміни активаційної енергії, такі рівняння були використані для оцінки зміни

активаційної енергії і передекспоненційного множника. Зміни активаційної енергії для граничної дифузії в залежності від вмісту домішок представляються як:

$$Q_b^{dom} = Q_b + N_a \alpha'_{дом,1} a_{розч}^2 + N_a \alpha'_{дом,2} a_{розч}^2 + \dots \quad (2.39)$$

в залежності від домішкової сегрегації на границі зерна [78].

Решіточна активаційна енергія змінюється в залежності від вмісту домішок в тілі або на поверхні як:

$$Q_v^{dom} = \frac{3}{2} \cdot Q_b^{dom} \quad (2.40)$$

або

$$Q_v^{dom} = Q_v + \Delta E, \quad (2.41)$$

де  $\Delta E$  – активаційна енергія, пов'язана зі зменшенням міграції дефектів, завдяки гальмуванню дефектів домішковими атомами.

Передекспоненціальний множник для дифузії в системі зі слідами домішок і в системі, забрудненій домішками, модифікується таким чином:

$$D_0^{dom} = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-\delta \cdot S}{R}\right) \exp\left(\frac{-C}{R \cdot T}\right) \quad (2.42)$$

і

$$\delta S = \frac{\lambda \cdot \delta Q}{T_m} \left\{ \frac{T_m}{G_0} \times \frac{\partial G}{\partial T} \right\}, \quad (2.43)$$

де  $\lambda$  – стала, яка дорівнює 0,55 для гранецентрованих кубічних і для об'ємноцентрованих кубічних матеріалів,  $G$  – модуль зсуву,  $T_m$  – температура плавлення,  $\delta Q$  – різниця в активаційній енергії, завдяки присутності домішок і  $C \sim 10 \div 50$  кДж/моль.

Слід враховувати, що руйнування оксидних плівок і, таким чином, очищення частинок порошку відбувається дуже швидко на першій стадії пресування. У моделі при  $\rho_0 < \rho < 0,9$  відбувається перехід від дифузії в системі, забрудненій домішками, до системи з відсутністю домішок.

Крім ефекту очищення порошку під час проведення процесів FAST при моделюванні необхідно також враховувати зміну температури, яка відбувається завдяки впливу електричного струму. Прикладене електричне поле призводить до утворення градієнта температур навколо пор,

що сприятливо впливає на ущільнення великих пор. На проміжних стадіях спікання в області пор різного розміру утворюється градієнт заряду. Електроопір збільшується в міру збільшення концентрації еквіполярних ліній. Щільність електричного струму вище в районі великих пор. Це створює градієнт температури, тобто температура вище біля великих пор. А. І. Райченко отримав рівняння для розрахунку градієнта температур  $T$  навколо пори радіусом  $r$  [78]:

$$\Delta T \approx \frac{1}{r} \cdot \sqrt{\frac{\Theta_0 \cdot T_0 \cdot E_0^2 \cdot \Delta \tau}{2C_m \cdot n}}, \quad (2.44)$$

де  $\theta_0$  – електропровідність,  $C_m$  – теплосмність,  $T_0$  – початкова температура,  $E_0$  – напруженість електричного поля,  $\Delta \tau$  – час дії електричного поля,  $n$  – число електричних імпульсів.

Таким чином, був складений алгоритм процесу моделювання гарячого пресування при прямому пропусненні змінного електричного струму, основою якого є модель Ешбі для гарячого ізостатичного пресування. На рис. 2.13 представлена блок-схема програми для розрахунку відносної щільності пресованих матеріалів в залежності від прикладеної напруги, температури і часу.

Ріст зерен з ущільненням для зразків з розмірами частинок порошку 0,6 і 7 мкм носить монотонний характер, для зразків нанопорошків розміром 0,056 мкм спостерігається порівняння розрахункових з експериментальними значеннями щільності, яке показало, що в зазначеному діапазоні тисків і температур для порошків  $Al_2O_3$  0,6 мкм спостерігається достатній збіг експериментальних даних з даними, отриманими шляхом моделювання (рис. 2.13, 2.14) [107]. Однак при гарячому пресуванні прямим пропусканням змінного електричного струму порошків  $Al_2O_3$  з діаметром частинок порошку, що дорівнює 7 мкм, спостерігається найгірша відповідність експериментальних і модельних результатів (рис. 2.14). Модель не «забезпечує» достатньої щільності при даних режимах пресування. Мабуть, в даному випадку необхідно врахувати наступні міркування. Як показано нами і іншими авторами, домінуючим механізмом при гарячому пресуванні і гарячому ізостатичному пресуванні порошків оксиду алюмінію є зерногранична дифузія [111, 167, 109].

Зерногранична дифузія виражається через передекспоненціальний множник, який є добутком зернограничного дифузійного коефіцієнта, товщини границі зерна ( $\delta B_{00}$ ) і енергії активації ( $Q_b$ ).

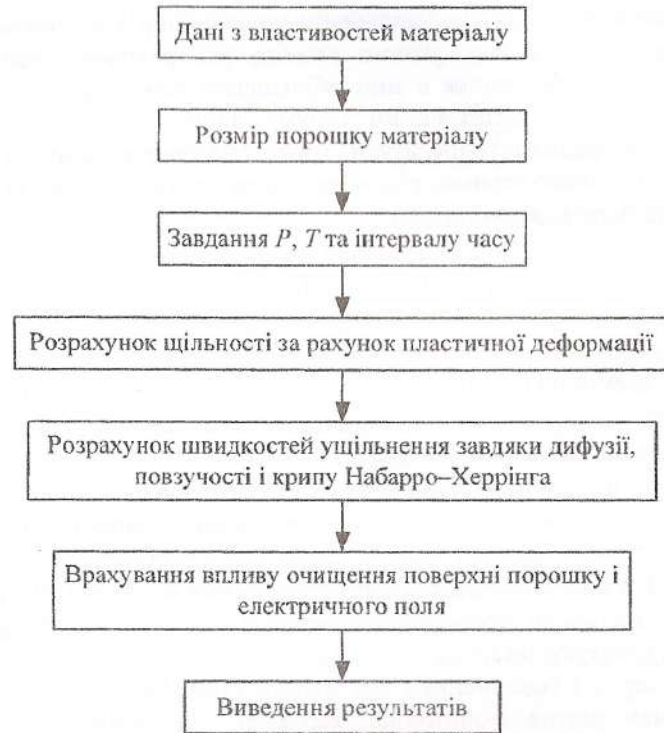


Рис. 2.13. Блок-схема програми розрахунку карт горячого пресування при прямому пропусненні змінного електричного струму

Фрост і Ешбі [98] повідомили про величину  $8,6 \times 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$  для  $\delta V_{об}$  і  $419 \text{ кДж/моль}$  для  $Q_b$ . Пізніше Uematsu і ін. опублікували дані, рівні, відповідно,  $3,3 \times 10^{-11} \text{ м}^3/\text{с}$  і  $390 \text{ кДж/моль}$  для двох матеріалів оксиду алюмінію при характерних температурах горячого ізостатичного пресування.

Різницю цих даних у різних авторів можна, на наш погляд, пояснити відмінністю механізмів спікання при горячому ізостатичному пресуванні від звичайного процесу горячого пресування і спікання. Слід зазначити, що при горячому ізостатичному пресуванні на процеси зернограничної дифузії тисне газ і однорідність прикладеного тиску у всіх напрямках відповідає закону Паскаля [26].

Ще більші відмінності (приблизно на три порядки) в значеннях зернограничних дифузійних констант були представлені Kim та ін. [141].

Наведені вище відмінності у даних про зернограничну дифузію пов'язані, перш за все, з неточністю методів, використовуваних для визначення цих властивостей. Природно, такі відмінності у даних про властивості матеріалів справляють істотний вплив на точність моделю-

вання процесів горячого пресування при прямому пропусненні змінного електричного струму крізь порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

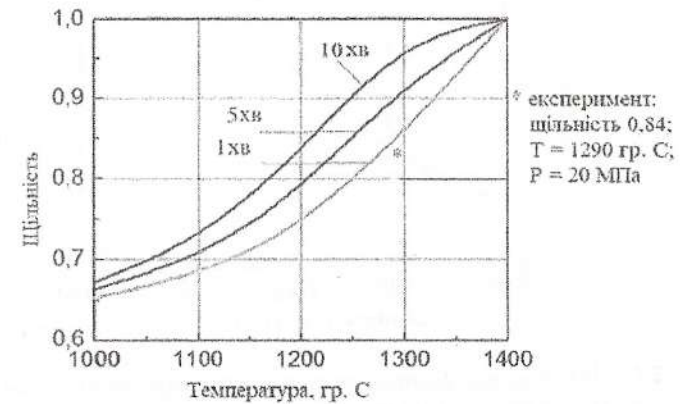


Рис. 2.14. Залежність відносної щільності пресованого порошку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (діаметр 0,6 мкм) від температури горячого пресування при тиску 20 МПа

Другим можливим поясненням розбіжності розрахункових і експериментальних значень відносної щільності є те, що FAST процес може досить сильно змінити відомі кінетичні механізми, що призведе до зміни відповідних коефіцієнтів дифузії, енергій активації і характерних рівнянь, що описують зазначені процеси.

Наведені карти горячого пресування при прямому пропусненні змінного електричного струму порошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дозволяють знайти тиск і температуру процесу горячого пресування для одержання відносної щільності  $\rho = 1,0$  за різні часи. Карти горячого пресування показують значення тиску і температури, які необхідні для порошку з розміром частинок 0,6 і 7 мкм, щоб отримати з них заготовки з відотною щільністю 0,9; 0,96 і 1,0. Добре помітна тенденція зміни параметрів горячого пресування ( $P$  і  $T$ ) в залежності від часу процесу (1 хв., 5 хв. і 10 хв.).

Порівняння рис. 2.15 і 2.16 показало характер зміни карт горячого пресування в залежності від розміру частинок порошку. Видно, що для отримання певної величини відносної щільності за однаковий час процесів необхідно збільшити тиск і температуру горячого пресування при використанні більш крупнозернистих порошків. Розвиток останнім часом технологій підготовки нанокристалічних матеріалів (матеріалів з розмірами зерен  $1 \pm 100 \text{ нм}$ ) відкрив нові можливості в отриманні матеріалів з радикально поліпшеними механічними та іншими властивостями.

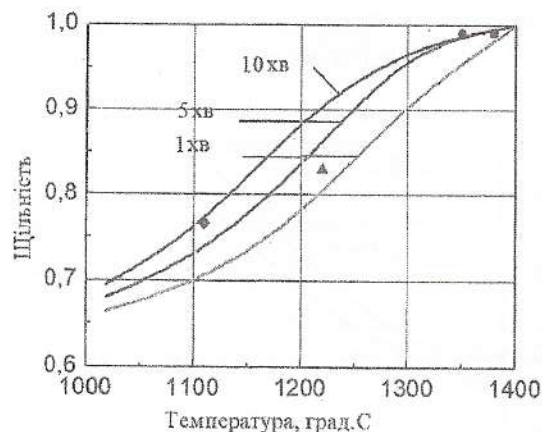


Рис. 2.15. Залежність відносної щільності пресованого порошку  $Al_2O_3$  (діаметр 0,6 мкм) від температури гарячого пресування при тиску  $P = 45$  МПа.

- Експериментальні значення – гаряче пресування:
- ◆ –  $P = 45$  МПа,  $T = 1110$  °С, час пресування – 5 хв., щільність 0,766;
  - ▲ –  $P = 45$  МПа,  $T = 1220$  °С, час пресування – 5 хв., щільність 0,83;
  - –  $P = 45$  МПа,  $T = 1350$  °С, час пресування – 5 хв., щільність 0,999;
  - –  $P = 45$  МПа,  $T = 1380$  °С, час пресування – 5 хв., щільність 0,999

Існує великий арсенал методів отримання наноструктурних частинок. Способи синтезу наночастинок також різноманітні. При цьому використовуються наночастинки з широким набором таких параметрів, як розмір, розподіл за розмірами, морфологія, композиції, дефекти, чистота та ін. Ці частинки зазвичай компактують для отримання щільних матеріалів. Принциповим моментом для отримання матеріалу з поліпшеними характеристиками є необхідність збереження в матеріалі зерен в нанорозмірній області з мінімумом дефектів. Таким чином, питання створення моделі для опису процесів компактування нанопорошків методом гарячого пресування при прямому пропусканні змінного електричного струму з метою оптимізації параметрів консолідації заслуговує на увагу.

Перш за все, необхідно відзначити характерні особливості поведінки нанопорошків при пресуванні.

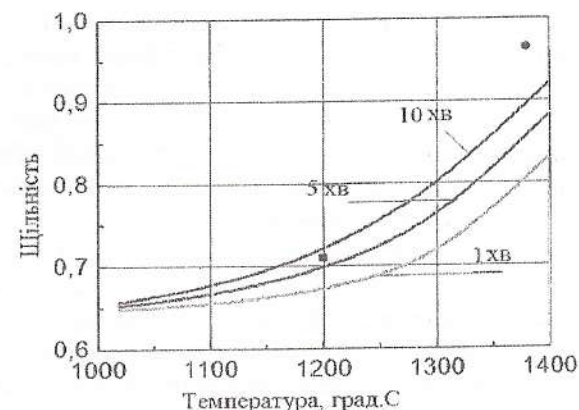


Рис. 2.16. Залежність відносної щільності пресованого порошку  $Al_2O_3$  (діаметр 7 мкм) від температури гарячого пресування при тиску  $P = 45$  МПа.

Експериментальні значення – гаряче пресування:

- –  $P = 45$  МПа,  $T = 1200$  °С, час пресування – 5 хв., щільність 0,71;
- –  $P = 45$  МПа,  $T = 1380$  °С, час пресування – 5 хв., щільність 0,965

1. Істотна зміна відомих або поява нових механізмів ущільнення. Процеси, пов'язані з дифузією, в наноструктурних системах протікають зі значно більшими швидкостями порівняно зі звичайними системами. Це пов'язано, перш за все, з винятковою роллю границь зерен в дифузійних процесах. Ефективний коефіцієнт дифузії в полікристалі із середнім розміром зерна  $L$  дорівнює:

$$D_{\text{ef}} = D_{\text{об}} + \left(\frac{h}{L}\right) \cdot D_z, \quad (2.45)$$

де  $D_{\text{об}}$  і  $D_z$  – відповідно коефіцієнти об'ємної і зернограничної дифузії,  $h$  – товщина границі. За цією формулою ефективний коефіцієнт дифузії монотонно збільшується при зменшенні середнього розміру зерна [83].

2. Об'єднання нанопорошків у кластери. Для нанодисперсних систем характерне додавання до гравітаційних сил сил вандерваальсівської взаємодії, які при розмірах частинок, менших ніж 100 нм, істотно вище гравітаційних. Статистичний аналіз неупорядкованих систем частинок виконаний в роботах А.Н. Ніколаска [61, 62]. Залежно від значення координаційного числа формуються різні структури: ланцюгова, волоконна. Далі, можливе об'єднання кластерів у гіперкластери з утворенням

фрактальних структур. Природно, така тенденція до об'єднання в агломерати сильно впливає на взаємодію між частинками, кластерами, частинками і кластерами і, відповідно, на кінетику ущільнення. Ущільнення агломератів порошків моделюється двома системами ущільнення одночасно. За рівнянням швидкості ущільнення для двох різних областей отримуємо щільності, які потім складаємо, використовуючи рівняння, засноване на вкладі об'ємів кожної області.

3. Низька щільність дислокацій і низька стабільність дислокацій внаслідок малого розміру зерен нанопорошків. Оскільки наночастинки можуть бути вільні від дислокацій та джерел дислокацій, то необхідна для деформації напруга може бути вище порогової. Відмінна дислокаційна структура може також змінити механізм крипа. Показано, що швидкість крипа в наноматеріалах вище, ніж в звичайних матеріалах [151]. Гранична напруга зменшує ефективну напругу під час крипа і змінює швидкість ущільнення при пресуванні нанокристалічних тіл, що досягається повзучістю і крипом Набарро–Херінга. Зміни ефективної напруги дорівнюють для першої стадії ущільнення [136]:

$$\Delta P = \frac{1}{3} \cdot K \cdot G \cdot \sqrt{\frac{b}{d}} \cdot \exp\left[\frac{0,1 \cdot Q}{R \cdot T}\right] \cdot \left\{ \frac{\rho^2 \cdot (\rho - \rho_0)}{1 - \rho_0} \right\} \quad (2.46)$$

і для другої:

$$\Delta P = \frac{1}{3} \cdot K \cdot G \cdot \sqrt{\frac{b}{g}} \cdot \exp\left[\frac{0,1 \cdot Q}{R \cdot T}\right], \quad (2.47)$$

де  $G$  – модуль зсуву,  $K$  – константа,  $b$  – вектор Бюргерса,  $g$  – розмір зерна.

З огляду на наведене вище, блок-схема програми для розрахунку відносної щільності пресованих нанопорошків в залежності від прикладеної напруги, температури і часу може бути представлена таким чином (рис. 2.17):

На рис. 2.18 представлені результати моделювання гарячого пресування при прямому пропусненні електричного струму без урахування характерних особливостей нанопорошків. Видно досить велику різницю в модельних і експериментальних результатах. Після проведеної модифікації програми з урахуванням наведених вище особливостей пресування нанопорошків карти гарячого пресування показують гарний збіг розрахункових і експериментальних даних (рис. 2.19).



Рис. 2.17. Блок-схема програми розрахунку карт гарячого пресування нанопорошків при прямому пропусненні змінного електричного струму

Для багатьох областей техніки в даний час широко використовується щільна корундова кераміка з високою міцністю, твердістю, зносостійкістю, вогнестійкістю, теплопровідністю і хімічною стійкістю. Дослідження властивостей корундових виробів показало, що найбільш прийнятними для більшості галузей застосування є практично безпористі вироби з мілкокристалічною і рівномірною структурою. Як показано вище, нами шляхом моделювання процесів гарячого пресування визначені оптимальні умови (температура і тиск) отримання щільних зразків кераміки на основі оксиду алюмінію. Однак, як відомо, в процесі проведення гарячого пресування відбувається зростання зерен матеріалу. Як щільність матеріалу, так і розмір зерен зростає з часом проведення пресування.

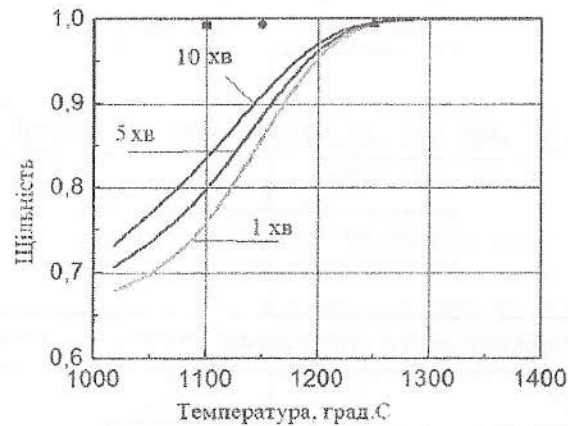


Рис. 2.18. Залежність відносної щільності пресованого нанопорошку  $Al_2O_3$  (діаметр 0,06 мкм) від температури гарячого пресування при тиску  $P = 45$  МПа (без урахування особливих властивостей нанопорошків).

Експериментальні значення – гаряче пресування:

- –  $P = 45$  МПа,  $T = 1100$  °С, час пресування – 2 хв., щільність 0,993;
- –  $P = 45$  МПа,  $T = 1150$  °С, час пресування – 2 хв., щільність 0,994;
- ▲ –  $P = 45$  МПа,  $T = 1250$  °С, час пресування – 2 хв., щільність 0,995

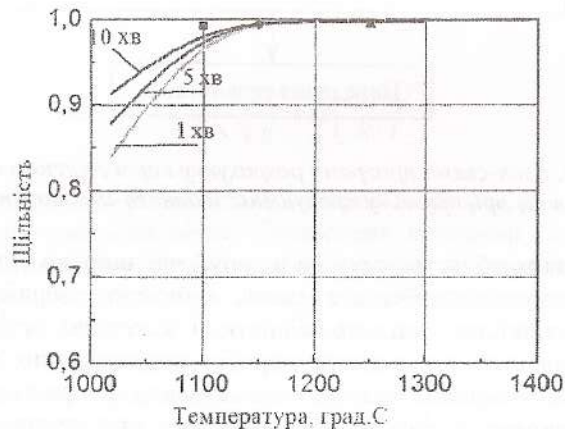


Рис. 2.19. Залежність відносної щільності пресованого нанопорошку  $Al_2O_3$  (діаметр 0,06 мкм) від температури гарячого пресування при тиску  $P = 45$  МПа (з урахуванням особливих властивостей нанопорошків).

Експериментальні значення – гаряче пресування:

- –  $P = 45$  МПа,  $T = 1100$  °С, час пресування – 2 хв., щільність 0,993;
- –  $P = 45$  МПа,  $T = 1150$  °С, час пресування – 2 хв., щільність 0,994;
- ▲ –  $P = 45$  МПа,  $T = 1250$  °С, час пресування – 2 хв., щільність 0,995

Зростання зерен, таким чином, важливий процес, що вимагає проведення досліджень.

Загальноприйнято, що чим вище тиск пресування, чим нижче температура пресування і менший час витримки, тим краще відбувається ущільнення і остаточний розмір зерна буде менший. Однак, незважаючи на те, що пресування порошків при прямому пропусненні змінного електричного струму проводили при більш низьких температурах і меншому часу витримки, ніж при традиційному гарячому пресуванні, і в цих умовах спостерігається інтенсивне зростання зерен.

Для виготовлення керамічних зразків використовувалися порошки оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  дисперсністю 7 мкм, 0,6 мкм і 0,056 мкм. Мікрофотографії порошків представлені на рис. 2.20.

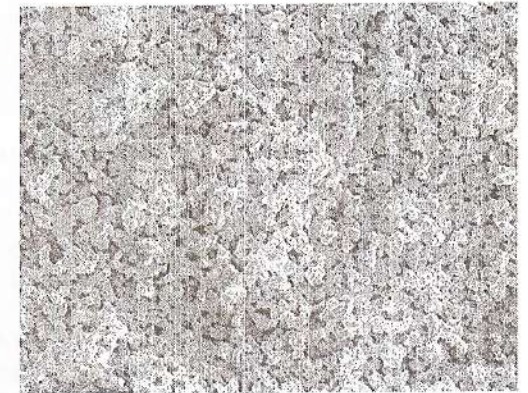


Рис. 2.20. Вихідні порошки  $Al_2O_3$

З підготовлених порошків попередньо таблетувалися заготовки діаметром 20 мм і вагою 4 г. Для гарячого пресування в якості прес-форми використовувався графіт МПГ-7 з максимальним тиском 50 МПа при температурах понад 1200 °С. При даному тиску визначалася температура початку і кінця усадки, яка визначалася датчиком переміщення і акустичною емісією.

У табл. 2.3 наведені умови проведення гарячого пресування порошків  $Al_2O_3$  при прямому пропусненні змінного електричного струму, а також розміри частинок вихідних порошків, значення досягнутої щільності і розміри зерен після проведення пресування. Як видно з табл. 2.3, нанозерно збільшується в 4÷5 разів, субмікронне зерно в 1÷2 рази, велике зерно в 1,15 рази. Очевидно, щоб обмежити швидке зростання нанозерен, необхідно застосувати високі швидкості нагріву і, отже, необхідно контролювати швидкість гарячого пресування в залежності від температури і тиску.

Таблиця 2.3

Розміри зерен пресованих зразків  $Al_2O_3$   
з різними вихідними порошками

№	Вихідний порошок, мкм	$T_{max}$ , °C	$P$ , МПа	$t$ , хв	$T$ початку усадки, °C	$T$ кінця усадки, °C	$\rho/\rho_{теор}$	Розмір зерна, мкм
1	6÷7	1380	45	2	1100	—	0,965	8÷10
2	6÷7	1200	45	2	1100	—	0,71	7÷8
3	0,6÷0,7	1350	45	2	1000	1280	0,98	1÷2
4	0,6÷0,7	1380	45	2	1000	1280	0,99	1÷2,5
5	0,6÷0,7	1220	45	2	1000	—	0,825	1÷1,5
6	0,6÷0,7	1110	45	2	1000	—	0,76	0,8÷1,2
7	0,056÷0,06	1250	45	2	800	1150	0,995	1÷3
8	0,056÷0,06	1150	45	2	800	—	0,994	0,2÷0,4
9	0,056÷0,06	1130	45	2	800	—	0,993	0,2÷0,3

На рис. 2.21 представлені експериментальні залежності ущільнення від температури при пресуванні під тиском 45 МПа зразків з різним вихідним розміром частинок. Щільність збільшується зі збільшенням температури пресування для всіх зразків. Для всіх температур пресування щільність зразків зростає зі зменшенням розмірів вихідних порошків. При цьому зразки з розмірами порошків менше 0,06 мкм досягли практично теоретичної щільності за 2 хвилини при температурі 1130 °C, в той час як зразки  $Al_2O_3$ , вихідні розміри частинок яких склали, відповідно, 0,6 і 7 мкм, досягли щільності, близької до 100 % при 1400 °C.

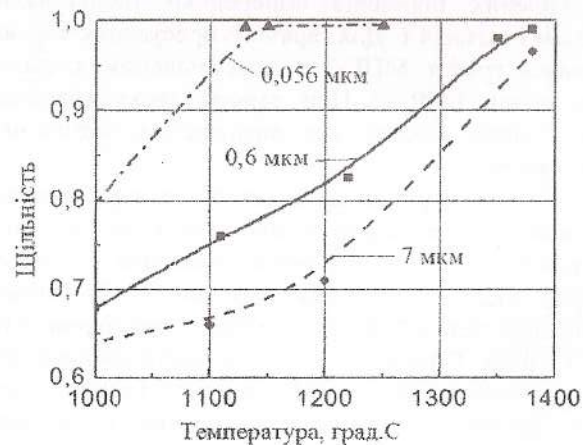
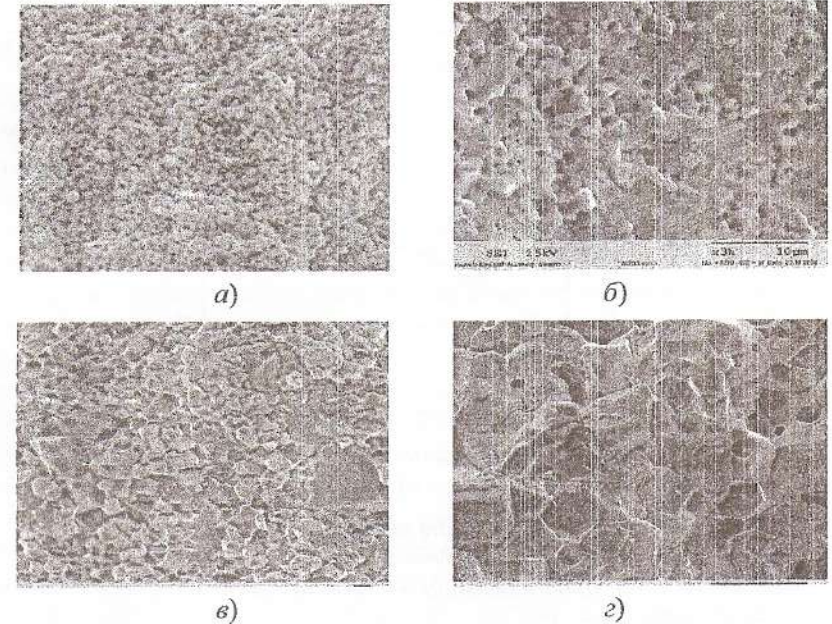
Рис. 2.21. Вплив температури пресування на щільність  $Al_2O_3$  (45 МПа, 2 хв)

Рис. 2.22 показує мікроструктуру зламів трьох зразків з різними вихідними розмірами частинок порошків на різних стадіях ущільнення. У всіх зразках при високих ущільненнях спостерігаються великі зерна. Зрозуміло, що зростання зерен істотно збільшується зі збільшенням відносної щільності.

На рис. 2.23 представлені залежності між розмірами зерен і відносною щільністю для всіх досліджуваних зразків. Для всіх зразків притаманний приріст зерен зі збільшенням щільності.

Рис. 2.22. Мікроструктура зразків  $Al_2O_3$  з різними вихідними розмірами порошків, пресованих під тиском 45 МПа, тривалість 2 хв:

- а) 0,056 мкм при  $T = 1150$  °C,  $\rho/\rho_{теор} = 0,994$ ;
- б) 0,056 мкм при  $T = 1250$  °C,  $\rho/\rho_{теор} = 0,995$ ;
- в) 0,6 мкм при  $T = 1380$  °C,  $\rho/\rho_{теор} = 0,99$ ;
- г) 7 мкм при  $T = 1380$  °C,  $\rho/\rho_{теор} = 0,965$

Однак, в той час як залежність росту зерен з ущільненням для зразків з розмірами порошку 0,6 і 7 мкм носить монотонний характер, для зразків з нанопорошків 0,056 мкм спостерігається порівняння розрахункових з експериментальними значеннями щільності, яке показало, що в зазначеному інтервалі тисків і температур для порошків  $Al_2O_3$  0,6 мкм спостерігається достатній збіг експериментальних даних з даними, отриманими шляхом моделювання [107].



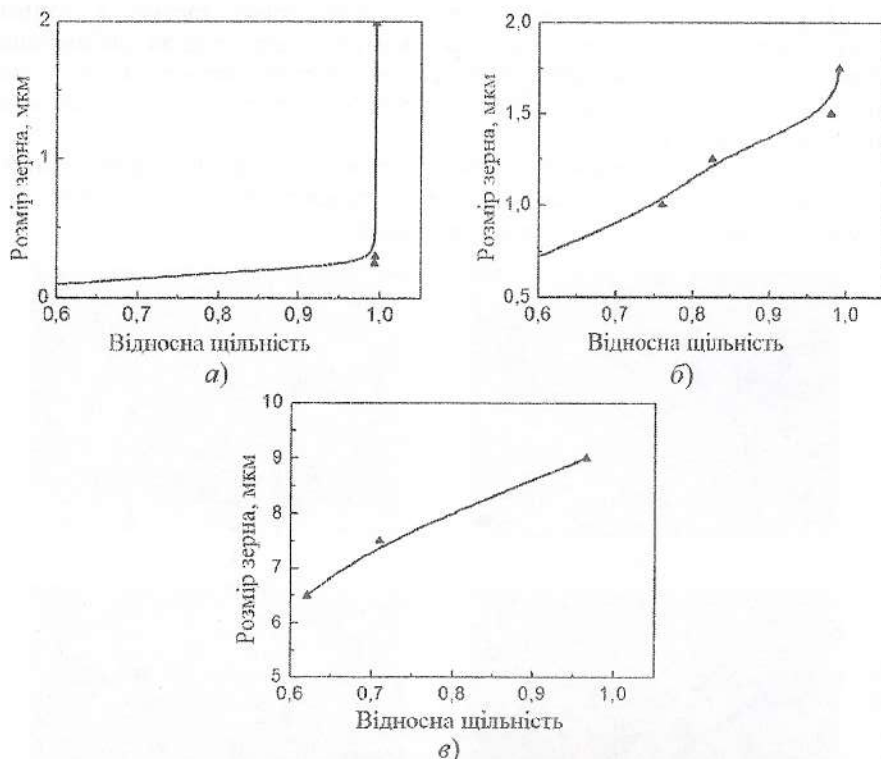


Рис. 2.23. Зміна розмірів зерен  $Al_2O_3$  з ущільненням при гарячому пресуванні зразків з різними розмірами частинок: а) 0,056 мкм; б) 0,6 мкм; в) 7 мкм

Однак при гарячому пресуванні прямим пропусканням змінного електричного струму крізь порошок  $Al_2O_3$  з діаметром частинок, рівним 7 мкм, спостерігається найгірша відповідність експериментальних і модельних результатів. Модель не «забезпечує» достатньої щільності при даних режимах пресування. Мабуть, в даному випадку необхідно врахувати наступні міркування. Як показано нами і іншими авторами, домінуючим механізмом при гарячому пресуванні і гарячому ізостатичному пресуванні порошок оксиду алюмінію є зерногранична дифузія [111, 167, 109].

Різне зростання зерен спостерігається при ущільненнях, близьких до 100% щільності. При цьому усадка при гарячому пресуванні з прямим пропусканням змінного електричного струму крізь нанопорошки спостерігається при температурах на 200 і 300 °C нижче, ніж при пресуванні порошоків, відповідно, 0,6 і 7 мкм.

Мабуть, для того, щоб гаряче пресування при прямому пропусканні змінного електричного струму дозволяло отримувати зразки з щільністю, близькою до теоретичної і мінімальними розмірами зерен, необхідно використовувати пресування з контрольованою швидкістю.

## 2.5. Отримання тонкодисперсних структур з монокарбиду вольфраму

Карбід вольфраму як основа широко використовуваних твердих сплавів привертає особливу увагу дослідників. Розрекламована на початку 1990-х років технологія отримання нанопорошків WC/Co шляхом низькотемпературного відновлення і карбідізації в підвищеному шарі суміші метавольфрамату амонію і хлориду кобальту з наступним сушінням і розпиленням (сприяє хорошему перемішуванню наноконпонентів) не набула поширення в промисловості. Обумовлено це головним чином тим, що поки не вдалося забезпечити збереження наноструктури при подальшому спіканні. Проте, з урахуванням загальної тенденції виготовлення високотвердих ультрадрібнозернистих сплавів, що відрізняються міцністю і низьким зносом, проводять широкомасштабні пошуки оптимальних методів отримання нанопорошків WC і WC/Co. У деяких роботах зарубіжних авторів з дослідження карбиду вольфраму було помічено, що добавки карбиду танталу і карбиду ванадію, а також твердого розчину VC-TaC перешкоджає росту зерен при спіканні [62, 171, 96]. У роботах [171, 96] описаний процес з використанням механохімічного і плазмохімічного методів синтезу. Мікро- та нанопорошки більш складного складу – WC-35% TiC-Co і Ti(C,N)-WC-Ni отримані шляхом карботермічного відновлення і спільного розмелювання. Слід мати на увазі, що не всім авторам цитованих вище робіт [139] вдалося отримати нанопорошки з розміром частинок менше 100 нм; атестація порошоків за домішками і розподілом фракцій у багатьох випадках була також досить неповною. Більшість з великих фірм («HCStarck» (Німеччина), «Wolfram VHG» (Австрія), «Dow Chemical Company» (США) та ін.), що спеціалізуються на виробництві твердосплавних порошоків WC, в своїх проектах зазвичай вказують розміри частинок менше  $0,2 \pm 0,3$  мкм [98].

Американська фірма «Inframat Corporation» (IMC) пропонує нанопорошки WC і WC-(5±15%)Co з величинами карбідних зерен  $40 \div 70$  нм, які потім агломеруються в частинки з середнім розміром  $0,2 \div 0,4$  мкм [118]. Процес агломерації проводять з метою підготовки шихти до пресування.

Однак, незважаючи на велику кількість згаданих публікацій з синтезу нанокристалічних тугоплавких сполук (понад 60 робіт), порівнювати ефективність різних методів в більшості випадків важко, оскільки багато важливих деталей для такого порівняння (вміст домішок, розподіл наночастинок за розмірами, поведінка ультрадисперсних порошків при пресуванні і спіканні, властивості консолідованих компактів та ін.) залишаються поки поза увагою дослідників.

При вивченні процесу руйнування наноструктурних матеріалів на основі тугоплавких сполук фрактографічним методом встановлено інтеркристалітний характер поширення тріщин. Встановлено, що руйнування в основному відбувається по границях зерен. Автор [99] інтеркристалітний характер руйнування пояснює тим, що зі зменшенням розміру зерна така важлива характеристика тендітних матеріалів, як в'язкість руйнування (тріщиностійкість), практично не змінюється для однофазних об'єктів.

Інформація про високотемпературну міцність наноструктурних тугоплавких сполук нечисленна. Твердість – найдетальніше досліджена характеристика наноматеріалів на основі тугоплавких сполук, що можна пояснити доступністю апаратури для вимірювання та відносною легкістю приготування зразків. Значення твердості важливі при створенні інструментальних матеріалів. Відомості про твердість нанокристалічних тугоплавких сполук наведені в ряді оглядів [86]. Ці результати, а також нові дані деяких робіт показали, що лише для ретельно приготованих і добре атестованих нанокристалічних зразків нітриду титану і карбіду вольфраму [123, 99, 86] значення твердості перевищують такі для звичайних крупнокристалічних аналогів в 1,5÷2 рази і становлять ~30 і ~40 ГПа відповідно. Перспективи досліджень і розробок наноматеріалів на основі тугоплавких сполук пов'язані як з вивченням природи розмірних ефектів і стабільності наноструктур [53], так і з виявленням нових (порівняно з традиційними інструментальними і триботехнічними додатками) галузей застосування. Так, в роботі [176] відзначена можливість використання плівок на основі карбідів молібдену і вольфраму для електрокаталізу. Велика кількість поверхонь поділу, присутність в структурі нерівноважних фаз і приграничних сегрегацій, наявність мікро- і макронапружень, можлива пористість сприяє відхиленню наноматеріалів від рівноваги і появи надлишкової вільної енергії.

Однак питання про те, яка оптимальна вихідна структура повинна бути у наноматеріалів (виходячи з умов їх експлуатації та економічних міркувань), поки не піддається аналітичному прогнозуванню і вирішується в рамках емпіричних підходів.

## 2.6. Закономірності електроконсолідації електропровідних порошків при гарячому пресуванні

Матеріали на основі карбіду вольфраму найбільш часто використовуються як зносостійкі для волочильного і ріжучого інструменту. До складу цих матеріалів входить кобальтова зв'язка, яка пов'язує зерна WC і дозволяє ущільнити матеріал при порівняно низьких температурах. Однак кобальтова зв'язка знижує твердість матеріалу – параметр, який в значній мірі визначає зносостійкість матеріалів. Ріжучі пластини з чистого WC мають у 8÷10 більш високу зносостійкість в порівнянні з пластинами з WC - Co при різанні сталі X12M [112, 67]. Вироби з чистих порошків WC найбільш часто отримують методами гарячого пресування і гарячого ізостатичного пресування [99]. При цьому температура пресування на 200÷500 °C вище температури спікання суміші порошків з WC - Co, і в результаті отримують матеріали з підвищеною крихкістю. Для підвищення ударної в'язкості використовують суміші WC з вольфрамом, вуглецем, карбідами і нітридами. Найбільш ефективними методами ущільнення матеріалів, що важко спікаються, є методи ущільнення при нагріванні електричним струмом, такі як SPS (Spark Plasma Sintering) і FAST (Field Activated Sintering Technic), розроблені останнім часом [129, 109]. У цих методах застосовують пульсуючий електричний струм при доданому зовнішньому тиску (100 МПа), що дозволяє проводити спікання при різних швидкостях нагрівання. Цикл спікання дуже короткий, зазвичай 1÷5 хв, що забезпечує незначне зростання зерна. При спіканні в момент проходження електричного струму в зонах міжчасткових контактів можуть виникати електричні розряди, що викликають утворення плазми, що призводить до очищення і активізації поверхні спікаючих порошків [134].

Очищення поверхні частинок порошку призводить до утворення чистих границь зерен [129]. Наприклад, при спіканні порошків Al, які мають на поверхні неоднорідний шар Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> товщиною близько 5 нм, цей шар був видалений електричним полем, і порошок був ущільнений до повної щільності [129, 109, 134]. Прикладене електричне поле призводить до утворення градієнта температур навколо пор, що сприятливо впливає на ущільнення великих пор. На проміжних стадіях спікання в області пор різного розміру утворюється градієнт заряду. Електроопір збільшується в міру збільшення концентрації еквіполярних ліній (рис. 2.24). Щільність електричного струму вище поблизу великих пор. Це створює градієнт температури, тобто температура вища поблизу великих пор.

А. І. Райченко отримав рівняння для розрахунку градієнта температур  $\nabla T$  в районі пори [78, 76]:

$$\nabla T \approx \frac{1}{R} \cdot \sqrt{\frac{\rho_0 \cdot T_0 \cdot E_0^2 \cdot \Delta \tau}{2 \cdot C_M \cdot n}}, \quad (2.48)$$

де  $R$  – радіус пори, нм;  $\rho_0$  – електропровідність, Ом·м;  $C_M$  – теплоємність,  $T_0$  – початкова температура, °С;  $E_0$  – напруженість електричного поля;  $\Delta \tau$  – час дії електричного поля;  $n$  – число електричних імпульсів.

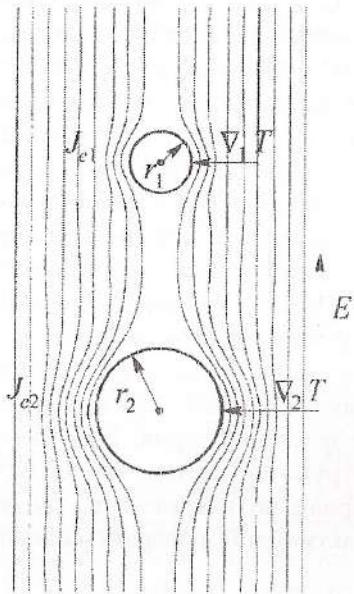


Рис. 2.24. Схема зміни щільності електричного поля в районі великих і малих пор (А. І. Райченко [77])

Градієнт температури навколо пори призводить до утворення градієнта вакансій  $\Delta C_v$ . Більше вакансій утворюється в області великих пор [170]. Потік вакансій  $J$  можна представити у вигляді:

$$J = D_v \cdot \left( \frac{k_m}{T \cdot \nabla T} - \Delta C_v \right), \quad (2.49)$$

де  $D_v$  – коефіцієнт дифузії вакансій,  $k_m$  – коефіцієнт термодифузії.

Відповідно до рівняння (2.49) вакансії дифундують від великих пор в сторону менших, що призводить до скорочення розміру великих пор.

Цей процес протилежний процесу дифузії вакансій в умовах звичайного пічного спікання, коли великі пори ростуть за рахунок малих.

При гарячому пресуванні в умовах нагріву електричним струмом (електроконсолідації) ущільнення здійснюється протягом малого часу витримки, що запобігає зростанню зерна [76, 170]. Наприклад, порошок  $\text{SnO}_2$  був спечений до щільності 93 % при температурі 1163 К за 10 хвилин. У той же час цей порошок при звичайному пічному спіканні був ущільнений при температурі 1273 К протягом 3 годин тільки до щільності 61 % [76]. При електроспіканні нанопорошків TiN повна щільність була досягнута при температурі 1473 °С і розмір зерна був на порядок нижче, ніж при звичайному спіканні при 1673 К [170]. Відсутність зв'язку при електроспіканні дає можливість усунути процес холодного пресування і відгону зв'язку. Цей етап займає до 30 % вартості виробництва виробів методом порошкової металургії [170]. Електроконсолідація дозволяє активувати ущільнення і проводити спікання при більш низьких температурах у порівнянні з гарячим і гарячим ізостатичним пресуванням. За допомогою електроконсолідації були отримані високощільні керамічні та металеві матеріали:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , W [128]. Отримані результати показали високу ефективність застосування електричного струму.

Високощільні матеріали з дрібною мікроструктурою можуть бути отримані при порівняно низьких температурах і короткому часі спікання [109]. Були проведені вимірювання щільності  $\rho$ , твердості HRA, межі міцності при вигині ( $\sigma_{3\%}$ ), розміру зерен  $d_{ср}$  зразків, отриманих при різних  $P$  і  $T$ . Середні значення вимірювань для трьох зразків зведені в табл. 2.4.

Представлені дані таблиці і електронно-мікроскопічного дослідження дозволяють зробити висновок, що в процесі високотемпературного спікання під навантаженням величина зерна WC збільшилася незначно, залишаючись, в основному, менше 1 мкм. При цьому в матеріалах практично відсутня пористість (рис. 2.25).



Рис. 2.25. Структура вихідного порошку WC в растровому мікроскопі

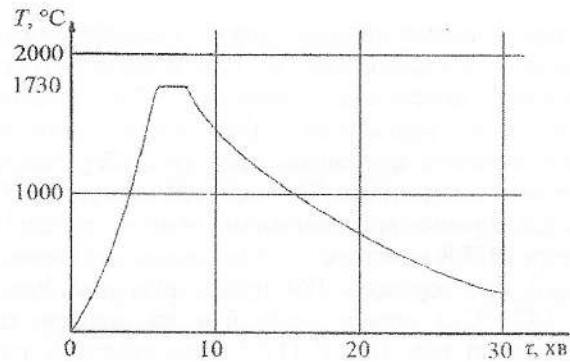


Рис. 2.26. Термограма нагріву зразків WC при гарячому пресуванні

Таблиця 2.4

Деякі фізико-механічні характеристики отриманих зразків

№	$P$ , МПа	$T$ , °C	$\rho$	$HRA$	$\sigma_{325}$ , МПа	$d_{ср}$ , мкм
1	45,0	1700	96,2	93	530	0,350
2	45,0	1730	99,0	95	720	0,420
3	45,0	1800	99,2	95	670	0,750

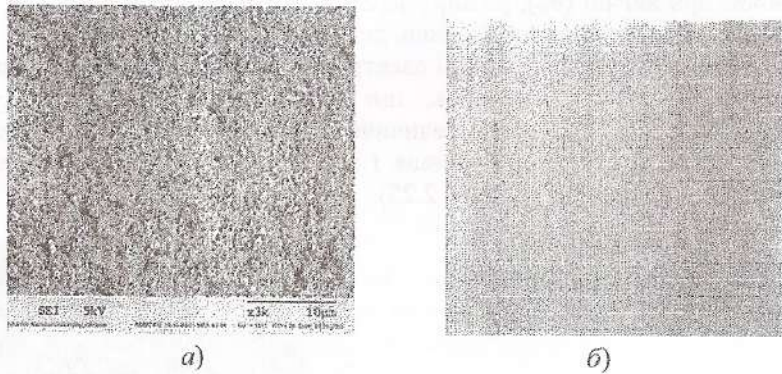


Рис. 2.27. Поверхня зламу гарячепресованого зразка WC (а) і структура (б) при  $T = 1700$  °C і  $P = 45$  МПа

Завдяки цьому отримані високі значення  $\sigma_{32} = 720$  МПа, хоча для WC, отриманого з вихідних порошків зернистістю 2 мкм і 5 мкм гарячим пресуванням при  $T = 2500$  °C,  $t = 10$  хв,  $P = 12$  МПа, в різних літературних джерелах наведені значення  $\sigma_{32}$  значно менші – 350÷520 МПа. Зразки мають

і високе значення в'язкості руйнування  $K_{Ic} = 9,1$  МПа·м<sup>-1/2</sup> при високому значенні  $HRA$ , що має важливе значення для ріжучої інструментальної кераміки. При гарячому пресуванні порошків монокарбиду вольфраму тиск необхідно прикладати після температури 1000 °C, щоб встигло вийти повітря з тіла пресування, інакше можуть утворитися пори (рис. 2.28). Швидкий нагрів у деяких випадках через нерівномірне ущільнення в деяких частинах зразка може призвести до утворення великих ізольованих пор. З цією метою необхідно нагрівання в процесі гарячого пресування вести з контрольованою швидкістю, спочатку зі швидкістю 50 °C/хв до 300 °C, потім 250 °C/хв до 900 °C, далі робити ізотермічну витримку при 900 °C протягом 2÷3 хв і піднімати температуру зі швидкістю 500 °C/хв до 1700 °C. В цьому випадку залишковий газ CO встигає вийти зі зразка, і надалі виходить практично безпориста структура.

Особливо ймовірність пороутворення велика у випадках, коли температура піднімається зі швидкістю 500 °C/хв. Збільшення в'язкості руйнування отриманих матеріалів з нанопорошків WC у порівнянні з відомими [112] обумовлено, в першу чергу, високодисперсними зернами і міцними кордонами між ними, що обумовлено малим часом спікання і утворенням контактних шийок між сусідніми зернами. Проведений рентгенофазовий аналіз показав, що крім WC фази містяться сполуки  $W_2C$ ,  $W_6C_2$ .

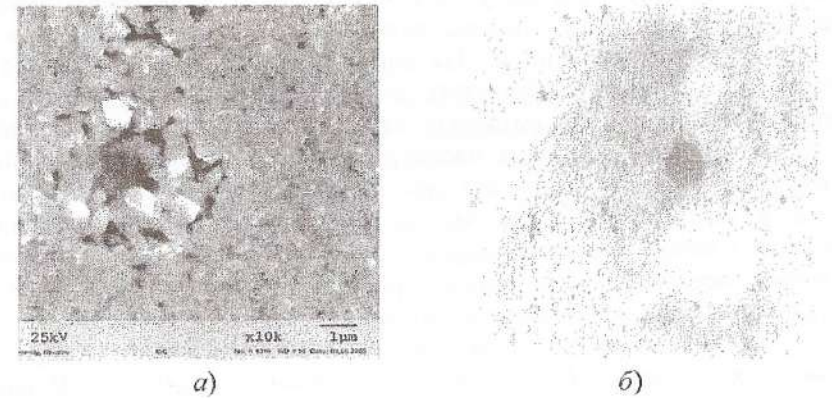


Рис. 2.28. Злам структури (а) і структура (б) зразка монокарбиду вольфраму, отриманого при температурі 1600 °C і тиску 45 МПа

Таким чином, проведені дослідження показують, що метод гарячого пресування нанопорошків при нагріванні прямим пропусканням струму прискорює потік вакансій на поверхні пор, а швидке зменшення пористості на границях зерен збільшує мобільність границь і ущільнення за рахунок укладання зерен в результаті їх ковзання на границях.

## 2.7. Механізми ущільнення монокарбиду вольфраму

Електроконсолідація має спільні риси зі звичайним і активованим спіканням, гарячим пресуванням, а на рівні елементарного об'єму – з мікроелектрозварюванням. Однак цей метод має деякі особливості, які відрізняють його від інших способів консолідації порошків.

Дія електричного струму на порошки та інші дисперсні матеріали породжує ряд цікавих явищ з наукової точки зору. Дослідження впливу електричного струму на спечені металеві порошки досить добре вивчено автором [53]. Деякі особливості процесів спікання порошків тугоплавких сполук розглянуті в роботі [159]. Авторами [132, 129] вивчені закономірності спікання різних неметалічних, в тому числі нанопорошків тугоплавких сполук.

Закономірності механізму спікання нанопорошків монокарбиду вольфраму мало досліджені. Раніше проведені дослідження показали, що можна отримати матеріал з високими фізико-механічними властивостями [67]. Встановлено, що на контактних ділянках між сусідніми частинками під впливом струму відбувається інтенсивний масоперенос. Як результат в порошкових пресовках йде процес швидкого спікання.

Залежно від параметрів процесу (тиску, сили струму, напруги, швидкості нагріву, часу нагрівання) хід спікання може відбуватися по-різному. У зв'язку з цим можуть в широких межах змінюватися структура і властивості матеріалу. При звичайному спіканні головна рушійна сила усадки – поверхневий натяг. На відміну від звичайного спікання при електроконсолідації в результаті неоднорідного температурного поля виникає неоднорідність розподілу вакансій, що викликає масоперенос; крім того, певний внесок в масоперенос робить термодифузія. Внески поверхневого натягу і сил, що викликані електрично, в масоперенос і, отже, в зміну розмірів пор залежать від величини пор. Для дифузії вакансій і масопереносу, де первинною причиною є поверхневий натяг, картина зворотна. Звідси можна зробити висновок, що при електроспіканні зменшення великих пор йде прискореними темпами.

Важливо відзначити також, що великі пори не ростуть за рахунок маленьких, як правило, це буває при звичайному спіканні. В даному випадку йде скорочення розмірів, і кількість малих пор зменшується. Загальне ж число пор при електроспіканні убуває в меншій мірі, ніж при звичайному спіканні. Кількісні закономірності зміни розміру сферичної пори при пропущенні через електропровідне середовище струму, коли відсутній зовнішній тиск, наведені в роботах [146, 128]. Температура порошку підвищена поблизу поверхні пори, тому градієнт температури при нагріванні сприяє потоку вакансій в пори, тобто росту пор. У той же час підвищена концентрація вакансій поблизу поверхні пори призводить до

виникнення потоку вакансій від цієї поверхні, тобто до скорочення пори. Можна припустити, що пори в подальшому далеко від поверхні порошку анігілює. Це, мабуть, пов'язано з тим, що рівноважна концентрація вакансій не встигає встановитися, що відповідає високій температурі, тоді як на поверхні пори така концентрація встановлюється практично миттєво. У вакуумній камері монокарбід вольфраму був спечений до щільності 99 %. В якості вихідного порошку застосовувався нанодисперсний порошок, отриманий плазмохімічним способом. Процес спікання супроводжується рядом явищ, які визначаються за допомогою різних приладів та інструментів. Спостереження за цими явищами і за їх зміною при зміні технологічних параметрів дозволяє управляти процесом спікання у потрібному напрямку з метою отримання матеріалів з заданим рівнем властивостей, що забезпечує отримання виробів заданих форм і розмірів.

Тугоплавкі надтверді речовини, зокрема і карбід вольфраму, – речовини тверді і крихкі. При спіканні заготовок усадка в залежності від вихідної щільності заготовок може досягати 60 %. Усадка заготовок супроводжується зменшенням кількості дефектів кристалічної структури, шорсткості поверхні частинок, пористості, а також зростанням зерен і гомогенізацією сплавів. Безпосередньо до процесу спікання відносяться тільки два явища: зростання площі контакту між частинками і зближення центрів частинок – усадка, інші перераховані явища є супутними. Як відомо, спікання наближає систему, що складається з окремих частинок, до термодинамічної рівноваги, тобто є процесом, в ході якого надлишкова енергія системи зменшується. При однорідному пресуванні можна ураховувати тільки надлишкову енергію вільної поверхні границь і дефектів кристалічної решітки. Ця енергія є головною рушійною силою спікання. Величину цієї рушійної сили можна оцінити, враховуючи розміри частинок, з яких сформована заготовка. Наприклад, питома поверхня порошків карбідів після розмелювання зазвичай становить  $1\div 5 \text{ м}^2/\text{г}$ , порошків, отриманих плазмохімічним синтезом, –  $10\div 40 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Якщо прийняти, що в результаті будь-якого методу формування виходять заготовки з пористістю 40 %, то можна розрахувати величину надлишкової енергії такої системи. Вільна поверхнева енергія в об'ємі пресування досить велика. Вона і виконує основну роботу з ущільнення, викликаючи протікання речовини в порожнечу (пори). З деяким наближенням можна допустити, що протікання речовини до поверхні з негативною кривизною здійснюється під певним ефективним тиском, викликаним поверхневим натягом:

$$P_{en} = \frac{2 \cdot \gamma}{r}, \quad (2.50)$$

де  $\gamma$  – вільна поверхнева енергія, мДж/м<sup>2</sup>;  $r$  – розмір зерна, нм.

Цей тиск досить великий для пресування з дисперсних частинок, де розмір пор можна порівняти з розміром частинок. Еквівалентний тиск, що діє в початковий період спікання, що для дисперсних порошків дуже великий і природний, викликає швидке ущільнення завдяки механізму повзучості:

$$\varepsilon = A \cdot P \cdot \exp\left(\frac{-E_{an}}{R \cdot T}\right), \quad (2.51)$$

де  $A$ ,  $R$  – сталі;  $E_{an}$  – енергія активації повзучості.

Іншою рушійною силою процесу ущільнення поряд з надлишковою енергією є енергія границь поділу зерен, що відокремлює ділянки кристала з різною орієнтацією один від одного. Необхідно відзначити, що в пресуванні при нагріванні спочатку між частинками утворюється фізичний контакт і надалі – розгалужена система границь, тобто спочатку вільна поверхнева енергія, яка викликає ущільнення системи, витрачається також на утворення границь, надлишкова енергія яких надалі є рушійною силою процесу спікання. Утворення розгалуженої системи границь відбувається в результаті термічно активованого ковзання по межах зерен в початковий період спікання. Тому при повільному нагріванні до температури спікання між частинками утворюються плоскі границі малої протяжності, і ущільнення буде дуже повільним. В результаті швидкого нагрівання за механізмом термічно активованого ковзання по межах зерен поверхня поділу границь на 1÷2 порядки менше поверхні порошку, тому подальше ущільнення пресування на 10÷20 % протікає дуже повільно за механізмом повзучості [109]:

$$\varepsilon = A_1 \cdot P_{em} \cdot \exp\left(\frac{-E_{an}}{R \cdot T}\right), \quad (2.52)$$

де  $P_{em}$  – ефективний тиск, обумовлений скороченням поверхні поділу границь, Па;  $A_1$  – коефіцієнт повзучості;  $E_{an}$  – енергія активації повзучості, кДж;  $R$  – газова стала;  $T$  – температура спікання, °С.

Наступною рушійною силою спікання є енергія недосконалостей кристалічної решітки. Вона слугує причиною прискореного обміну місць:

$$n_a = n_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{an}}{R \cdot T}\right), \quad (2.53)$$

де  $n_a$  – число атомів, які покинули своє місце в решітці і зайняли вакансійний вузол;  $n_0$  – структурний фактор, що не залежить від температури;  $E_{an}$  – енергія активації анігіляції дефектів, кДж.

Ця величина в порушеній решітці сильно знижується. Тому для активного ущільнення матеріалу необхідно по можливості сильно порушити структуру, подрібнюючи речовину, що і відбувається в порошках, отриманих плазмохімічним способом. У процесі спікання кількість недосконалостей кристалічної решітки значно зменшується. Так, в монокарбіді вольфраму з питомою поверхнею до 1 м<sup>2</sup>/г розмір когерентних областей становить 20 000÷50 000 нм, а після спікання при температурі 0,8 ·  $T_{пл}$  становить 200 000÷500 000 нм.

При електроконсолідації в момент проходження електричного струму в зонах міжчастинкових контактів виникає великий електричний опір, що викликає за дуже короткий проміжок часу, орієнтовно 1÷2 секунди, підвищення температури вище 3000 °С, що призводить до активізації поверхні порошків, що спікаються, за рахунок випаровування. Зближення між центрами частинок, тобто ущільнення пресування, відбувається в результаті дії зовнішнього механічного тиску, одночасно з дією електричного струму.

Тривалість існування високої температури в міжчастинковому проміжку точно визначити неможливо, проте можна припустити, що плазмовий стовп внаслідок впливу власного магнітного поля подібно до того, як описується в [78, 76, 167], піддається швидкій деформації і деструкції.

На рис. 2.29 наведена передбачувана схема проходження електричного струму крізь частинки провідного монокарбиду вольфраму при пропусканні постійного і змінного струму.

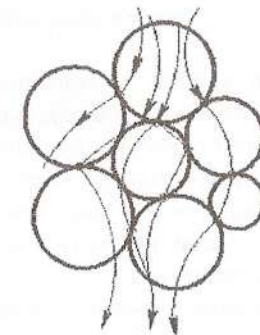


Рис. 2.29. Схема проходження електричного струму крізь порошок WC

При прикладанні різниці потенціалів до порошку відбувається різке зростання струму. Згідно з дослідженнями [170], після початку пропускання струму від поверхонь зразка, що контактують з торцями електродів-пуансонів, вглиб зразка рухаються границі шарів з підвищеною електропровідністю. Величина струму різко збільшується, коли обидва ці шари з'єднуються в центральній частині зразка. Швидкість

зростання цих шарів з підвищеною електропровідністю тим вища, чим більша електрична напруга і тиск на порошок. Електрична енергія перетворюється в теплову на контактних опорах ділянок зіткнення частинок порошку, на контактних опорах на поверхнях розділу електродів-пуансонів – порошок, на опорі електродів-пуансонів. На рис. 2.30 показано, як ущільнюються нанопорошки монокарбіду вольфраму з початковим розміром зерна 70÷90 нм.

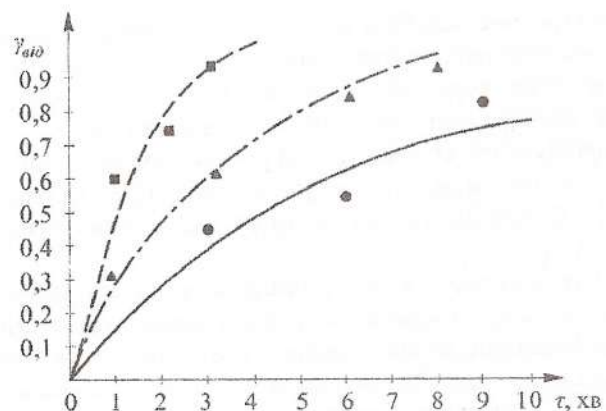


Рис. 2.30. Зміна відносної щільності нанопорошків монокарбіду вольфраму:

● – 50 °C/хв; ▲ – 250 °C/хв; ■ – 500 °C/хв.

Тиск плавно піднімався від 10 МПа при 400 °C;  
тиск плавно піднімався від 45 МПа при 1650 °C

Зміна усадки в залежності від температури і швидкості підйому температури має характер, показаний на рис. 2.31. Помітна усадка в процесі гарячого пресування починається з 800÷900 °C. У процесі спікання тиск повільно піднімається з моменту, коли починається інтенсивна усадка. Остаточний тиск прикладається при температурі 1400 °C, коли швидкість усадки помітно знижується. При 1550÷1600 °C усадка практично припиняється.

Хід процесу гарячого пресування порівняно мало чутливий до складу порошкових частинок, їх форми і розподілу за розмірами. На відміну від процесу електроконсолідації, особливо його початкової стадії, в зв'язку з важливою роллю міжчастинкових контактних опорів, в нанодисперсних частинках опір високий у зв'язку з великим числом контактних ділянок. Частина тепловиділення, що припадає на міжчастинкові контакти, зі зменшенням розмірів частинок збільшується.

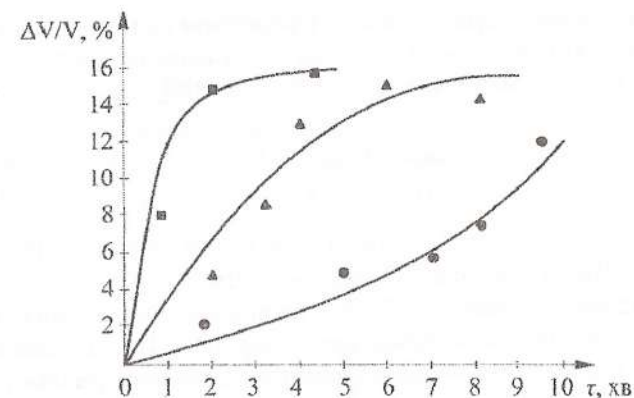


Рис. 2.31. Залежність усадки від швидкості нагріву при

$T = 1700$  °C;  $P = 45$  МПа:

● – 50 °C/хв; ▲ – 250 °C/хв; ■ – 500 °C/хв

Оскільки споживана потужність представляє собою добуток опору порошку на квадрат сили струму, а струм визначається не тільки рівнем опору порошку, то тому немає кореляції між розмірами частинок і споживаної потужності. На рис. 2.32 показана залежність потужності струму на вторинній обмотці трансформатора від температури спікання.

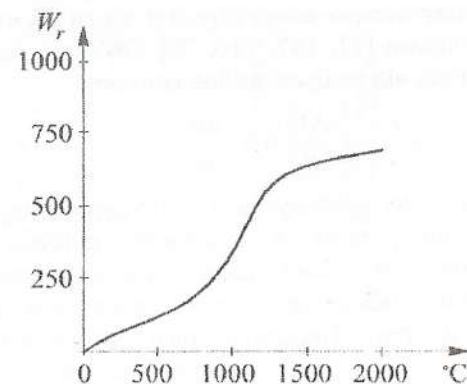


Рис. 2.32. Залежність чистих витрат потужності  $W_r$  на спікання монокарбіду вольфраму від температури,  $W_r$  – добуток електричної потужності на число циклів змінного струму (50 Гц)

Хід ущільнення при спіканні електричним струмом можна описувати рівняннями, які належать до гарячого пресування або спікання під тиском. Процес можна описати рівнянням [128, 173, 109]:

$$\frac{d\Theta}{dT} = \frac{k \cdot e^{\left(-Q - \frac{5}{3} \frac{Q'}{RT}\right)}}{H^{-2/3}}, \quad (2.54)$$

де  $\Theta$  – пористість;  $Q, Q'$  – енергії активації усадки і зростання зерна, відповідно, Дж;  $H$  – швидкість нагріву, °С/хв.

Як видно з рівняння (2.54), швидкість ущільнення монокарбїду вольфраму пропорційна швидкості нагріву [110]. В даному випадку показник ступеня ущільнення порошку  $m$  приймався рівним 5, а показник ступеня зростання зерна  $n = 3$ . Зближення між центрами частинок, тобто ущільнення суміші відбувається в результаті дії зовнішнього механічного тиску, одночасно з дією електричного струму. В даному рівнянні передбачається, що вплив капілярного (лапласівського) тиску і дисипації енергії в ході спікання і ущільнення відносно малі. Однак у наведеній вище формулі не враховано тертя об стінки прес-форм, висота і діаметр прес-форми. Цікаві результати зі швидкісного спікання дисперсних порошоків карбїду вольфраму наводяться в роботі [75], де досліджено кінетику спікання порошоків карбїду вольфраму двох типів з розміром частинок 2÷5 мкм і встановлено механізм масопереносу.

Зокрема автором встановлено, що зростання шийок контакту зерен контролюється поверхневою самодифузією зерен і узгоджується з більш ранніми дослідженнями [77, 167, 110, 75]. Об'ємна усадка має наступну приблизну залежність від радіуса шийок контакту:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot \frac{\Delta R}{R}. \quad (2.55)$$

У цій формулі не враховується перегрупування частинок. Приймається, що кожна ротація в кінцевому підсумку призводить до збільшення щільності, як тільки великі пори заповнюються частинками, в той час як маленькі міжзернинні пори зникають за рахунок зменшення міжзернинної відстані. Передбачається, що кожен ротаційний акт частинок на кут  $\varphi = 1$  зменшує загальний об'єм в розмірі як  $R^3$ , що дає можливість обмежити ротацію частинок з координаційним числом  $n$  менше 4, і в цьому випадку рівняння усадки можна описати формулою [57]:

$$-\frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta V}{V} \right) = \frac{A_r \cdot g_4 \cdot D_b \cdot \sigma \cdot \Omega \cdot R}{k \cdot T \cdot x^4}, \quad (2.56)$$

де  $g_4$  – статистична вага частинок випадково упакованих, коли координаційне число менше ніж 4;  $A_r$  – цифрова константа 0,1;  $D_b$  – коефіцієнт поверхневої самодифузії;  $R$  – радіус частинок, нм;  $x$  – розмір шийок, нм.

Значення  $g_4$  залежить від середнього значення відносної щільності. Слід зазначити, що порошкові частинки при пропусканні струму зазнають стиснення електромагнітними силами. Якщо струм рівномірно (з однаковою густиною) розподіляється по перетину циліндричного порошкового стовпа радіуса  $r_0$ , то тиск  $p(r)$ , Па, в ньому може бути визначено за формулою [53]:

$$p(r) = \frac{-\mu_0 \cdot (r_0^2 - r^2) \cdot I^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot r_0^4}, \quad (2.57)$$

де  $\mu_0 = 1,256 \cdot 10^{-6}$  Гн/м (магнітна стала);  $r$  – радіальна координата, м;  $I$  – сила струму, А.

Розподіл тиску аналогічний розподілу, описаному в [41], для металевих порошоків. Схематично це явище можна представити так, як зображено на рис. 2.33.

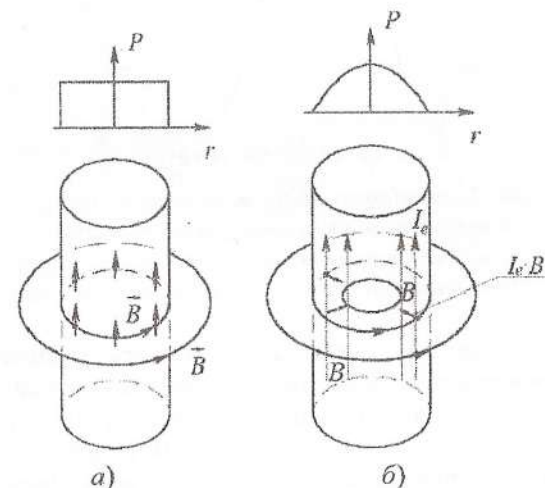


Рис. 2.33. Пінч-ефект в порошку, що спікається, і епори тиску:  
а) однорідний розподіл струму  $I_c$  в провідному стовпі порошку,  $I_c = I/s$  – стала,  $s$  – площа перетину; індукція  $B$  має азимутальний напрямок;  
б) провідник з поверхневим струмом [77]  
 $\vec{B}$  – радіальний напрямок до осі провідника;



На рис. 2.34 видно, що зі збільшенням потужності на вторинній обмотці трансформатора посилюються механічні властивості монокарбіду вольфраму, оскільки зі збільшенням потужності збільшується температура спікання.

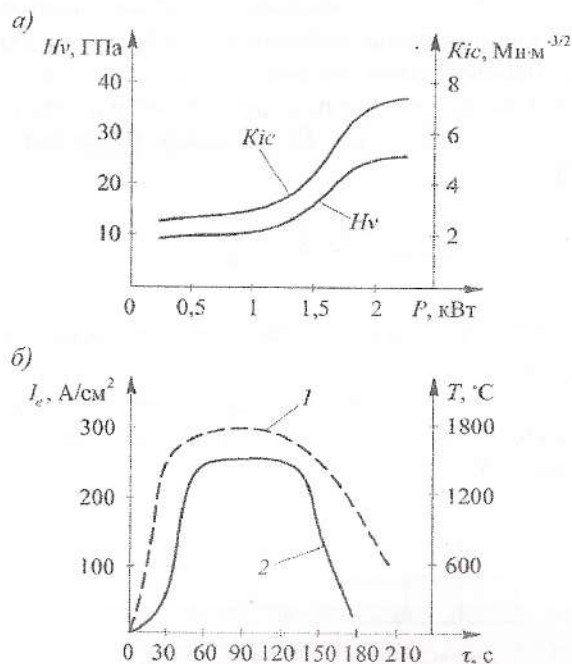


Рис. 2.34. Зміна мікротвердості і в'язкості руйнування в залежності від потужності струму:

а – залежність температури від щільності струму;  
 б: 1 – зміна температури; 2 – зміна щільності струму

Як видно з табл. 2.5, твердість і в'язкість руйнування зразків, отриманих з нанопорошків монокарбіду вольфраму, незрівнянно вище, ніж у зразків з субмікронного порошку. Добавки карбідів хрому і ванадію (табл. 2.6) призводять до незначного збільшення твердості і практично не впливають на в'язкість руйнування. Знижується також відносна щільність, що, мабуть, пов'язано зі зниженням активності процесу зернограничного ковзання в процесі гарячого пресування.

З табл. 2.6 видно, що навіть незначний вміст домішок карбідів таких тугоплавких елементів, як хром і ванадій, веде до зростання зерна. Це мабуть, можна пояснити тим, що добавки цих з'єднань активують дифузійні процеси при гарячому пресуванні, що в кінцевому підсумку сприяє зростанню зерен.

Таблиця 2.5

Порівняльні характеристики зразків з субмікронних і нанопорошків (0,5 мкм) і нанопорошків (40÷70 нм) WC, а також звичайного твердого сплаву BK8

Зразки WC	1	2	3	WC, нано	BK8
Температура спікання, °C	1630	1750	1800	1740	1450
Час витримки, хв	1	20	20	1	60
Відносна щільність, %	98,7	99,1	99,8	99,2	99
Середній розмір зерна, мкм	0,5	2,1	5,5	0,1	3÷4
Твердість за Віккерсом, $Hv_{10}$ , ГПа	24,3	20,3	18,4	26,4	16
В'язкість руйнування, $MPa \cdot m^{1/2}$	9,1	8,2	7,6	10,9	12

Таблиця 2.6

Властивості зразків, отриманих з нанопорошків WC (40÷70 мкм) з добавками карбіду хрому і карбіду ванадію

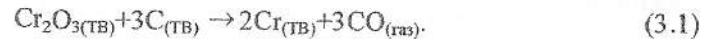
Зразки WC	WC нано	2 об. % $Cr_2C_3$	3 об. % VC
Температура спікання, °C	1640	1640	1640
Час витримки, хв	2	2	2
Відносна щільність, %	98,9	98,6	98,6
Середній розмір зерна, мкм	0,1	0,35	0,35
Твердість за Віккерсом, $Hv_{10}$ , ГПа	24,4	24,6	24,7
В'язкість руйнування, $MPa \cdot m^{1/2}$	9,2	9,8	9,7

**РОЗДІЛ 3**

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ОТРИМАННЯ ВИСОКОЩІЛЬНИХ  
КЕРМЕТІВ ОКСИД ХРОМУ - ХРОМ ІЗ СУМІШЕЙ  
ОКСИД ХРОМУ - ВУГЛЕЦЬ**

**3.1. Термодинаміка процесу відновлення хрому**

Хром високого ступеня чистоти отримують відновленням оксиду хрому вуглецем [80] за наступною реакцією:



Користуючись частковим відновленням оксиду хрому вуглецем, можна синтезувати кермети оксид хрому – хром з різним вмістом хрому. Ступінь протікання цієї реакції залежить від вмісту в її продуктах монооксиду вуглецю, зменшивши концентрацію якого, отримують чистий хром. За даними робіт [117, 147] при атмосферному тиску вуглець не взаємодіє з оксидом хрому на повітрі при температурах нижче 1100 °С, а у вакуумі реакція починається вже при 700 °С.

Взаємодію оксиду хрому з вуглецем розраховували за рівнянням, наведеним у роботі [106], використовуючи залежність ізобарно-ізо-термічного потенціалу утворення оксиду.

$$\Delta Z_{\text{реак}}^0 = -\Delta Z_{\text{окс}}^0 - 0,01t - 16,29. \quad (3.2)$$

Це рівняння дає можливість визначити зміну вільної енергії в процесі взаємодії оксиду хрому з вуглецем, за значенням  $\Delta Z_{\text{окс}}^0$  з урахуванням температури. Розрахункові дані рівняння (3.2) слугують вихідними даними для побудови номограми (рис. 3.1), за яким, знаючи вільну енергію утворення і температуру оксиду хрому, можна визначити  $\Delta Z_{\text{реак}}^0$  відновлення вуглецем. В роботі [38] показано, що початком реакційної здатності служить значення  $\Delta Z_{\text{реак}}^0 = -4,19 \text{ кДж/моль}$ . Значення  $\Delta Z_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0$  при різних температурах наведено в [106]. Розрахункові значення початку взаємодії збігаються зі значеннями початку реакції, визначеними за термограмою нагрівання вихідної суміші (рис. 3.2). Як показано на термограмі нагрівання суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{ мас.}\% \text{ C}$  (рис. 3.2, а), реакція

взаємодії оксиду хрому з вуглецем у вакуумі  $P = 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. починається при 860 °С, в аргоні взаємодія починається при 1000 °С (рис. 3.2, б). На рис. 3.3 представлені залежності зміни маси суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{ мас.}\% \text{ C}$  (ТГ – крива), швидкості зміни маси (ДТГ – крива). Аналізуючи дані залежності, можна зробити висновок, що зменшення маси при  $T = 860$  °С є результатом початку перебігу відновлюваної реакції, при якій виділяється газоподібний СО.

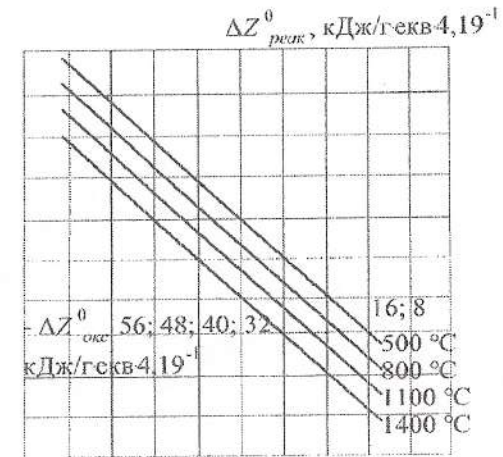


Рис. 3.1. Номограма для визначення  $\Delta Z_{\text{реак}}^0$  вуглецю з оксидами при різних температурах

Відомо, що в результаті взаємодії оксиду хрому з вуглецем утворюються три компоненти і чотири фази [27]. Ця система володіє одним ступенем свободи, причому один з двох параметрів ( $T$  і  $P_{\text{co}}$ ), які характеризують систему, є незалежним, а другий його функцією:

$$K_p = P_{\text{co}}^3 = \varphi(T). \quad (3.3)$$

Зміна теплоємності цієї системи позитивна ( $\Delta H > 0$ ), і зростання температури веде до підвищення коефіцієнта рівноваги  $K_p$ , а отже, і рівноважного парціального тиску  $P_{\text{co}}$  оксиду вуглецю. Згідно з роботою [27], залежність  $P_{\text{co}}$  і  $T$  має вигляд:

$$\lg P_{\text{co}} = -\frac{13977}{T} - 0,91 \lg T - 0,0848 \cdot 10^{-3} T + 0,2 \cdot 10^5 T^2 + 12,35. \quad (3.4)$$

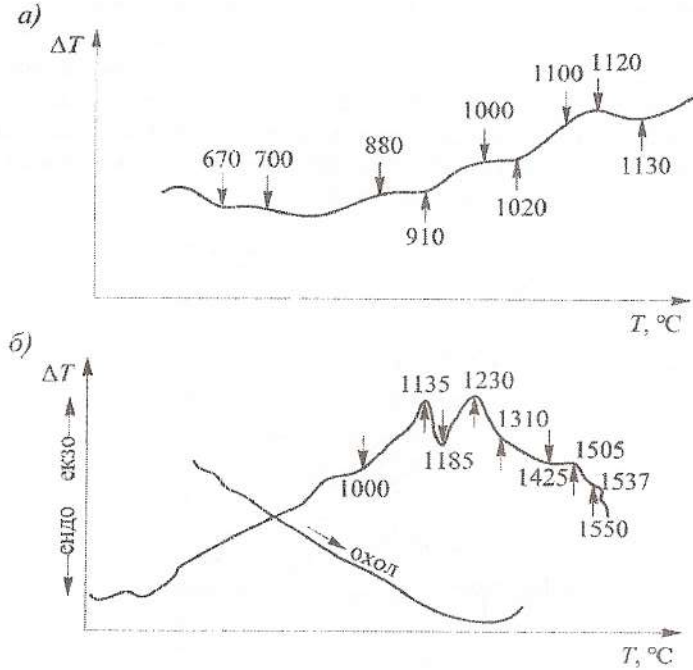


Рис. 3.2. Термограми нагріву сумішей  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{ мас.}\% \text{ C}$ : а) в вакуумі; б) в середовищі аргону

Рівняння (3.4) наближене і тільки якісно описує цю рівновагу. Тому параметри рівноваги розраховували виходячи з другого закону термодинаміки для закритої ізольованої системи за умови максимуму ентропії.

$$S = \sum_{i=1}^K \left( S_i - R_o \ln \frac{R_o T M_i}{V} \right) + \sum_{n=1}^N \left( S_{n1}^o - R_o \ln \frac{M_{n1}}{M_{x1}} \right) M_{n1} + \sum_{n=2}^N \left( S_{n2}^o - R_o \ln \frac{M_{n2}}{M_{x2}} \right) M_{n2} + \sum_{r=1}^R S_r^o M_r \rightarrow S_{\max}, \quad (3.5)$$

де  $S$  – ентропія;  $K$  – кількість газоподібних компонентів у рівноважній системі;  $R$  – число конденсованих компонентів, що утворюють окремі фази;  $N_1, N_2$  – число конденсованих компонентів, що утворюють перший і другий конденсовані розчини;  $M_{x1}, M_{x2}$  – число молей речовини в першому і другому конденсованих розчинах.

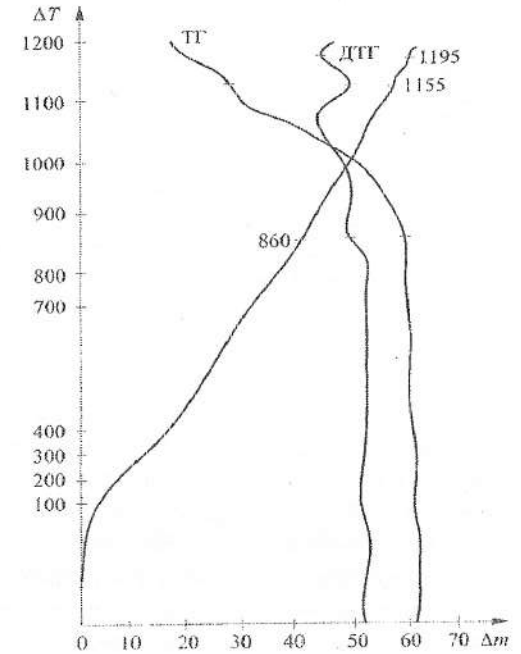


Рис. 3.3. Дериwатограма нагрівання суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{ мас.}\% \text{ C}$  у вакуумі

У разі ідеального розчину хімічний потенціал кожного компонента визначається наступним виразом [71]:

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_{0i}(T, P) + R \cdot T \cdot \ln x_i, \quad (3.6)$$

де  $\mu_{0i}$  – хімічний потенціал чистого  $i$ -го компонента при температурі  $T$  і тиску  $P$ ;  $x_i$  – концентрація  $i$ -го компонента в розчині;  $R$  – універсальна газова стала.

Член  $R \cdot T \cdot \ln x_i$  у виразі відповідає зміні хімічного потенціалу  $i$ -го компонента в результаті змішування при утворенні ідеального розчину.

Ентропія ідеального розчину виражається у вигляді суми ентропії чистих компонентів та ентропії змішування:

$$S = S^o + S^M, \quad (3.7)$$

де  $S^o = \sum_{i=1}^N S_{i1}^o$  – ентропія чистих компонентів, що входять до ідеального розчину;  $S_{i1}^o$  – ентропія чистого  $i$ -го компонента;  $S^M = \sum_{i=1}^N X_i R \ln X_i$  – ентропія змішування компонентів, що входять до ідеального розчину.

Необхідно відзначити, що ідеальні розчини можуть утворювати лише ті компоненти, розміри і форми молекул яких близькі [28]. Чим вища ця подібність, тим ближче розчин наближається до ідеального.

Розрахунок рівноважної концентрації компонентів здійснювали за допомогою універсальної програми розрахунку параметрів рівноваги багатокомпонентних термодинамічних систем для ЕС ВОМ, розробленої у МВТУ ім. М. Е. Баумана [95]. Дана програма дозволяє проводити розрахунок гетерогенної системи, що складається з газової та конденсованої фаз, причому передбачається, що конденсовані компоненти системи можуть утворювати як окремі фази, так і конденсовані ідеальні розчини.

Результати розрахунку рівноважної концентрації компонентів сплаву для температур 800–1200 °С і тисків  $0,29 \cdot 10^1 \div 0,98 \cdot 10^{-5}$  МПа наведено в табл. 3.1. З них видно, що при підвищених тисках в системі практично не відбувається реакції у вказаному інтервалі. Реакція між оксидом хрому і вуглецем починається при тиску в системі  $P = 0,98 \cdot 10^{-2}$  МПа і температурі 1000 °С з утворенням карбіду хрому  $Cr_2C_2$ . При температурі вище цієї утворюється карбід хрому  $Cr_7C_3$ . Утворення металевого хрому спостерігається починаючи з  $T = 1100$  °С і тиску  $P = 0,98 \cdot 10^{-4}$  МПа.

Таким чином, з наведених розрахунків випливає, що чистий хром шляхом відновлення оксиду хрому вуглецем можна отримати тільки при знижених тисках в системі  $P = 0,98 \cdot 10^{-4}$  МПа і при температурі вище 1100 °С.

Таблиця 3.1

Рівноважний вміст компонентів  $Cr_2O_3$  - 6 мас.% С, моль/кг

$P, \text{МПа } T, \text{ } ^\circ\text{C}$	Компоненти	$0,29 \cdot 10^1$	$0,98 \cdot 10^{-2}$	$0,98 \cdot 10^{-3}$	$0,98 \cdot 10^{-4}$	$0,98 \cdot 10^{-5}$
800	$Cr_2O_3$	5,3194			0,2492	
	$Cr_3C_2$		-		0,4416	
	$Cr_7C_3$		-		-	
	$Cr_{23}C_6$		-		-	
	C	15,944			-	
900	$Cr_2O_3$	5,3194	5,3194		0,2492	1,1854
	$Cr_3C_2$		-		0,4416	
	$Cr_7C_3$		-		-	1,1811
	$Cr_{23}C_6$		-		-	-
	C	15,944	15,944		-	-
1000	$Cr_2O_3$	5,3194	1,6377		0,1801	1,1853
	$Cr_3C_2$		2,4544		-	-
	$Cr_7C_3$		-		0,4725	1,1181
	$Cr_{23}C_6$		-		-	-
	C	15,944	-		-	-

Продовження табл. 3.1

1100	$Cr_2O_3$	5,3194	1,6377	1,1842	0,1800	0,0359
	$Cr_3C_2$	-	2,4545	-	-	-
	$Cr_7C_3$	-	-	1,1815	0,4725	-
	$Cr_{23}C_6$	-	-	-	-	-
	C	15,944	-	-	-	-
	Cr	-	-	-	0,5526	10,626
1200	$Cr_2O_3$	5,3194	1,1826	1,1839	0,0040	0,0265
	$Cr_3C_2$	-	-	-	-	-
	$Cr_7C_3$	-	1,182	1,1816	-	-
	$Cr_{23}C_6$	-	-	-	-	-
	C	15,944	-	-	-	-
	Cr	-	-	-	0,5526	10,581

### 3.2. Кінетичні закономірності відновлення хрому вуглецем з оксиду хрому в процесі гарячого пресування

Як відомо, реакція відновлення оксиду хрому вуглецем у вакуумі (3.1) може протікати зліва направо тільки в тому випадку, коли  $\Delta Z^0 \leq 0$  або  $P_{co}^0 \geq P_{co}$ , де  $P_{co}^0$  – рівноважний тиск в системі,  $P_{co}$  – зовнішній тиск СО. На рис. 3.4 наведені криві відновлення оксиду хрому вуглецем в процесі гарячого пресування при різній температурі і тисках, отримані на основі хімічного аналізу гарячепресованих зразків  $Cr_2O_3$  - Cr, де хром отриманий відновленням вуглецю у вакуумі. Як видно з рисунка, зі збільшенням ступеня відкачки вакууму й при підвищенні температури зменшується загальна кількість вуглецю і кисню. Очевидно, зростання температури веде до підвищення константи рівноваги  $K_p$  реакції, а відповідно, і рівноважного парціального тиску оксиду вуглецю.

Оскільки як гаряче пресування проводили при тиску  $10^{-2}$  МПа, то реакція відновлення може розвиватися з достатньою швидкістю лише починаючи з температури 1350 °С. Це узгоджується з даними роботи [27]. Як показав рентгенофазний аналіз спресованого зразка з суміші  $Cr_2O_3$  - 6 мас.% С, при температурі  $T = 1400$  °С, поряд з хромом, утворюються вищі і нижчі карбіди хрому ( $Cr_2C_2$ ,  $Cr_4C$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ ). Поява цих карбідів змінює умови рівноваги і забезпечує підвищення рівноважного тиску оксиду вуглецю. Логарифм рівноважного тиску СО лінійно залежить від оберненої температури [27].

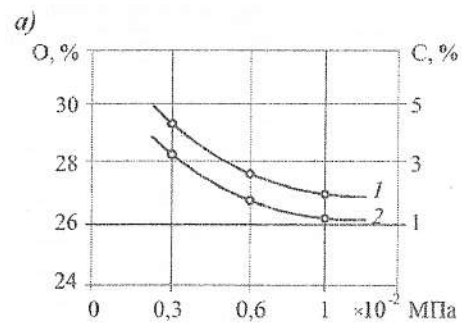
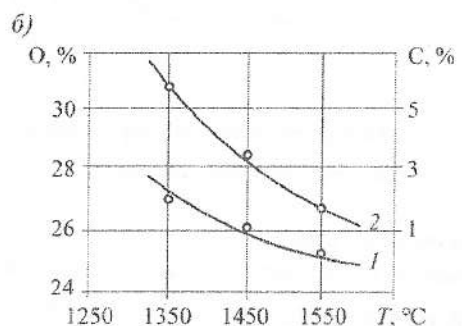


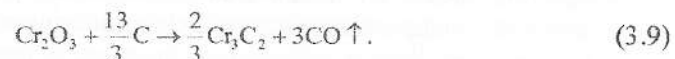
Рис. 3.4. Зміна загальної кількості вуглецю і кисню в гарячепресованих зразках  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 22 мас. % Cr залежно від ступеня відкачування вакууму (а) і температури гарячого пресування (б):

1 – кількість кисню;  
2 – кількість вуглецю



$$\lg P_{\text{co(атм)}} = -\frac{12,712}{T} + 9,176. \quad (3.8)$$

Дані розрахунку наведені в табл. 3.2. На наявність карбідів у продуктах реакції відновлення оксиду хрому вуглецем вказується в літературі [158]. Очевидно, процес утворення карбідів йде згідно з реакціями:

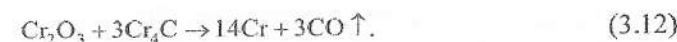
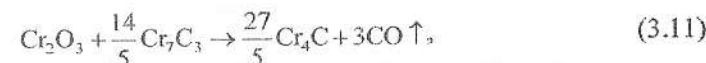
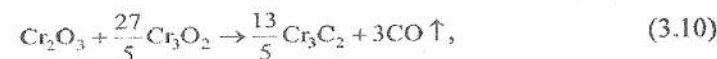


Таблиця 3.2

Значення  $\lg P_{\text{co}}$  в залежності від температури гарячого пресування

$T, \text{K}$	$\lg P_{\text{co}}, \text{атм}$
1000	-3,451
1100	-2,106
1200	-1,215
1300	-0,562
1400	+0,114

Можливо, що при відсутності надлишку вуглецю, у відповідності з принципом послідовності перетворень Байкова, встановлюється одна з реакцій, які наведені нижче:



Дані рентгенофазного аналізу підтверджують наявність зазначених вище карбідів у зразках  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - Cr, де хром отриманий відновленням вуглецем при  $T = 1350^\circ\text{C}$  і  $P = 10^{-2}$  МПа.

Таким чином, із проведених досліджень випливає, що в процесі гарячого пресування відбувається відновлення оксиду хрому вуглецем у вакуумі ( $10^{-2}$  МПа) з утворенням карбіду хрому, які змінюють умови рівноваги і забезпечують підвищення рівноважного тиску оксиду вуглецю. Для одержання в процесі гарячого пресування чистого хрому необхідно проводити відновлення оксиду хрому при більш високому вакуумі ( $10^{-4}$  МПа). Оскільки вакуумна камера установки гарячого пресування не забезпечує такої необхідної міри відкачування, то процес відновлення проводиться у вакуумних печах, що забезпечують необхідний вакуум. Потім отримані брикети піддаються розмелу і подальшому гарячому пресуванню. В цьому випадку виходять високощільні кермети оксид хрому - хром без наявності карбідів.

### 3.3. Закономірності гарячого пресування сумішей оксид хрому - хром

Гаряче пресування в вакуумі проводили з сумішами оксиду хрому, яке проводили з метою одержання композиційного матеріалу оксид хрому - хром, отриманого частковим відновленням хрому вуглецем. З цією метою холоднопресована суміш оксид хрому - вуглець попередньо спікається у вакуумній печі зі ступенем відкачування  $10^{-4}$  МПа при температурі  $T = 1350^\circ\text{C}$  і часом витримки 30 хв, потім спечені зразки розмелюють в планетарному млині. Після сушіння розмолотої суміші проводиться гаряче пресування в вакуумній камері. До заданої температури прес-форма нагрівається зі швидкістю  $350$  град/хв. Кінетика

ущільнення досліджується шляхом автоматичного запису усадки в процесі гарячого пресування і подальшого розрахунку поточної відносної густини зразка за кінцевим значенням щільності, висоти зразка і усадки за формулою:

$$\gamma_{\text{вщ}} = \frac{d_i \cdot h_i}{(h_i + \Delta h) \cdot d_{\infty}} \quad (3.13)$$

де  $d_i$  – кінцеве значення густини;  $h_i$  – висота отриманого зразка;  $\Delta h$  – усадка;  $d_{\infty}$  – густина компактного тіла.

Залежності відносної густини суміші оксид хрому - хром від часу, тиску і температури представлені на рис. 3.5(а, б, в, г). Як видно з графіків, у змінах щільності в залежності від температури гарячого пресування і тиску існують дві області. В низькотемпературній області 1200÷1400 °С щільність зразка невисока і підвищується незначно з підвищенням температури. Високотемпературна область 1600÷1800 °С характеризується незначною пористістю, відносна щільність перевищує 0,9.

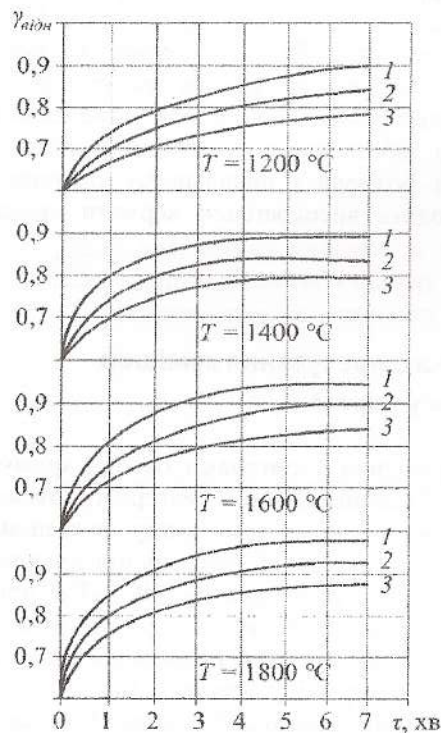


Рис. 3.5. Залежність відносної щільності суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 22 мас. % Cr від температури, тиску та часу гарячого пресування: 1 – 15 МПа; 2 – 22 МПа; 3 – 30 МПа

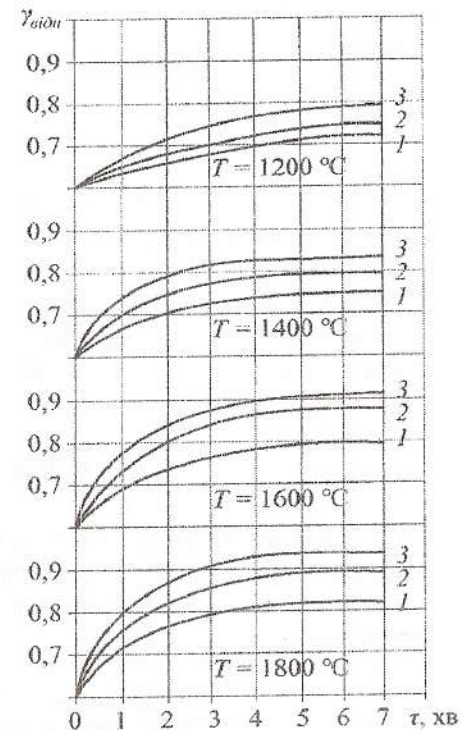


Рис. 3.6. Залежність відносної щільності  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  від температури, тиску та часу гарячого пресування: 1 – 15 МПа; 2 – 22 МПа; 3 – 30 МПа

Як видно з рисунків, швидкість ущільнення зменшується після 1÷3 хв, що пов'язано з великою пористістю пресованого матеріалу на початковому етапі процесу гарячого пресування. Порівняно з кінетичними кривими зміни щільності при гарячому пресуванні чистого оксиду хрому (рис. 3.6), при пресуванні кермету оксид хрому - хром та ж щільність досягається при менших температурах і тисках пресування. Збільшення тиску дозволяє отримати відповідну відносну щільність при більш низькій температурі.

Підвищення тиску призводить також до прискорення процесу ущільнення, в результаті чого зменшується час гарячого пресування, необхідний для досягнення заданої щільності. Зі збільшенням кількості відновленого хрому відносна щільність збільшується.

Для опису кінетики ущільнення сумішею оксид хрому - хром і чистого порошку оксиду хрому марки «ЧДА» використовували рівняння Єрофєєва:

$$\alpha = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad (3.14)$$

де  $n$ ,  $k$  – постійні швидкості процесу, що залежать від механізму ущільнення; в якості параметра ущільнення величини, еквівалентної

частці прореагованої речовини в теорії хімічних реакцій, вибирається величина:

$$\alpha = \frac{\gamma - \gamma_0}{\gamma_k - \gamma_0}, \quad (3.15)$$

де  $\gamma_k$  – відносна щільність компактного матеріалу;  $\gamma_0, \gamma$  – початкова і поточна відносна щільність.

На основі отриманих даних будуються лінеаризовані рівняння залежності в логарифмічних координатах  $\ln[-\ln(1-\alpha t)] - \ln t$  (рис. 3.7 і 3.8). За допомогою цих залежностей визначаються сталі  $n$  і  $k$ . Оскільки величина постійно залежить від температури, то енергію активації процесу ущільнення визначали з рівняння Арреніуса:

$$K = K_0 \exp(-E_a / RT). \quad (3.16)$$

З таблиці 3.3 видно, що енергія активації процесу зі збільшенням тиску збільшується. Збільшення параметра  $n$  з підвищенням температури гарячого пресування і тиску показує, що відбувається зміна механізму масопереносу.

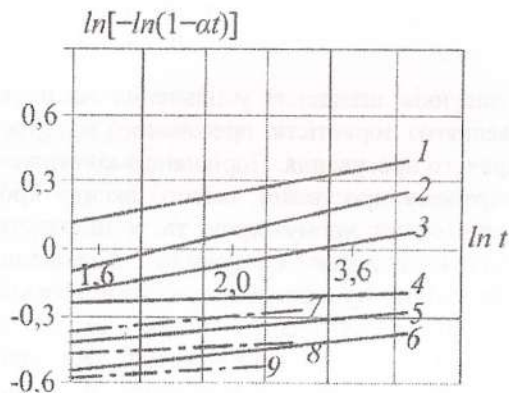


Рис. 3.7. Логарифмічні залежності параметра ущільнення від часу ізоtermічної витримки при гарячому пресуванні  $Cr_2O_3$ :  
 1 – 1800 °C, 30 МПа; 2 – 1800 °C, 22 МПа; 3 – 1800 °C, 15 МПа;  
 4 – 1600 °C, 30 МПа; 5 – 1600 °C, 22 МПа; 6 – 1600 °C, 15 МПа;  
 7 – 1400 °C, 30 МПа; 8 – 1400 °C, 22 МПа; 9 – 1400 °C, 15 МПа

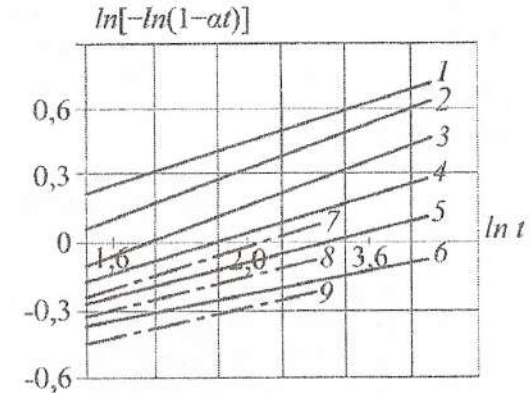


Рис. 3.8. Логарифмічні залежності параметра ущільнення від часу ізоtermічної витримки при гарячому пресуванні  $Cr_2O_3 - 22 \text{ мас. \% Cr}$ :  
 1 – 1800 °C, 30 МПа; 2 – 1800 °C, 22 МПа; 3 – 1800 °C, 15 МПа;  
 4 – 1600 °C, 30 МПа; 5 – 1600 °C, 22 МПа; 6 – 1600 °C, 15 МПа;  
 7 – 1400 °C, 30 МПа; 8 – 1400 °C, 22 МПа; 9 – 1400 °C, 15 МПа

Таблиця 3.3

Кінетичні константи і енергія активації ущільнення оксиду хрому і кермету оксид хрому – хром

Вміст вуглецю % мас.	Температура °C	Тиск пресування МПа	$n$	$K$	$E_a$ Дж/моль
0	1200	15	0,18	-0,52	12,5
	1400		0,18	-0,56	
	1600		0,24	-0,41	
0	1200	22	0,20	-0,32	13,6
	1400		0,20	-0,17	
	1600		0,31	0,12	
0	1200	30	0,26	-0,15	16,2
	1400		0,26	-0,07	
	1600		0,37	0,09	
22	1200	15	0,22	-0,02	9,6
	1400		0,26	0,04	
	1600		0,34	0,20	
22	1200	22	0,33	0,03	9,8
	1400		0,37	0,12	
	1600		0,45	0,24	
22	1200	30	0,41	0,11	9,8
	1400		0,46	0,18	
	1600		0,52	0,35	

Низьке значення енергії активації при температурах  $1200\div 1400$  °C вказує на те, що масоперенос здійснюється за рахунок зернограничного ковзання. При  $1600$  °C зернограничне ковзання супроводжується акомодациєю шляхом зняття контактних ділянок, на що вказує збільшення  $n$  з підвищенням температури і тиску.

Додавання до оксиду хрому до 22 мас.% відновленого хрому значно знижує енергію активації, однак, зі збільшенням температури і тиску параметр  $n$  у діапазоні  $1200\div 1600$  °C збільшується. Тут, мабуть, процес ущільнення активізується за рахунок відновленого вуглецем металевого хрому.

Дослідження закономірностей гарячого пресування суміші оксид хрому - хром показало, що при температурі  $1800$  °C і часі витримки 10 хв можна отримати кермети з пористістю менше 3 %. Відновлений вуглецем у вакуумі хром значно активує процес гарячого пресування керметів, знижуючи енергію активації до значення 9,8 Дж/моль, причому збільшення тиску гарячого пресування збільшує значення енергії активації.

#### 3.4. Структура і властивості керметів оксид хрому - хром, отриманих відновленням хрому з оксиду хрому вуглецем у вакуумі

Дослідження впливу умов гарячого пресування на механічні властивості керметів оксид хрому - хром, отриманих шляхом часткового відновлення хрому з оксиду хрому вуглецем у вакуумі, показали, що вони відрізняються від керметів тих же складів, де вихідна суміш отримувалась звичайним способом перемішуванням порошків  $Cr_2O_3$  та Cr (рис. 3.9). Мікроструктура і фрактограми зламу спеченого при температурі  $1350$  °C і часу витримки 30 хв кермету оксид хрому - хром показані на рис. 3.10.

Як видно з рисунка, структура отриманого кермету складається з сірої, яку являє собою оксид хрому, і білої фаз. Біла фаза – це частинки відновленого хрому, які мають неправильну форму з середнім розміром до 20 мкм. Зразок має пористість 20 %. Після дроблення цього зразка з подальшим гарячим пресуванням при температурі  $1400$  °C мікроструктура кермету значно змінюється (рис. 3.11). Відбувається нерівномірний ріст зерен, де, поряд з частинками хрому розміром до 20 мкм, існують великі зерна, з розміром  $35\div 40$  мкм, що утворилися, очевидно, за рахунок поглинання дрібних зерен в процесі гарячого пресування. Як показав хімічний аналіз, в керметі є невеликі домішки заліза (рис. 3.11), які знаходяться, в основному, у великих зернах хрому. Домішки заліза, розчинені в зернах хрому, утворюються в результаті намолу зі стінок сталевого барабана при дробленні на планетарних млинах. Зерна хрому мають багатогранну поверхню, що свідчить про слабе протікання дифузійних процесів при гарячому пресуванні цього кермету.

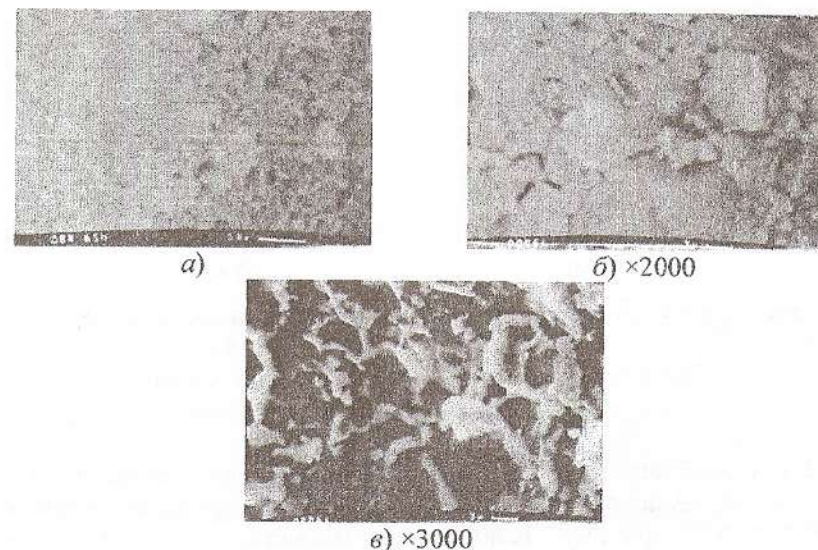


Рис. 3.9. Структура (а) та фрактограма зламу кермету  $Cr_2O_3 - 22\%Cr$  (б, в) гарячепресованого на повітрі при  $T = 1600$  °C,  $P = 30$  МПа і  $\tau = 10$  хв: б – фазовий контраст; в – топографія поверхні зламу

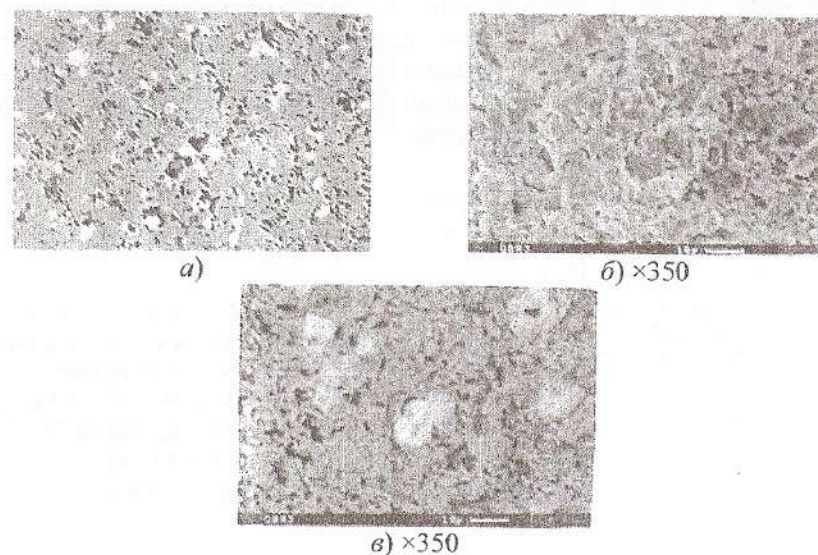


Рис. 3.10. Структура (а) та фрактограма зламу кермету  $Cr_2O_3 - 22\%Cr$  (б, в) спеченого у вакуумі при  $P = 10^4$  МПа,  $T = 1350$  °C і  $\tau = 30$  хв. Хром відновлений вуглецем: б – топографія поверхні зламу; в – фазовий контраст



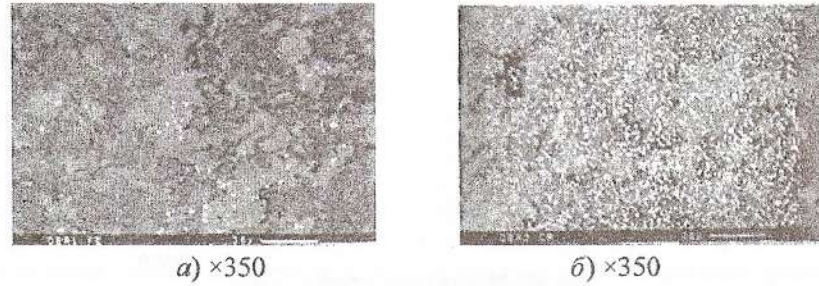


Рис. 3.11. Структура кермету  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 22\% \text{Cr}$ , отриманого гарячим пресуванням при  $T = 1400^\circ\text{C}$  і  $\tau = 5$  хв.

Хром отриманий відновленням вуглецю у вакуумі:  
а – розподіл заліза в керметі; б – розподіл хрому

З рис. 3.12 видно, що максимальна міцність для керметів з різним вмістом відновленого хрому припадає на інтервал температур  $1500 \div 1700^\circ\text{C}$ , причому найбільшою міцністю володіють кермети з вмістом хрому в інтервалі  $15 \div 30$  мас.%. Мікроструктура і фрактограми зламів керметів з вмістом до 22 мас.% хрому показані на рис. 3.13. При температурі  $1700^\circ\text{C}$  виходить практично безпористий матеріал, інтеркристалітний характер руйнування якого свідчить про слабкий зв'язок на межі фаз. Згідно з даними авторів [93], в керметух при низьких температурах міцність зв'язку між зернами менше міцності зерна, а при високих – цей зв'язок стає міцніше. Мабуть, цим можна пояснити підвищення межі міцності на вигин керметів оксид хрому-хром при нагріванні до певних температур (рис. 3.13).

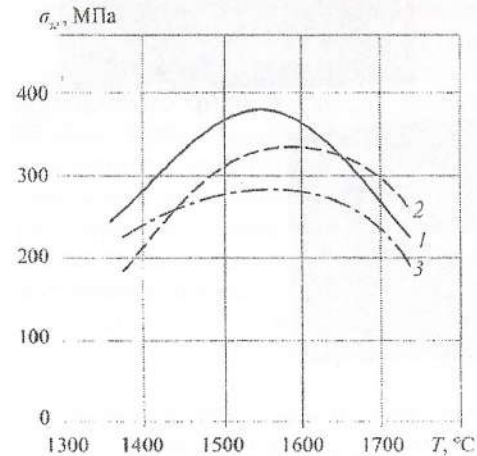


Рис. 3.12. Залежність межі міцності на вигин від температури гарячого пресування при  $P = 30$  МПа і  $\tau = 10$  хв:  
1 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 22$  мас.% Cr;  
2 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 30$  мас.% Cr;  
3 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 15$  мас.% Cr

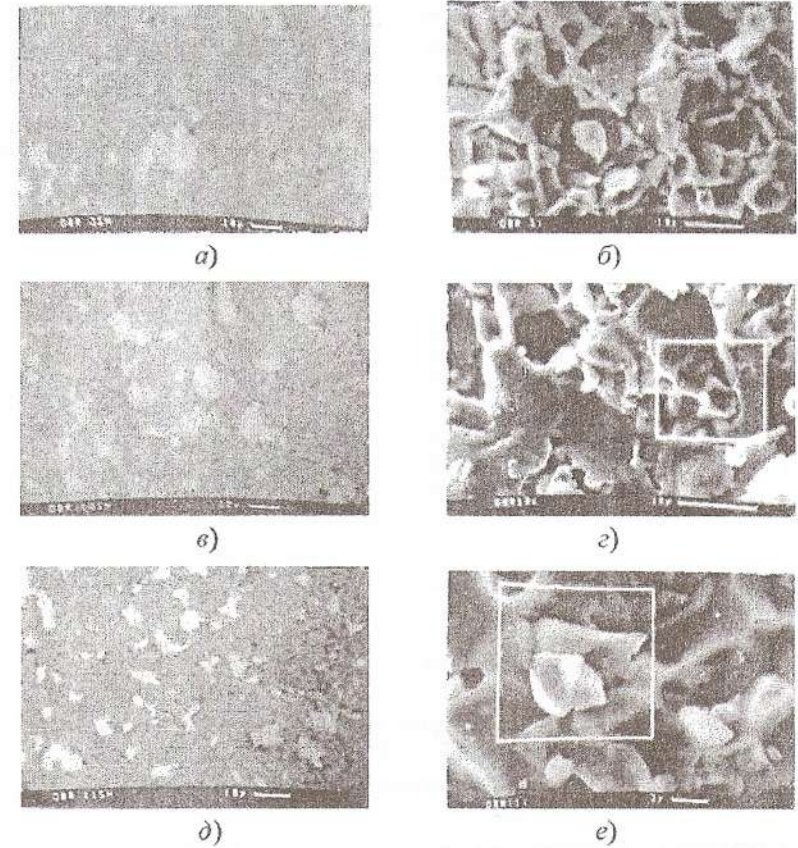


Рис. 3.13. Мікроструктура і фрактограми зламів керметів  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 22$  мас.% Cr, де хром відновлений вуглецем у вакуумі:  
а, б –  $T = 1550^\circ\text{C}$ ; в, г –  $T = 1600^\circ\text{C}$ ; д, е –  $T = 1700^\circ\text{C}$ ;  
час гарячого пресування – 10 хв

Порівняння механічних властивостей керметів  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr}$ , одержаних змішуванням з керметами тих же складів, де хром отриманий відновленням, показало, що вони нижче, ніж у керметів з відновленим хромом. Так, при температурі  $1500^\circ\text{C}$  і часі гарячого пресування 10 хв тріщиностійкість кермету з відновленим хромом складала  $4,4 \text{ Мн} \cdot \text{м}^{-3/2}$  проти  $4,4 \text{ Мн} \cdot \text{м}^{-3/2}$  для кермету з невідновленим хромом. На рис. 3.14 показано, як змінюється межа міцності на вигин і твердість керметів з відновленим і невідновленим хромом в залежності від вмісту хрому. З рисунка видно, що міцність кермету з відновленим хромом вище, ніж з невідновленим.

Це пояснюється тим, що відновлений в процесі реакції оксиду хрому з вуглецем хром більш активний і зв'язок на границі фаз  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Cr виходить сильнішим. В обох випадках максимальна міцність досягається при вмісті хрому в межах 15÷30 мас.%. Твердість горячепресованого кермету оксид хрому-хром визначається в основному пористістю і у випадку щільних зразків слабо залежить від температури і часу гарячого пресування (рис. 3.14).

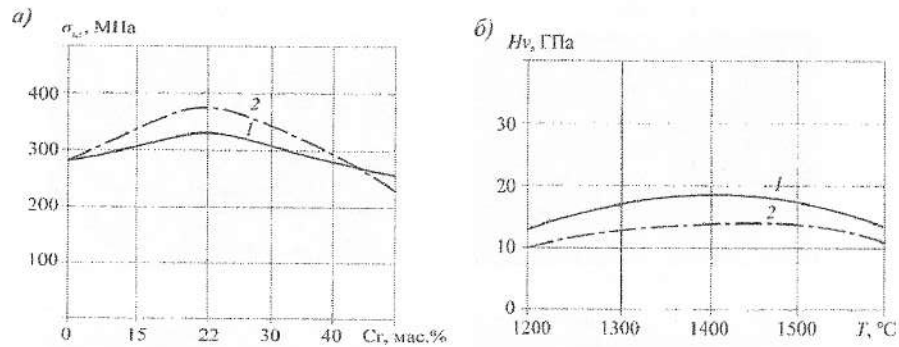


Рис. 3.14. Залежність міцності кермету  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Cr, горячепресованого при  $T = 1600$  °C,  $P = 30$  МПа і  $\tau = 10$  хв від кількості Cr (а) і твердості від температури спечення при  $P = 30$  МПа і  $\tau = 10$  хв для 22 мас. % Cr (б): 1 – хром невідновлений; 2 – хром відновлений

Структура і фрактограми зламу кермету  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -22 мас. % Cr наведено на рис. 3.15. За морфологією зерен, їх розмірів, а також за характером інтеркристалітного зламу видно, що цей кермет майже не відрізняється від кермету того ж складу з відновленим хромом (рис. 3.13), однак внаслідок часткової дисоціації оксиду хрому в ньому утворюються пори, які розташовуються переважно по границях фаз і знижують міцність кермету. Хімічний аналіз, проведений на скануючому електронному мікроскопі Camscan, показав, що світла фаза (рис. 3.15) представляє собою чистий хром, що містить до 0,04 мас. % домішки заліза.

Таким чином, із проведених досліджень випливає, що кермет оксид хрому-хром володіє більш високою міцністю і твердістю, ніж кермет з невідновленим хромом.

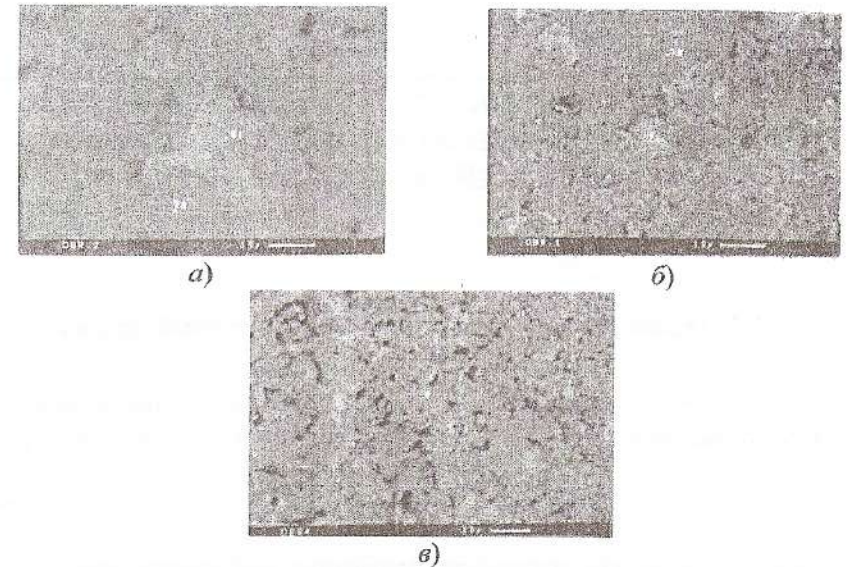


Рис. 3.15. Структура (а), фрактограми зламів (б) кермету  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -22 мас. % Cr і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (в), отриманих гарячим пресуванням при  $T = 1500$  °C,  $\tau = 10$  хв і  $P = 30$  Мпа

РОЗДІЛ 4

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ОТРИМАННЯ ВИСОКОЩІЛЬНИХ  
КЕРМЕТІВ ОКСИД ХРОМУ - ХРОМ  
ІЗ СУМІШЕЙ ОКСИД ХРОМУ - АЛЮМІНІЙ**

**4.1. Термодинаміка процесу алюмінотермії хрому**

Хром в композиційному матеріалі оксид хрому - хром можна одержати, застосовуючи відомий спосіб алюмінотермічного відновлення [80]:



Відомо також, що успішність протікання цієї реакції залежить від величини частинок оксиду металу і алюмінію, а також від складу їх суміші. Чим тонше порошок, тим інтенсивніше йде реакція.

Для дослідження взаємодії у сумішах оксиду хрому з алюмінієвою пудрою використовували метод диференційно-термічного аналізу та диференційну калориметричну установку з оригінальним високотемпературним вузлом [94], що дозволяє визначати теплові ефекти реакцій. Для дослідження використовували суміш  $Cr_2O_3 + 13\%$  мас. Al в розрахунку на отримання кінцевого продукту  $Cr_2O_3 + (Cr, Al)_2O_3 + 30\%$  Cr. На кривій ДТА, рис. 4.1, видно, що взаємодія оксиду хрому з алюмінієм починається при температурі 825 °С. Реакція відбувається зі значним екзотермічним ефектом при температурі 895 °С. Наявність ендотермічного ефекту при температурі 660 °С пов'язана з початком плавлення алюмінієвої пудри. На рис. 4.2 показано термограми нагріву сумішей різного складу в диференціальному калориметрі. Кількість теплоти, що виділилася в результаті реакції, визначали виходячи з рівняння теплового балансу [143]:

$$\alpha \cdot (T_c - T_n) = m_n \cdot C_n \cdot V + q \frac{dm_n}{d\tau} + m_o \cdot C_o \cdot V + q_{ном}, \quad (4.2)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт пропорційності;  $T$  – температура;  $m$  – маса;  $C$  – питома теплоємність;  $q$  – питома ентальпія перетворення;  $q_{ном}$  – втрата тепла; індекси:  $C$  – середовище,  $n$  – проба,  $o$  – оболонка.

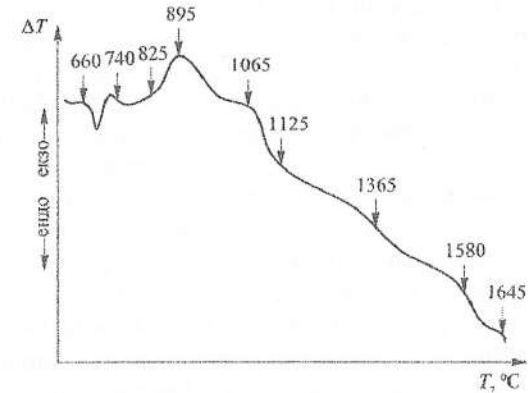


Рис. 4.1. Термограма нагріву суміші  $Cr_2O_3 - 13$  мас. % Al

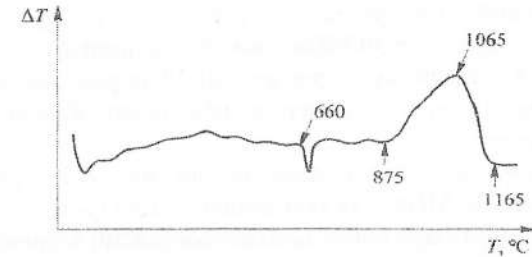


Рис. 4.2. Термограми нагріву для визначення кількості теплоти, що виділяється при взаємодії сумішей:  
а)  $Cr_2O_3 - 9$  мас. % Al  $Q = 712$  кДж/кг  
б)  $Cr_2O_3 - 13$  мас. % Al  $Q = 925$  кДж/кг

При вмісті алюмінію в суміші 0 мас. % кількість теплоти, що виділилася, складала  $Q = 712$  кДж/кг, при вмісті 13 мас. % Al  $Q = 925$  кДж/кг. Таким чином, зі збільшенням вмісту Al збільшується і кількість  $Q$ , яка підвищує температуру гарячого пресування.

Згідно з роботою [40], для керметів найбільш високі механічні властивості спостерігаються при вмісті металеві складової 15÷30 мас. %. Виходячи з цього, як вже зазначалося, підбирався склад вихідних, наведений в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Вміст компонентів в сумішах оксиду хрому і алюмінію, мас. %

№ суміші	№1	№2	№3	№4
$Cr_2O_3$	91	87	83	76
Al	9	13	17	24

Розрахунок рівноважної концентрації компонентів керметів  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ -Cr, отриманих алюмінотермічним відновленням, здійснювали за допомогою універсальної програми розрахунку параметрів рівноваги багатоконпонентних термодинамічних систем для ЕС EOM.

Параметри термодинамічної рівноваги системи визначаються шляхом розв'язання задачі про знаходження екстремуму ентропії системи. Рівноважна концентрація компонентів кермету, отриманого із суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 13 мас. % Al, розраховувалася для температур  $700 \div 1400$  °C і тисків у системі  $30 \div 0,01$  МПа. Результати розрахунку вмісту компонентів наведені в табл. 4.2, з якої видно, що при тиску в системі, що дорівнює 30 МПа, рівноважний вміст компонентів з підвищенням температури змінюється, кількість відновленого хрому збільшується, а оксиду хрому і алюмінію зменшується. При зниженні тиску в системі до 0,01 МПа, з підвищенням температури вміст хрому також збільшується. Розрахунок рівноважного вмісту компонентів кермету в наближенні ідеального розчину показує, що в діапазоні температур  $900 \div 1000$  °C і  $1300 \div 1400$  °C при  $P = 30$  МПа вміст компонентів практично не змінюється. При зниженому тиску до 0,01 МПа рівноважна концентрація вільного алюмінію стає рівною нулю, при цьому збільшується кількість відновленого хрому.

Таким чином, виходячи з даних розрахунку, в інтервалі температур  $1300 \div 1400$  °C при 30 МПа у складі кінцевих продуктів відсутній вільний алюміній, що свідчить про повне протікання реакції відновлення.

Як видно з таблиці, склад кермету можна регулювати, в основному, вмістом алюмінію у вихідній суміші.

Таблиця 4.2

Рівноважний вміст компонентів в керметі  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 13 мас. % Al, моль/кг

$P, \text{ МПа } T, \text{ }^\circ\text{C}$	Компоненти	30	0,1	0,01
700	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1,217	1,055	1,055
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,917	0,407	4,077
	Cr	7,835	8,153	8,153
	Al	0,001	-	-
800	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2,385	1,055	0,087
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,052	4,077	4,843
	Cr	8,104	8,153	9,687
	Al	0,049	-	-
900	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1,055	1,055	1,055
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,077	4,077	4,077
	Cr	8,153	8,153	8,153
	Al	-	-	-

Продовження табл. 4.2

1000	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1,055	1,055	1,055
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,077	4,077	4,077
	Cr	8,153	8,153	8,153
	Al	-	-	-
1100	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,721	1,055	1,055
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,368	4,077	4,077
	Cr	4,346	8,153	8,153
	Al	1,030	-	-
1200	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,965	0,621	0,621
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,063	0,319	0,319
	Cr	5,605	6,214	6,214
	Al	0,065	-	-
1300	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1,217	0,422	0,422
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,698	0,915	0,915
	Cr	6,713	7,215	7,215
	Al	-	-	-
1400	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1,217	0,422	0,422
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,698	0,915	0,915
	Cr	6,713	7,215	7,215
	Al	-	-	-

#### 4.2. Закономірності гарячого пресування

Процес гарячого пресування сумішей оксид хрому - алюміній, як відомо, супроводжується частковим відновленням хрому з оксиду хрому. Крім того, при гарячому пресуванні відбувається в'язка течія  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і дифузійні процеси. Як видно з рис. 4.3, при температурі 1600 °C за 2-3 хв відбувається повна усадка вихідної суміші, і виходить практично безпористий матеріал. Інтенсивна усадка пояснюється утворенням рідкої фази алюмінію при 660 °C, так і підвищенням температури внаслідок екзотермічної реакції при 895 °C.

Процес гарячого пресування проводили при швидкому нагріванні зі швидкістю 400 град/хв. Тиск прикладали поступово, по мірі нагріву графітових прес-форм, а при нагріванні до 660 °C тиск різко піднімався до максимального. Це сприяло більш рівномірному розподілу розплавленого алюмінію в об'ємі кермету (рис. 4.6). Як видно з рис. 4.3, швидкість ущільнення суміші в часі зменшується. Зі збільшенням щільності зростає об'ємна в'язкість пористого тіла і сповільнюється швидкість об'ємної деформації. Порівняно з кінетичними кривими чистого оксиду хрому, при пресуванні кермету суміші оксид хрому - алюміній та ж щільність досягається при значно менших температурах і тисках пресування (рис. 4.3).

Рентгенофазний аналіз зразків, отриманих із суміші оксид хрому - алюміній різного складу, показав, що крім оксиду хрому і відновленого хрому утворюється твердий розчин  $(Cr, Al)_2O_3$ .

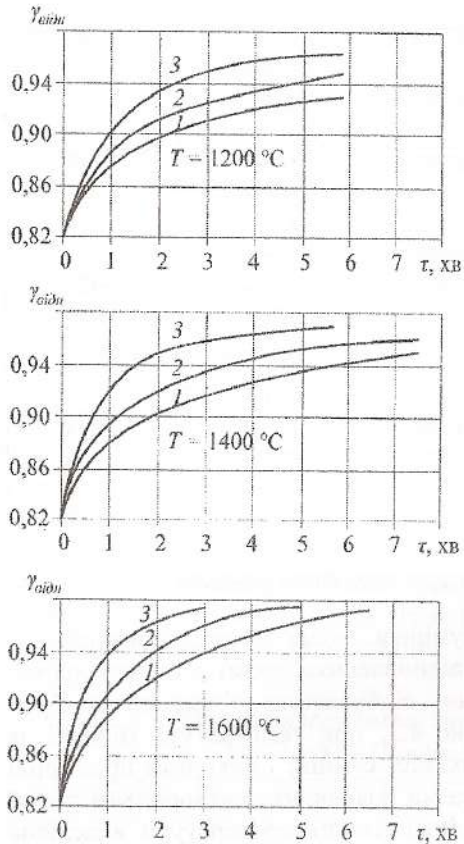


Рис. 4.3. Залежність відносної щільності керметів  $Cr_2O_3 - (Cr, Al)_2O_3 - 22$  мас. % Cr від температури, тиску і часу гарячого пресування: 1 -  $P = 15$  МПа; 2 -  $P = 22$  МПа; 3 -  $P = 30$  МПа

Отримані результати збігаються з даними [15], згідно з якими між  $Cr_2O_3$  і  $Al_2O_3$  в певному діапазоні температур утворюється твердий розчин (рис. 4.4). Оксид хрому та оксид алюмінію мають структуру корунду, утворену майже щільною упаковкою іонів кисню і іонами  $Al^{3+}$  (або  $Cr^{3+}$ ), які займають 2/3 наявних в такій упаковці октаедричних позицій, і формулу твердого розчину, що утворився, можна записати у вигляді  $Al_{2-x}Cr_xO_3 (0 \leq x \leq 2)$ . Коли  $x$  приймає проміжні значення, іони  $Al^{3+}$  і  $Cr^{3+}$  розподілені за октаедричними позиціями неупорядковано. В октаедричному вузлі може знаходитися  $Al^{3+}$  або  $Cr^{3+}$ . Ймовірність знаходження того чи іншого іона залежить від параметра складу  $X$ .

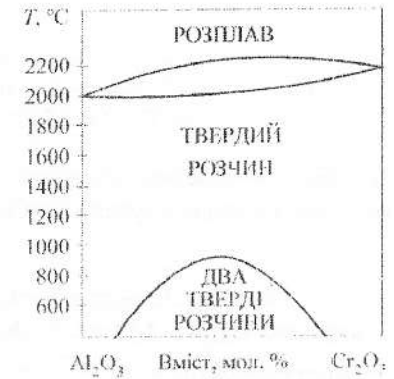


Рис. 4.4. Діаграма стану  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$  [15]

Якісний розподіл елементів на границях фаз кермету, отриманого із суміші  $Cr_2O_3 - 13$  мас. % Al, показаний на рис. 4.5.

З графіка розподілу хрому, кисню, алюмінію в гарячепресованому зразку, отриманому при  $T = 1400$  °C,  $\tau = 10$  хв і  $P = 30$  МПа, випливає, що між оксидною і металевою фазою існує перехідна зона шириною 2 мкм. З характеристики розподілу елементів на межі керамічної і металевої складової, а також однофазності кераміки біля границі з металом (рис. 4.5), можна припустити, що перехідна зона є твердим розчином  $Al_{2-x}Cr_xO_3$ .

Це підтверджується рентгенофазним аналізом і узгоджується з даними [15]. Крім того, у світлій фазі є тільки хром, що свідчить про його повне відновлення з  $Cr_2O_3$ .

Кількісний хімічний аналіз зразків, отриманий за допомогою програми ZAF-4 на скануючому електронному мікроскопі Camscan, дозволив встановити, що склад твердого розчину  $Cr_xAl_{2-x}O_3$  залежить не тільки від кількості алюмінію у вихідній суміші, але й від часу та температури гарячого пресування.

Таблиця 4.3

Залежність параметрів решітки  $a$  і  $c$  від складу вихідної суміші

№ з/п	Вихідна суміш	Фази	Параметри в (А)					
			$a_1$	$a_2$	$a_3$	$c_1$	$c_2$	$c_3$
1	$Cr_2O_3 - 9$ мас. % Al	$(Cr, Al)_2O_3$	4,94	4,93	4,92	13,30	13,36	13,43
		$O_3$	7	6	2	2	6	3
		$Cr_2O_3$						
2	$Cr_2O_3 - 13$ мас. % Al	$(Cr, Al)_2O_3$	4,94	4,93	4,92	13,36	13,41	13,43
		$O_3, Cr_2O_3$	1	6	2	6	0	3
		$Cr_2O_3$						
3	$Cr_2O_3 - 17$ мас. % Al	$(Cr, Al)_2O_3$	4,93	4,92	4,92	13,41	13,42	13,43
		$O_3, Cr_2O_3$	6	6	2	0	8	3
		$Cr_2O_3$						

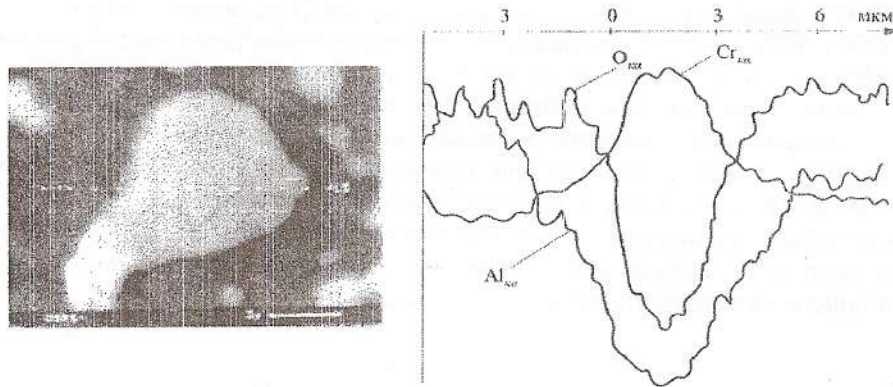


Рис. 4.5. Якісний розподіл елементів на границях фаз кермету  $(Cr, Al)_2O_3 - 22 \text{ мас. \% Cr}$ , отриманого гарячим пресуванням при  $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10 \text{ хв}$ ,  $P = 30 \text{ МПа}$

В табл. 4.4 наведені значення кількості хрому і алюмінію в зразку, отриманому з вихідної суміші  $Cr_2O_3 - 13 \text{ мас. \% Al}$  (рис. 4.6).

Таблиця 4.4

Вміст елементів у гарячепресованому зразку з суміші  $Cr_2O_3 - 13 \text{ мас. \% Al}$  при  $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$  та  $P = 30 \text{ МПа}$

Вміст елементів, мас. %	Час, хв		
	5	10	15
Алюміній	40,5	27	13,5
Хром	26	52	78

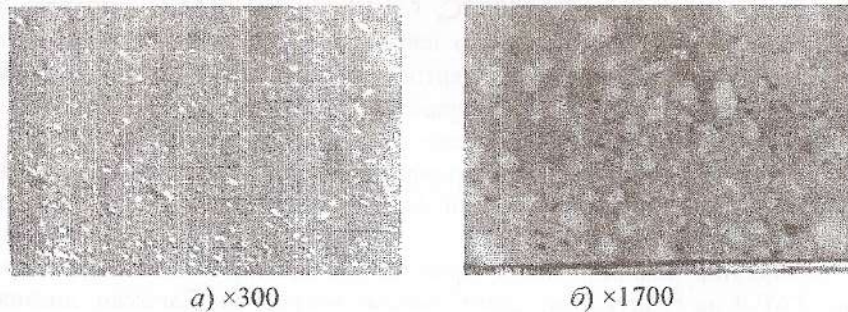


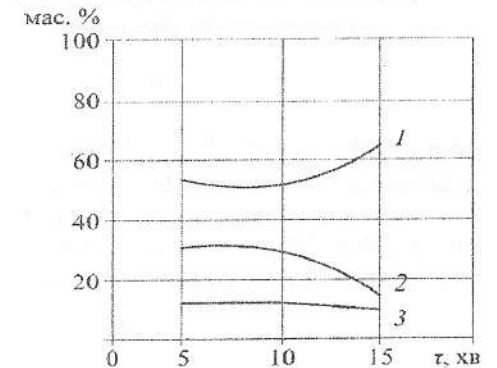
Рис. 4.6. Мікроструктура кермету  $(Cr, Al)_2O_3 - 22 \text{ мас. \% Cr}$ , отриманого гарячим пресуванням при  $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10 \text{ хв}$ ,  $P = 30 \text{ МПа}$

Рентгенівська зйомка проводилася у фільтрованому  $Cu_{K\alpha}$  випромінюванні з довжиною хвилі  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Подальші дослідження показали,

що оксидна сітка сильно деформована і представляє собою решітку оксиду хрому зі структурою  $R_3C$  і когерентно пов'язаною з нею решіткою складного оксиду  $(Al, Cr)_2O_3$  зі випадковою структурою. В таблиці 4.3 показана залежність параметрів решітки від вихідного складу суміші. Як видно з таблиці, параметри  $a_3$  та  $c_3$  практично не змінюються від кількості алюмінію у вихідній суміші. Це свідчить про те, що вони є параметрами решітки оксиду хрому  $Cr_2O_3$ . Рентгеноструктурний аналіз показав, що в твердому розчині, отриманому з суміші одного складу, параметри решітки змінюються  $a, a_2, c_1, c_2$ . Зміна параметрів решітки в твердому розчині, мабуть, пояснюється тим, що іони  $Cr^{3+}$  і  $Al^{3+}$  розташовані не хаотично, а утворюють скупчення однойменних іонів, що призводить до виникнення мікроскопічних областей двох типів, збагачених оксидом алюмінію і збагачених оксидом хрому, хоча на макроскопічному рівні твердий розчин здається гомогенним. В даному випадку ми маємо два тверді розчини з різними параметрами решітки. При зміні складу вихідної суміші відбувається відповідна зміна цих параметрів. Збільшення змісту алюмінію призводить до зменшення параметра  $a$  і збільшення параметра  $c$  в цілому до збільшення співвідношення  $cla$ , що призводить до зміни електронної структури. Залежність параметрів решітки  $a$  і  $c$  від складу вихідної суміші наведено в таблиці 4.3. Матеріали, наведені в табл. 4.3, представляють собою кермети  $(Cr, Al)_2O_3 - Cr$ .

З таблиці видно, що стехіометричний склад твердого розчину після 10 хв гарячого пресування буде відповідати формулі  $CrAlO_3$ , оскільки  $X$  в твердому розчині  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  дорівнює 1. На рис. 4.7 показана залежність зміни складу елементів кермету від часу гарячого пресування для кермету  $Cr_2O_3 - (Cr, Al)_2O_3 - 22 \text{ мас. \% Cr}$ , з цього видно, що зі збільшенням часу вміст хрому збільшується, а вміст алюмінію в оксидній фазі зменшується, що веде до зміни складу твердого розчину.

Рис. 4.7. Зміни концентрації елементів в темній фазі кермету  $Cr_2O_3 - (Cr, Al)_2O_3 - 22 \text{ мас. \% Cr}$  при  $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$  та  $P = 30 \text{ МПа}$  в залежності від часу гарячого пресування: 1 – вміст хрому; 2 – вміст алюмінію; 3 – вміст кисню



З проведених досліджень випливає, що в результаті взаємодії оксиду хрому з алюмінієм на границях фаз оксид-метал утворюється твердий розчин змінного складу  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Кількісний склад цього розчину залежить як від складу вихідної суміші, так і від температури і часу гарячого пресування.

### 4.3. Утворення зв'язку оксид хрому – хром

Відомо, що міцність керметів системи MeO-Me в цілому визначається найменш міцним її елементом [40]. Як зазначалося у п. 4.2, в результаті алюмінотермічного відновлення хрому з оксиду хрому на границях фаз утворюється твердий розчин  $Al_{2-x}Cr_xO_3$ , який представляє собою проміжну фазу і впливає на міцність контакту метал-оксид. Границю контакту метал (1) - оксид (2) можна представити за спрощеною схемою рис. 4.8. Збільшення міцності зв'язку на границях фаз можливе за умови, якщо  $U_{1-2} < U_2$ ,  $U_3 > U_{1-2}$ ,  $U_{1-3} > U_{1-2}$  [40]. Вона реалізується в системах, що утворюють проміжну фазу  $U_{1-3}$ ,  $U_{2-3}$ .

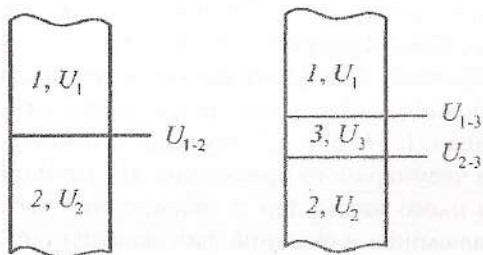


Рис. 4.8. Спрощена модель границі контакту метал (1) - оксид (2):  $U_1, U_2, U_3$  – міцність фаз,  $U_{1-2}, U_{1-3}, U_{2-3}$  – міцність зв'язку на міжфазних границях

Як відомо, зв'язок на границі фаз здійснюється за величиною роботи адгезії, яка виражається рівнянням:

$$W_a = j_A + j_B - j_{AB}, \tag{4.3}$$

де  $W_a$  – робота адгезії;  $j_A$  – вільна поверхнева енергія фази A;  $j_B$  – вільна поверхнева енергія фази B;  $j_{AB}$  – енергія границь зерен A-B.

Значення енергії міжфазної взаємодії, розраховані за методом, описаним у роботі [40], наведено в табл. 4.5. Як видно з таблиці, значення роботи адгезії в системі оксид хрому - алюміній вище, ніж оксид хрому - хром.

$$W_a = W_B + W_x, \tag{4.4}$$

де  $W_B$  – енергія ван-дер-ваальсової взаємодії;  $W_x$  – енергія хімічної взаємодії.

Іонізаційний потенціал кисневого аніона згідно з [58] прийнятий рівним 3,88 А. Іонізаційні потенціали металів і їх радіусів взяті з роботи [81]. Розрахункові значення енергії хімічної взаємодії нижче експериментальних. Тут, мабуть, виявляється нехтування контактною взаємодією оксидів з металами з утворенням шпінелей або їх розчинності. Так, в роботі [1] було встановлено, що розчинення 4 %  $Cr_2O_3$  в поверхневому шарі  $Al_2O_3$  товщиною близько 10 нм забезпечує зниження енергії на 5,46 кДж/моль. Розрахунок дає зменшення міжфазового натягу на 2100 МДж/м<sup>2</sup>.

Таблиця 4.5

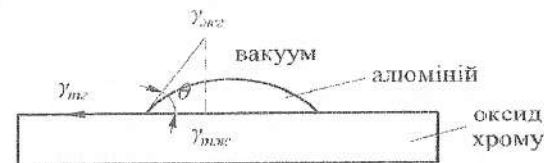
Крайовий кут змочування та енергетичні характеристики системи оксид – метал

Система	T, К	Робота адгезії та її складові, МДж/м <sup>2</sup>				θ, град		j <sub>L</sub> , МДж/м <sup>2</sup>	Література
		W <sub>x</sub>	W <sub>B</sub>	Розрахунок	Експеримент	Розрахунок	Експеримент		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al	1500	510	243	753	1260	98	60	840	[64]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr	2173	0	285	285	2260	145	65	1590	[64]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al	1873	730	235	955	1400	118	60	1640	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr	1873	605	260	865	1360	120	65	798	

Дослідження авторів [15, 135] показують, що оксид хрому взаємодіє з металом активніше, ніж  $Al_2O_3$  і  $ZrO_2$ . Це пояснюється тим, що термодинамічна стабільність  $Cr_2O_3$  нижче, а тиск продуктів його дисоціації вище, ніж для  $Al_2O_3$  і  $ZrO_2$  [82]. В процесі гарячого пресування системи  $Cr_2O_3$  - Al алюміній плавиться з утворенням рідкої фази. Від розподілу розплавленого алюмінію за обсягом зразка багато в чому залежить структура і властивості одержуваного кермету, оскільки розплавлений при 660 °С Al, що змочує оксид хрому, починає взаємодіяти з ним при температурі 825 °С. Схема рівноваги краплі рідини алюмінію на твердій поверхні оксиду хрому показана на рис. 4.9.

$$\frac{\gamma_{mz} - \gamma_{mж}}{\gamma_{жz}} = \cos \theta. \tag{4.5}$$

Рис. 4.9. Схема змочування алюмінієвою краплею підкладки з оксиду хрому



На рис. 4.10 наведена мікроструктура алюмінієвої краплі, отриманої на підкладці з оксиду хрому при температурі 1200 °С у вакуумі  $P = 10^{-2}$  МПа. Проведений хімічний аналіз елементів у трьох точках алюмінієвої краплі і в трьох точках підкладки з оксиду хрому. Встановлено, що у міру наближення до границі оксид-метал з боку алюмінієвої краплі вміст хрому зростає від 0,727 мас. % до 6,184 мас. %, вміст алюмінію зменшується від 92,235 мас. % до 90,824 мас. %. Значення кисню збільшується від 0,672 мас. % до 3,05 мас. %. В підкладці з оксиду хрому з віддаленням від границі розділу вміст алюмінію зменшується від 0,693 мас. % до 0,108 мас. %. Вміст кисню збільшується від 5,116 мас. % до 5,820 мас. %. Збільшення кисню на поверхні алюмінієвої краплі пов'язано з утворенням оксидної плівки.

В табл. 4.6 наведено результати кількісного хімічного аналізу елементів в точці 2 і в точці 3 зразка, мікроструктура якого показана на рис. 4.10.

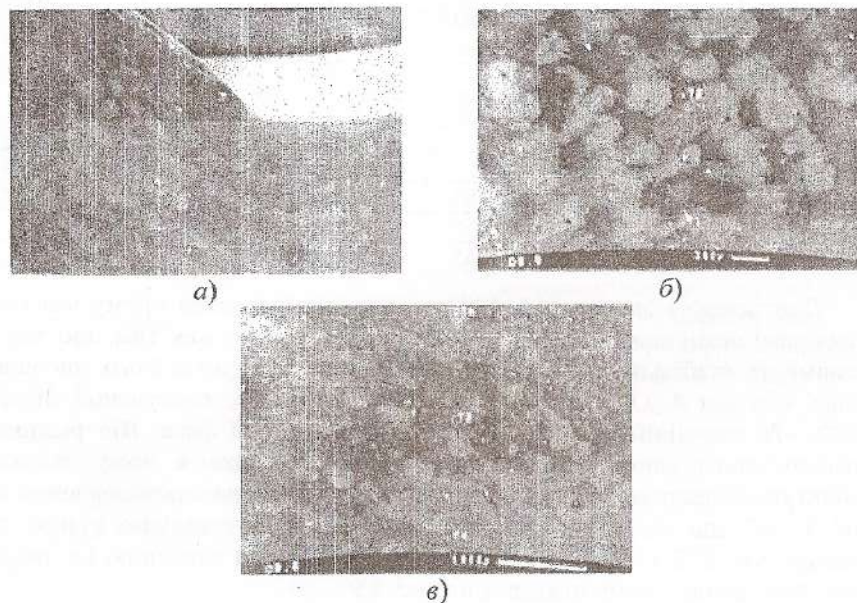


Рис. 4.10. Мікроструктура алюмінієвої краплі, отриманої на підкладці з оксиду хрому при  $T = 1200$  °С у вакуумі,  $10^{-2}$  МПа: а – загальний вигляд алюмінієвої краплі на підкладці; б – хімічний аналіз елементів в алюмінієвій краплі; в – хімічний аналіз елементів на підкладці з оксиду хрому

Як видно з табл. 4.6, в середині алюмінієвої краплі в точці 2 вміст кисню незначний, проте вміст продифундованого хрому в точці 2 становить 2,94 мас. % проти 0,186 мас. % алюмінію в точці 3 оксидної підкладки.

Таблиця 4.6

Кількісний аналіз в точках модельного зразка, отриманого в вакуумі при  $T = 1200$  °С

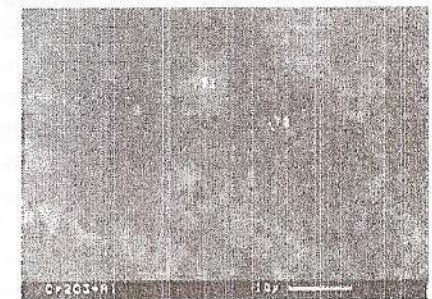
Вміст елементів, % мас.					
Точка 2			Точка 3		
Cr	Al	O	Cr	Al	O
2,940	95,776	1,329	96,195	0,186	3,114

Проведені дослідження показують, що в процесі взаємодії оксиду хрому і алюмінію відбувається взаємна дифузія іонів хрому і алюмінію.

#### 4.4. Структура і властивості керметів, отриманих частковим відновленням оксиду хрому алюмінієм

Раніше було встановлено, що в результаті алюмінотермічного відновлення оксиду хрому можна отримати кермети складу  $Cr_2O_3 - (Cr, Al)_2O_3 - Cr$ . Властивості цих керметів багато в чому визначаються як властивостями металу кераміки, об'ємного співвідношення і адгезії між ними, так і умовами їх отримання, що залежать від вихідного стану порошків, їх форми і розмірів. На рис. 4.11 показана мікроструктура кермету  $Cr_2O_3 - (Cr, Al)_2O_3 - 15$  мас. % Cr, отриманого гарячим пресуванням, і суміші  $Cr_2O_3 - 9$  мас. % Al при  $T = 1400$  °С,  $P = 30$  МПа і  $\tau = 5$  хв. Мікрорентгеноспектральний і рентгенофазний аналіз показав, що вона складається з оксидної матриці і включень хрому (на рисунку світла фаза). Як видно з рис. 4.11, поряд з частинками хрому розміром до 2 мкм, розподіленими по всьому об'єму кермету, існують поодинокі крупні зерна хрому з розміром 10÷15 мкм.

Рис. 4.11. Структура кермету  $(Cr, Al)_2O_3 - 15$  мас. % Cr, отриманого гарячим пресуванням при  $T = 1400$  °С,  $P = 30$  МПа,  $\tau = 10$  хв,  $\times 1000$



У таблиці 4.7 наведено вміст хрому та алюмінію на границі оксид хрому - алюмінію, де алюмінієва крапля на оксидній підкладці отримана у вакуумі  $10^{-2}$  МПа при температурі 1400 °С.

З даного хімічного аналізу випливає, що на границі фаз відбувається взаємна дифузія хрому і алюмінію, причому хром більш активний, ніж



алюміній. Кут змочуваності між оксидом хрому і алюмінієм менший, ніж кут оксид алюмінію - хром або оксид хрому - хром (табл. 4.5). Завдяки хорошій змочуваності з оксидом хрому розплавлений в процесі гарячого пресування алюміній активно взаємодіє з  $Cr_2O_3$ , частково відновлюючи хром.

Таблиця 4.7

**Вміст хрому і алюмінію на границі оксид - хром - алюміній**

Вміст елементів, % мас.											
Точка 1		Точка 2		Точка 3		Точка 4		Точка 5		Точка 6	
Cr	Al	Cr	Al	Cr	Al	Cr	Al	Cr	Al	Cr	Al
99,1	0,4	45,9	53,7	13,7	85,8	7,1	92,4	6,0	93,7	98,9	0,3
61	23	46	06	07	56	97	75	27	61	17	39

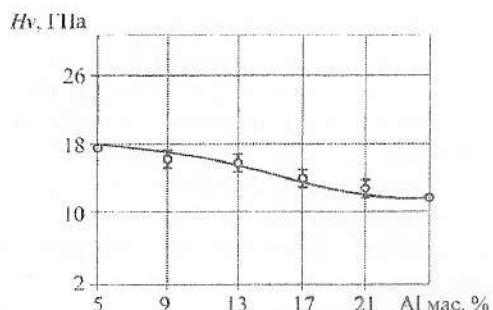


Рис. 4.12. Залежність твердості керметів  $Cr_2O_3 - Cr - (Cr, Al)_2O_3$  гарячепресованих при  $T = 1600^\circ C$ ,  $P = 30$  МПа,  $\tau = 10$  хв в залежності від кількості алюмінію у вихідній суміші

Кількісний аналіз розподілу хрому, алюмінію, кисню (табл. 4.8), отриманий за допомогою рентгенівського енергодисперсного методу із залученням програм математичного забезпечення ZAF-4, показав, що світла фаза складається з хрому, алюмінію, тоді як темна – з хрому, алюмінію, кисню. З підвищенням температури кількість алюмінію в темній фазі збільшується, а у світлій убуває. Вміст хрому у світлій фазі зростає, а вміст кисню зменшується. Вимірювання твердості керметів  $Cr_2O_3 - (Cr, Al)_2O_3 - Cr$  показало, що вона залежить від кількості відновленого хрому. Це наочно видно з рис. 4.14. Зі збільшенням кількості алюмінію у вихідній суміші твердість кермету падає, що можна пояснити збільшенням кількості більш м'якої металевої складової. Вимірювання мікротвердості окремих фаз цього кермету показало, що мікротвердість темної фази дорівнює  $26 \pm 0,15$  ГПа, тоді як мікротвердість світлої фази дорівнює  $12 \pm 0,5$  ГПа при навантаженні на індентор 520 г. Як відомо, мікротвердість хрому в залежності від домішок в ньому і способу отримання коливається в межах від 2 до 10 ГПа [80]. Підвищену твердість хрому в даному випадку можна пояснити наявністю домішок алюмінію і заліза.

Таблиця 4.8

**Результати кількісного аналізу розподілу хрому, алюмінію і кисню в кермету  $Cr_2O_3 - (Cr, Al)_2O_3 - 15$  мас. % Cr гарячепресованих на повітрі**

№ з/п	Параметри гарячого пресування $P=30$ МПа, $\tau=10$ хв	Вміст елементів, % мас.					
		Світла фаза			Темна фаза		
		Cr	Al	O	Cr	Al	O
1	$T=1400^\circ C$	96,328	0,365	3,316	63,597	10,291	26,118
2	$T=1500^\circ C$	96,419	0,295	3,286	61,872	12,715	26,813
3	$T=1600^\circ C$	96,619	0,186	3,195	60,865	12,612	27,123

Залежність міцності кермету від часу гарячого пресування показана на рис. 4.13.

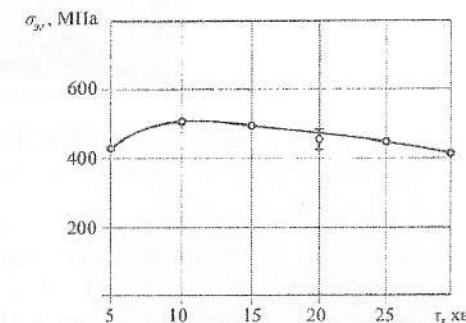


Рис. 4.13. Залежність міцності кермету  $Cr_2O_3 - 22$  мас. % Cr від часу гарячого пресування при  $T = 1600^\circ C$  і  $P = 30$  МПа

Для кермету з вмістом до 22 мас. % Cr найбільша міцність досягається при температурі  $1600^\circ C$  і часі гарячого пресування 10 хв (рис. 4.14).

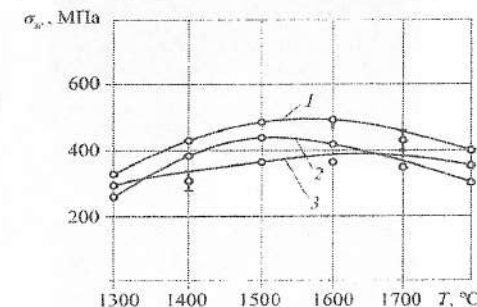


Рис. 4.14. Залежність міцності керметів на висин від температури гарячого пресування при  $\tau = 10$  хв і  $P = 30$  МПа:  
 1 –  $(Cr, Al)_2O_3 - 22$  мас. % Cr;  
 2 –  $(Cr, Al)_2O_3 - 30$  мас. % Cr;  
 3 –  $(Cr, Al)_2O_3 - 15$  мас. % Cr

З наведеної на рис. 4.15 структури кермету  $Cr_2O_3 - (Cr, Al)_2O_3 - 22$  мас. % Cr видно, що зерна металевого хрому розподілені в об'ємі оксидної матриці у вигляді окремих скупчень дрібних частинок, що можна пояснити нерівномірним розподілом рідкого алюмінію в об'ємі зразка в процесі гарячого пресування.

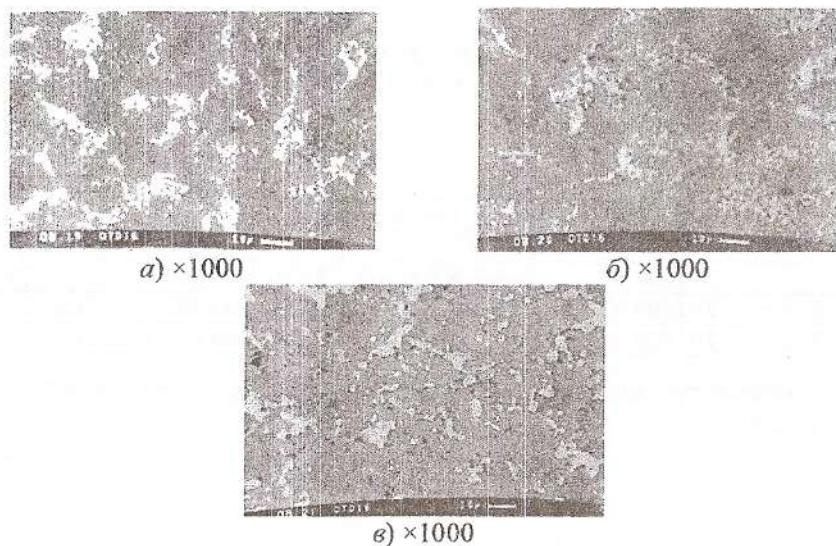


Рис. 4.15. Структура кермету  $(Cr, Al)_2O_3 - 22 \text{ мас. \% Cr}$ , гарячепресованого при  $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 30 \text{ МПа}$  і часі витримки 5 хв (а), 10 хв (б), 15 хв (в)

Цей кермет під час гарячого пресування протягом 5 хв руйнується, в основному, по границях зерен (рис. 4.16 – а, е), потім зі збільшенням часу гарячого пресування до 10 хв зростає частка транскристалітного руйнування керамічної фази (рис. 4.16 – б, д).

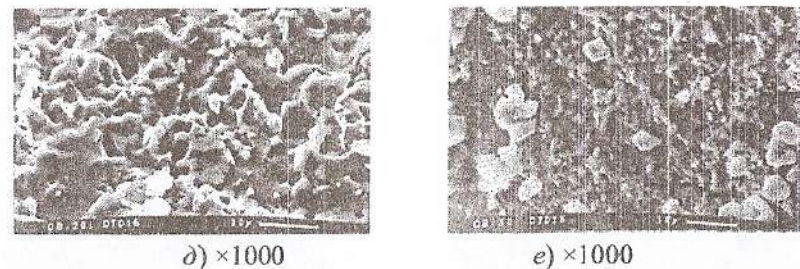
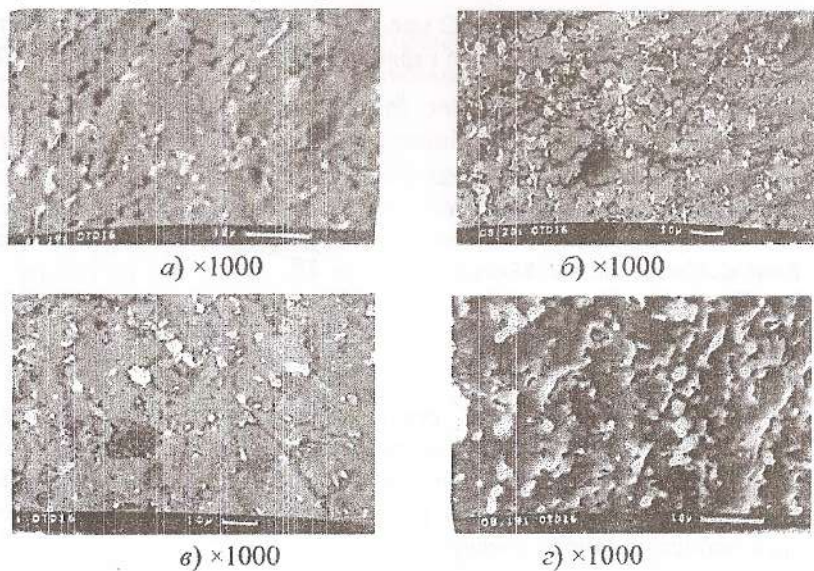


Рис. 4.16. Фазовий контраст (а, б, в) і топографія поверхні (г, д, е) керметів  $(Cr, Al)_2O_3 - 22 \text{ мас. \% Cr}$  гарячепресованих при  $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 30 \text{ МПа}$  і часі витримки 5 хв (а, г), 10 хв (б, д), 15 хв (в, е)

В п. 4.1 було встановлено, що склад твердого розчину  $Cr_xAl_{2-x}O_3$ , який утворюється на границі фаз, залежить не тільки від кількості, але і від часу і температури гарячого пресування. Підвищена міцність при  $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $\tau = 10 \text{ хв}$  пояснюється, мабуть, утворенням найбільш міцного зв'язку на границях фаз відповідного твердому розчину еквімолярного складу  $CrAlO_3$ . Структура і фрактограма зламу цього кермету наведена на рис. 4.17.

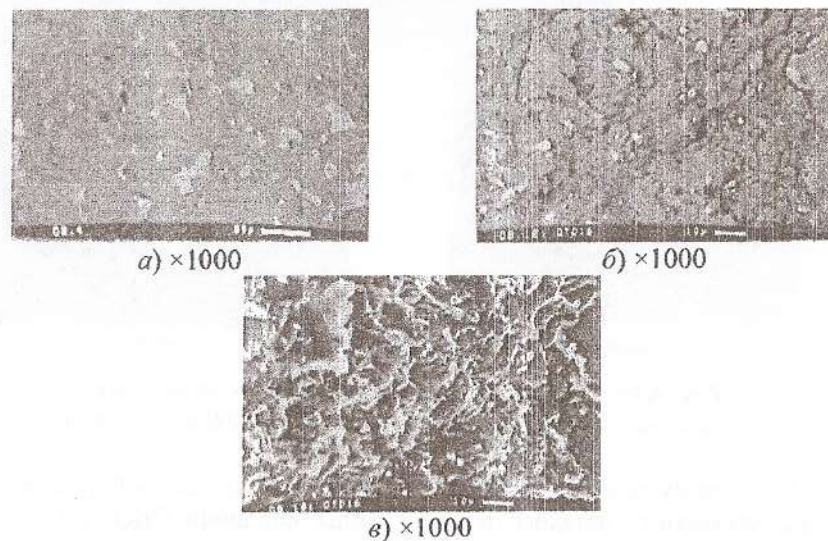


Рис. 4.17. Структура (а) та фрактограма зламу (б, в) кермету  $(Cr, Al)_2O_3 - 22 \text{ мас. \% Cr}$  гарячепресованого при  $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 30 \text{ МПа}$  і часі витримки 10 хв

Округла форма зерен відновленого хрому (рис. 4.18, рис. 4.19) пояснюється процесами розчинення – осадження в процесі гарячого пресування.

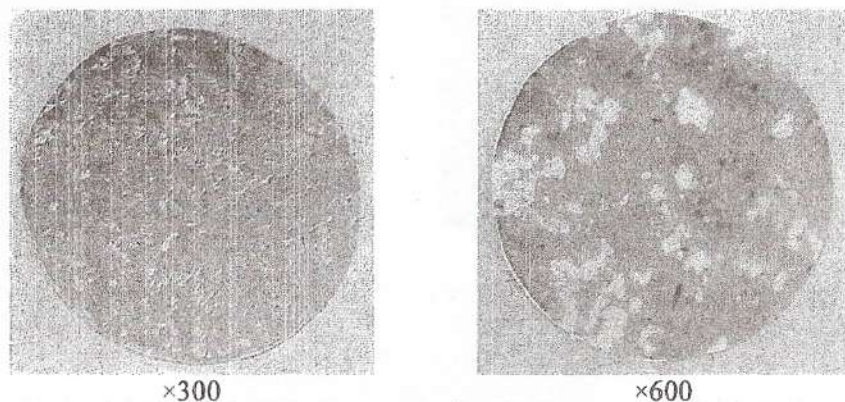


Рис. 4.18. Структура кермету  $(Cr, Al)_2O_3$  - 30 мас. % Cr, гарячепресованого при  $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 30\text{ МПа}$  і  $\tau = 5\text{ хв}$

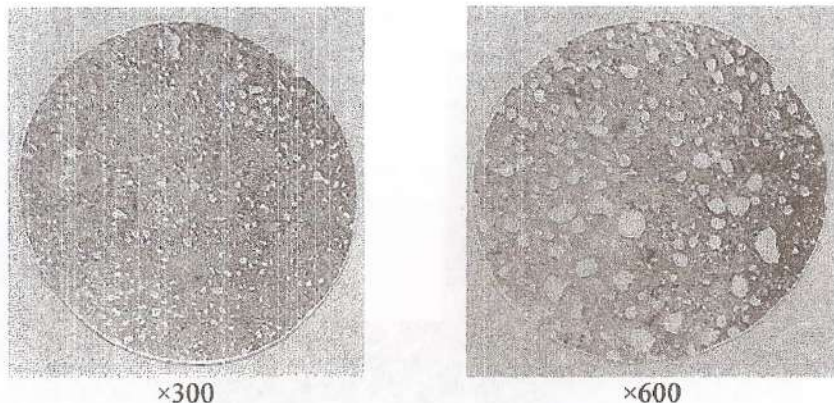


Рис. 4.19. Структура кермету  $(Cr, Al)_2O_3$  - 30 мас. % Cr, гарячепресованого при  $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 30\text{ МПа}$  і  $\tau = 10\text{ хв}$

На відміну від них зерна кермету  $Cr_2O_3$  - 22 мас. % Cr, де вихідну суміш отримують шляхом перемішування порошоків  $Cr_2O_3$  і Cr, мають багатогранну форму (рис. 4.20).

Найбільша в'язкість кермету отримана при вмісті 22 мас. % відновленого хрому, який відповідає 13 мас. % алюмінію у вихідній суміші (рис. 4.21). Підвищена в'язкість руйнування при цьому пояснюється згинанням фронту тріщини при взаємодії з зернами хрому, що відрізняються більшою стійкістю до руйнування, ніж сама оксидна матриця, і для по-

дальшого поширення такої криволінійної тріщини потрібні великі напруги (рис. 4.22).

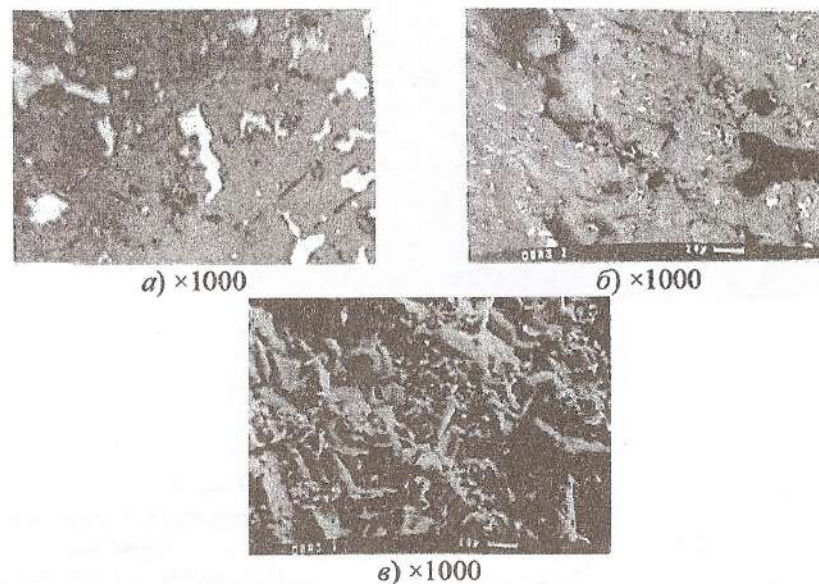


Рис. 4.20. Структура (а) та фрактограма зламу (б, в) кермету  $(Cr, Al)_2O_3$  - 20 % Cr, гарячепресованого при  $T = 1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 30\text{ МПа}$  і часі витримки 10 хв

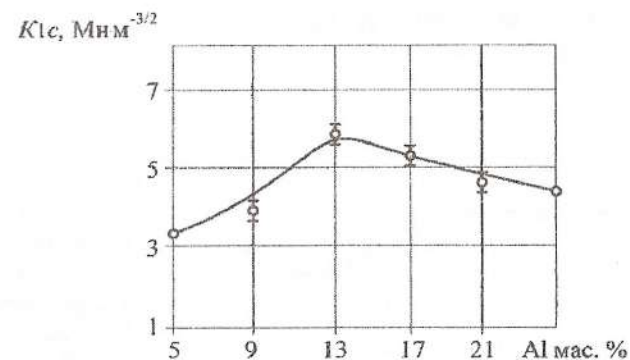


Рис. 4.21. Зміна тріщиностійкості кермету  $(Cr, Al)_2O_3$  - 22 мас. % Cr, гарячепресованого при  $T = 1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 30\text{ МПа}$  і  $\tau = 10\text{ хв}$  в залежності від домішок



Рис. 4.22. Картина розповсюдження тріщини в керметі  $(Cr, Al)_2O_3 - 22 \text{ мас. \% Cr}$

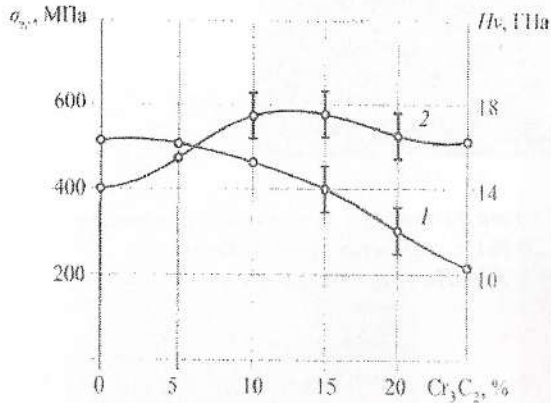


Рис. 4.23. Залежність міцності (1) і твердості (2) керметів  $(Cr, Al)_2O_3 - 22 \text{ мас. \% Cr}$  від кількості домішок  $Cr_3C_2$ , отриманих гарячим пресуванням при  $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 30 \text{ МПа}$  і  $\tau = 10 \text{ хв}$

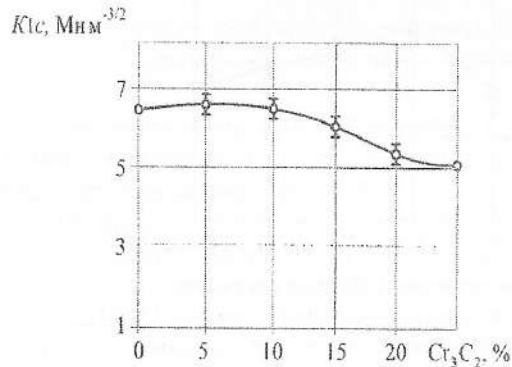


Рис. 4.24. Зміна тріщиностійкості кермету  $Cr_2O_3 - (Cr, Al)_2O_3 - 22 \text{ мас. \% Cr}$ , гарячепресованого при  $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 30 \text{ МПа}$  і  $\tau = 10 \text{ хв}$  залежно від домішків карбіду хрому

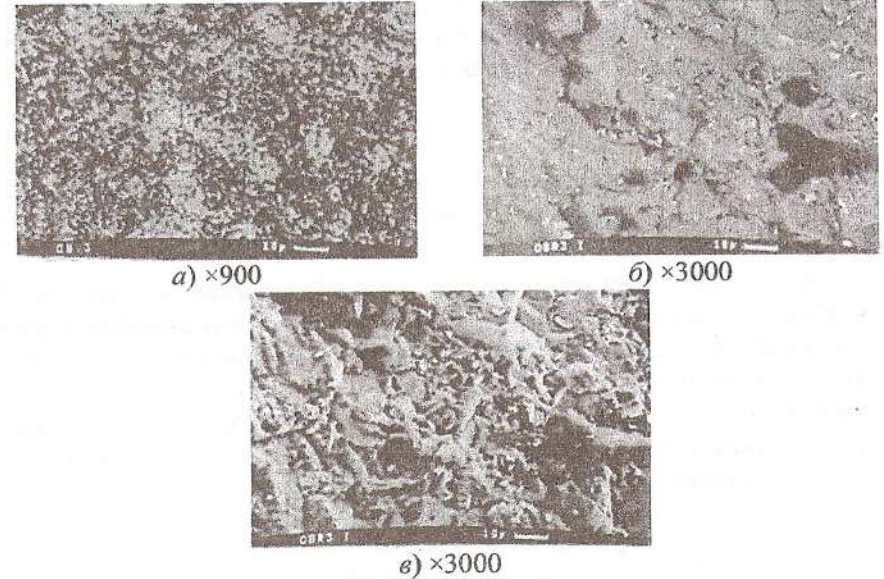
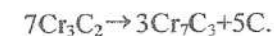


Рис. 4.25. Мікроструктура (а) та фрактограма зламу (б, в) керметів  $(Cr, Al)_2O_3 - 22 \text{ \% Cr}$ , отриманих гарячим пресуванням при  $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 30 \text{ МПа}$  і  $\tau = 10 \text{ хв}$

Дослідження ріжучих властивостей керметів оксид хрому - хром, отриманих частковим відновленням оксиду хрому алюмінієм, показало, що вони мають достатню міцність і в'язкість руйнування, однак невелика твердість (рис. 4.12) не дозволяє використовувати їх в якості ріжучого матеріалу. З метою підвищення твердості цих керметів додавалися різні тверді добавки  $TiC$ ,  $TaC$ ,  $ZrC$ . Однак, внаслідок утворення макропор від газовиділень при активній взаємодії цих фаз з оксидом хрому, підвищити твердість не вдалося. Найбільш вдалою добавкою з'явився карбід хрому  $Cr_3C_2$ , який дозволив підвищити твердість і міцність кермету. Як видно з рис. 4.23 і рис. 4.24, найбільш оптимальною добавкою є 10 мас. % карбіду хрому. Мікроструктура і фрактограма зламів найбільш міцного кермету показані на рис. 4.25. Карбід хрому, який знаходиться на границі з хромом (сіра фаза), сприяє його подрібненню та утворенню дрібнодисперсного хрому, за рахунок якого підвищуються механічні властивості кермету. Подрібнення хрому відбувається внаслідок взаємодії оксидної плівки хрому з вуглецем, який утворюється при переході вищого карбіду у нижчий, згідно з реакцією [27]:



Таким чином, введення добавок карбіду хрому дозволяє підвищити твердість і в'язкість руйнування кермету  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3 - \text{Cr}$ , незначно знижуючи при цьому межу міцності на вигин.

#### 4.5. Корозійна стійкість і стійкість проти високотемпературного окислення керметів оксид хрому - хром

Відомо, що оксид хрому володіє високою корозійною стійкістю [80]. У зв'язку з цим видається цікавим дослідити корозійну стійкість керметів, отриманих на основі оксиду хрому. Раніше було встановлено, що хімічний склад твердого розчину в кермету  $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3 - \text{Cr}$  можна описати формулою  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). На рис. 4.26 і 4.27 показано зміну вмісту хрому, алюмінію і кисню в твердому розчині в залежності від часу гарячого пресування.

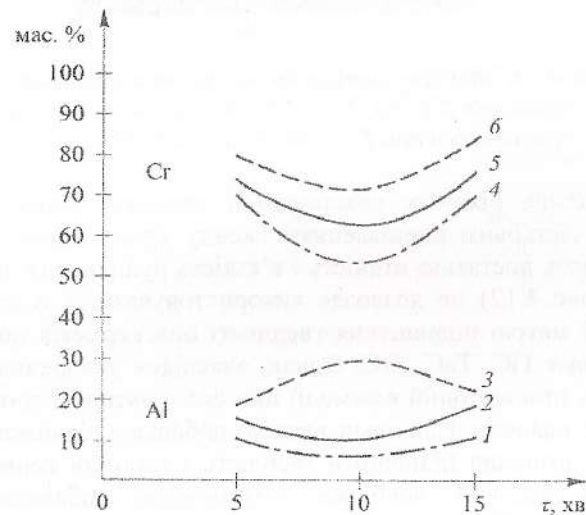


Рис. 4.26. Вміст алюмінію 1, 2, 3 і хрому: 4, 5, 6 в твердому розчині кермету  $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3 - \% \text{Cr}$ , гарячепресованого при  $T = 1600^\circ\text{C}$ ,  $P = 30 \text{ МПа}$  залежно від часу гарячого пресування:  
3, 4 – вміст відновленого хрому 15 мас. %;  
2, 5 – вміст відновленого хрому 22 мас. %;  
1, 6 – вміст відновленого хрому 30 мас. %

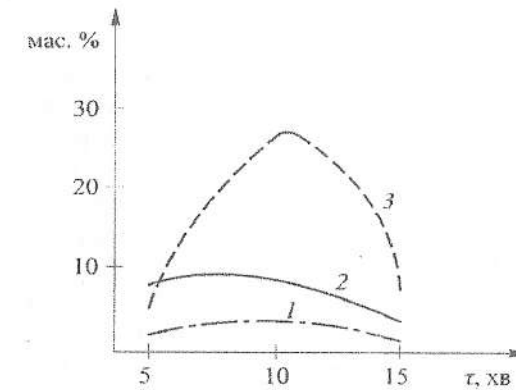


Рис. 4.27. Вміст кисню в твердому розчині кермету  $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3 - \text{Cr}$ , гарячепресованого при  $T = 1600^\circ\text{C}$ ,  $P = 30 \text{ МПа}$  залежно від часу гарячого пресування:  
1 – вміст відновленого хрому 30 мас. %;  
2 – вміст відновленого хрому 15 мас. %;  
3 – вміст відновленого хрому 22 мас. %

Кількісний аналіз, зроблений на скануючому електронному мікроскопі Camscan за програмою ZAF-4, показав, що при часі гарячого пресування 10 хв вміст хрому та алюмінію проходить через екстремум, причому вміст хрому мінімальний. Це свідчить про те, що 10 хв є оптимальним часом гарячого пресування, при якому йде повний процес взаємодії оксиду хрому з алюмінієм з утворенням твердого розчину складу  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Рентгеноструктурний аналіз підтверджує наявність твердого розчину. Збільшення вмісту кисню в темній фазі при часі витримки 10 хв, мабуть, пов'язано з тим, що утворення твердого розчину супроводжується захопленням кисню з повітряного середовища. Світла фаза в основному складається з хрому (96-98 мас. %) і невеликої кількості кисню, який у вигляді оксидної плівки покриває зерна хрому.

Дослідження в найбільш агресивному середовищі сірчаної кислоти показали, що найбільш корозійностійким є кермет з вмістом 22 мас. % хрому, при цьому оптимальний час гарячого пресування становить 10 хв. В подальшому для порівняльних випробувань на корозійну стійкість використовувався кермет  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 22 \text{ мас. \% Cr}$ , отриманий при температурі  $1600^\circ\text{C}$  і часі гарячого пресування 10 хв. На рис. 4.28 зібрані криві розчинення хрому з композитами на основі оксиду хрому. Як видно з рисунка, стаціонарний потенціал хрому зрушений в позитивну сторону на 0,5 В. В області потенціалів від стаціонарного до 1,1 В всі матеріали пасивні.

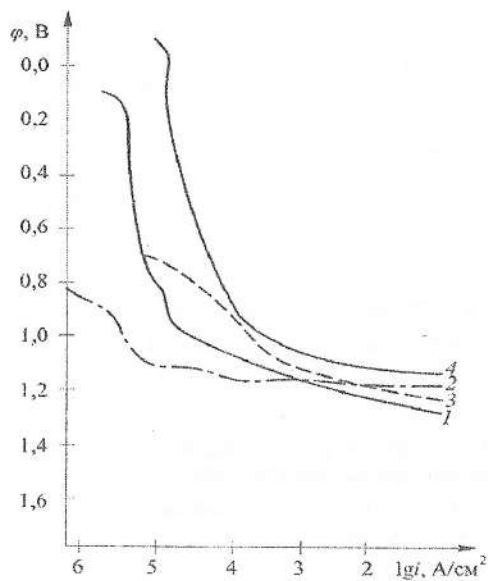


Рис. 4.28. Анодні поляризаційні криві кермету  $Cr_2O_3 - 22\% Cr$  (1),  $(Cr, Al)_2O_3 - 22\% Cr$  (3),  $Cr_2O_3 - 22\% Cr_3C_2$  (4) та хрому (2)

поляризаційні криві зближуються, оскільки у всіх випадках розчинення хрому протікає у вигляді іонів шестивалентного хрому.

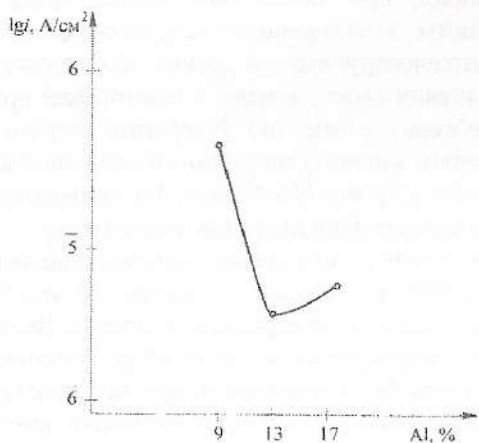


Рис. 4.29. Залежності струмів анодного розчинення при  $\phi = 0,4$  від концентрації введеного алюмінію у вихідній суміші

Відомо, що хром покритий суцільною оксидною плівкою [80], яка підвищує його корозійну стійкість. З даного рисунка видно, що при додаванні до оксиду хрому металевого хрому швидкість розчинення зменшується на порядок. В області потенціалів від 0,8 до 0,2 В спостерігається активне розчинення, характерне для хрому без оксидної плівки. Криві розчинення керметів  $Cr_2O_3 - 22\% Cr$  і  $(Cr, Al)_2O_3 - 22\% Cr$  близькі, оскільки твердий розчин містить оксид алюмінію.

На всіх поляризаційних кривих в області потенціалів, позитивніших, ніж 1,1 В, спостерігається різке зростання анодного струму. При цьому

На рис. 4.29 наведена залежність швидкості розчинення кермету від концентрації введеного алюмінію у вихідній суміші. Збільшення концентрації викликає зниження швидкості розчинення кермету, причому оптимальна концентрація алюмінію у вихідній суміші становить 13 мас. %.

Порівняння корозійної стійкості кермету  $(Cr, Al)_2O_3 - 22\% Cr$  з керамікою ВОК 60 (60 мас. %  $Al_2O_3 - 40\% TiC$ ) показало, що цей кермет має більш висо-

ку корозійну стійкість і може використовуватися в різних агресивних середовищах.

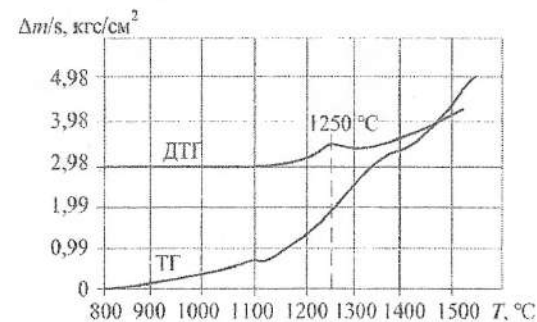
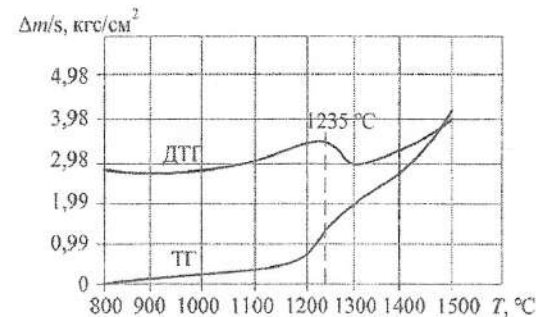
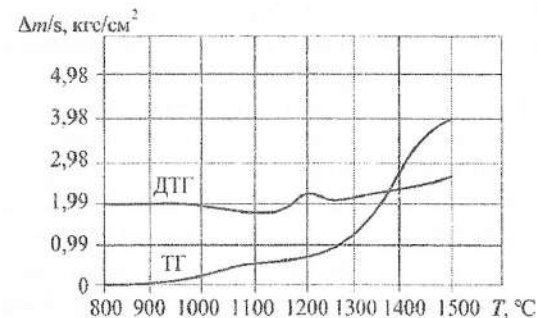


Рис. 4.30. Дериватограми окислення керметів з вмістом хрому 15 мас. % (а), 22 мас. % (б), 30 мас. % (в)

Оскільки процес різання відбувається при високих температурах, то важливе значення має дослідження керметів  $(Cr, Al)_2O_3 - Cr$  на стійкість проти високотемпературного окислення. За допомогою дериватограм визначена температура початку інтенсивного окислення (15, 22, 30 мас. %) в залежності від вмісту відновленого хрому.

З аналізу дериватографічних кривих випливає, що в початковий період нагрівання на термогравіметричних кривих (ТГ) спостерігається незначний приріст маси  $0,99 \div 1,1 \text{ г/см}^2$ , однак починаючи з температури  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  відбувається інтенсивне окислення, в результаті чого приріст маси різко збільшується. Із збільшенням кількості  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в твердому розчині збільшується температура початку інтенсивного окислення. Оскільки криві ДТГ являють собою похідні ТГ-кривих, то площа під ними точно відповідає зміні маси [161].

Таким чином, проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що кермети оксид хрому - хром мають досить високу стійкість проти окислення, що дуже важливо в умовах різання металів, коли при підвищених температурах на різучій кромці відбувається подібний процес окислення.

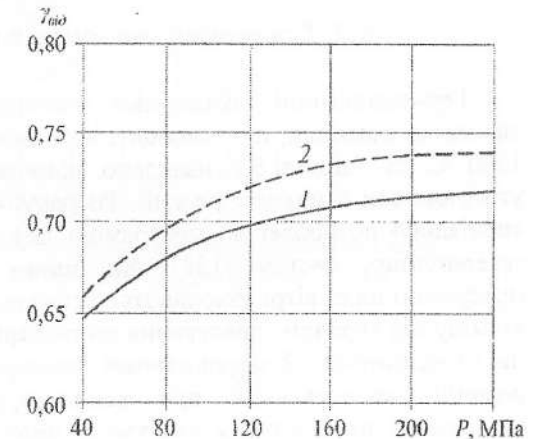
## РОЗДІЛ 5

### ЗАКОНОМІРНОСТІ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-AlN}$

#### 5.1. Холодне і гаряче пресування сумішей $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-AlN}$

З метою максимального ущільнення матеріалу на початковій стадії, для зниження температури і часу гарячого пресування суміші оксид хрому - нітрид алюмінію попередньо пресували в сталевих прес-формах. Як видно з рис. 5.1, найбільш щільні зразки виходять при пресуванні у вакуумі. Це пояснюється тим, що при пресуванні на повітрі його тиск може доходити до  $10 \text{ МПа}$  [88]. В подальшому після зняття навантаження стиснене повітря розширюється і призводить не тільки до збільшення пористості, але і в деяких випадках до розшарування зразка.

Рис. 5.1. Залежність відносної щільності від тиску при холодному пресуванні в середовищі повітря – 1 і вакуумі – 2



Відомо, що при пресуванні звичайних вогнетривких мас в інтервалі тисків  $10 \div 200 \text{ МПа}$  (до появи пружної «віддачі» пресування) залежність між щільністю пресування і тиском пресування виражається формулою Бережного [88]:

$$\Pi = a - b \cdot \lg P, \quad (5.1)$$

де  $\Pi$  – загальна пористість, %;  $a$ ,  $b$  – постійні коефіцієнти;  $P$  – тиск пресування.

Стала  $a$  виражає пористість маси перед пресуванням і рівна для всіх мас  $\approx 50\%$ . Стала  $b$  відображає спроможність речовини до ущільнення і залежить від складу і реологічних властивостей порошків.

Порівняння розрахункових і експериментальних значень пористості у разі пресування на повітрі показало, що вони приблизно однакові.

Після холодного пресування у вакуумі зразки встановлювали в графітові прес-форми і піддавали гарячому пресуванню. Гаряче пресування проводили при температурах  $1500\div 1700\text{ }^\circ\text{C}$  і тисках  $15\div 30\text{ МПа}$ . Кінетика гарячого пресування суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 15\text{ мас. \% AlN}$  показана на рис. 5.2. Як видно з рисунка, із підвищенням тиску і температури збільшується відносна щільність і відповідно знижується пористість. Найбільш щільні зразки можна отримати при тиску  $30\text{ МПа}$  і часі гарячого пресування  $8\div 10\text{ хв}$ .

Нижня межа температури гарячого пресування  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  вибрана виходячи з диференціально-термічного аналізу суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 15\text{ мас. \% AlN}$  (рис. 5.3), згідно з яким взаємодія в цій системі починається при температурі  $1435\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 5.2. Структуроутворення в системі $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-AlN}$

Термодинамічні розрахунки взаємодії оксиду хрому з нітридом алюмінію показали, що взаємодія між ними починається при температурі  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . В таблиці 5.1 наведено рівноважний вміст компонентів, що утворюються в процесі реакції. Розрахунки проводилися на ЕС ЕОМ за спеціально розробленою програмою для ідеальних багатокомпонентних гетерогенних систем [158]. Як видно з таблиці 5.1, при гарячому пресуванні на повітрі утворюються сполуки  $(\text{Cr, Al})_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$  і  $\text{Cr}$ . На відміну від гарячого пресування на повітрі, у вакуумі сполуки  $\text{CrN}$  і  $\text{Cr}_2\text{N}$  не утворюються. З підвищенням температури вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в твердому розчині максимальний при температурі  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  у разі гарячого пресування на повітрі, у вакуумі ж вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  залишається незмінним в усьому температурному діапазоні  $1300\div 1700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Рентгенофазний аналіз зразків, гарячепресованих на повітрі при температурі  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , підтвердив наявність фаз  $(\text{Cr, Al})_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ .

На рис. 5.4 наведено структуру композита, отриманого гарячим пресуванням на повітрі з суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 10\text{ мас. \% AlN}$  при різних температурах. Як видно з даного рисунка, при температурі  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  структура складається з сірої і білої фаз, а при  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  помітні темні ділянки, що, очевидно, судячи за даними хімічного аналізу (табл. 5.2 і 5.3), представляють собою твердий розчин  $\text{Cr}_{1,36}\text{Al}_{0,64}\text{O}_3$ .

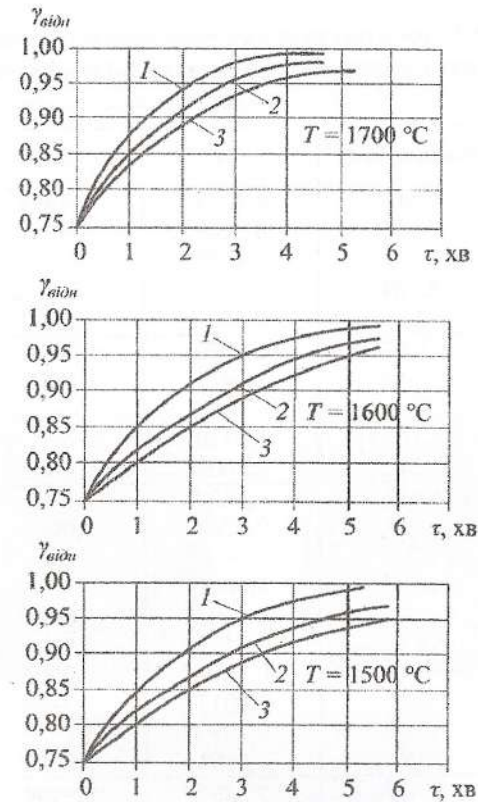


Рис. 5.2. Залежність відносної густини від температури і часу гарячого пресування для сумішей  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 15\text{ мас. \% AlN}$

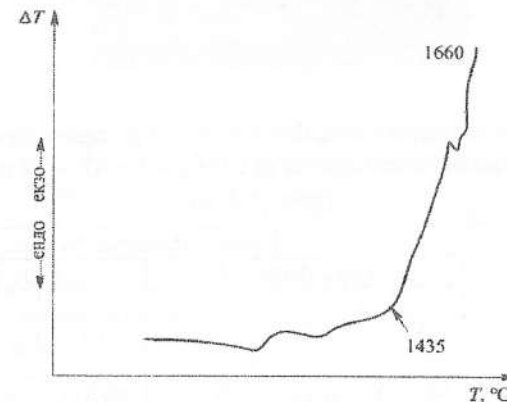


Рис. 5.3. Термограма нагріву суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 15\text{ мас. \% AlN}$



Таблиця 5.1

Дані термодинамічного розрахунку рівноважного вмісту компонентів в композиті з вихідною сумішшю  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 15 мас. %  $\text{AlN}$ , моль/кг

$P$ , МПа $T$ , °C	Компоненти	30	0,0098	0,00098
1300	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,4827	0,9994	0,9994
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,0069	0,0002	0,0002
	CrN	0,4979	—	—
	$\text{Cr}_2\text{N}$	—	—	—
	Cr	0,0009	0,0002	0,0002
1400	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	6,0030	0,9994	0,9994
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,6471	0,0002	0,0003
	CrN	—	—	—
	$\text{Cr}_2\text{N}$	0,0120	—	—
	Cr	0,0003	0,0002	0,0002
1500	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	3,4827	0,9994	6,5756
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,4768	0,0002	0,0025
	CrN	—	—	—
	$\text{Cr}_2\text{N}$	0,0001	—	—
	Cr	0,0395	0,0002	0,0025
1600	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	4,7493	0,9994	0,9994
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,3584	0,0002	0,0002
	CrN	0,0013	—	—
	$\text{Cr}_2\text{N}$	0,2990	—	—
	Cr	0,0001	0,0002	0,0002
1700	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	7,1539	0,9994	0,9994
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5264	0,0002	0,0002
	CrN	0,0034	—	—
	$\text{Cr}_2\text{N}$	0,0007	—	—
	Cr	0,0002	0,0002	0,0002

Таблиця 5.2

Результат кількісного аналізу Cr, Al, O в гарячепресованому на повітрі зразку з вихідною сумішшю  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 10 мас.%  $\text{AlN}$  (рис. 5.4, а)

Параметри гарячого пресування $P = 30$ МПа $\tau = 6 \cdot 10^2$ с	Вміст елементів, % мас.					
	Світла фаза т. 1			Сіра фаза т. 2		
	Cr	Al	O	Cr	Al	O
$T = 1500$ °C	98,529	0,101	0,292	89,311	6,286	3,906

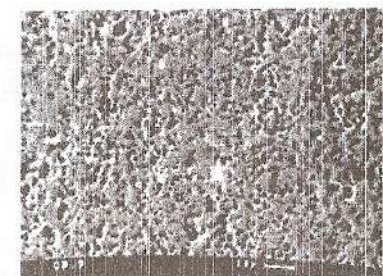
Таблиця 5.3

Результат кількісного аналізу розподілу Cr, Al, O в гарячепресованому на повітрі зразку з вихідною сумішшю  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 10 мас. %  $\text{AlN}$  (рис. 5.4, б)

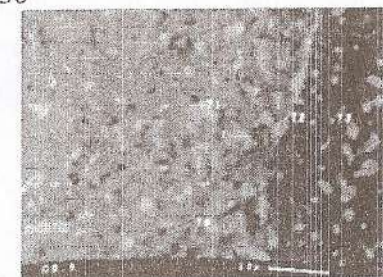
Параметри гарячого пресування $P = 30$ МПа $\tau = 6 \cdot 10^2$ с	Вміст елементів, % мас.								
	Світла фаза т. 1			Сіра фаза т. 2			Темна фаза т. 3		
	Cr	Al	O	Cr	Al	O	Cr	Al	O
$T = 1700$ °C	96,47 9	1,72 9	1,02 6	81,08 2	13,17 2	5,69 8	71,46 4	23,73 5	4,80 4



а)  $\times 1630$



б)  $\times 600$



в)  $\times 1950$

Рис. 5.4. Структура композиційного матеріалу  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 10 мас. %  $\text{AlN}$ , гарячепресованого на повітрі при  $T = 1500$  °C,  $P = 30$  МПа і  $\tau = 10$  хв (а),  $T = 1700$  °C,  $P = 30$  МПа і  $\tau = 10$  хв (б, в)

З кількісного аналізу (табл. 5.3) видно, що при 1700 °C в темній оксидній фазі композита міститься велика кількість алюмінію. Вона представляє собою твердий розчин  $\text{Cr}_{1,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_3$ . В сірій фазі алюмінію значно менше, і вона в основному складається з оксиду хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

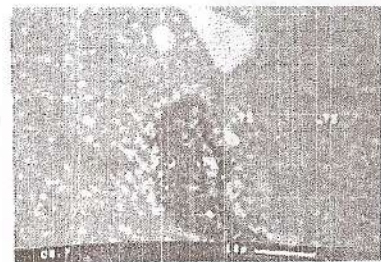
Структура композита залежить як від температури, так і від часу гарячого пресування. При збільшенні часу гарячого пресування до 30 хв розмір окремих зерен досягає 10 мкм (рис. 5.5). Як видно рис. 5.5, а, при гарячому пресуванні в окремих ділянках композита утворюються зони з підвищеним вмістом алюмінію в твердому розчині. Кількісний склад елементів в окремих точках зразка наведено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

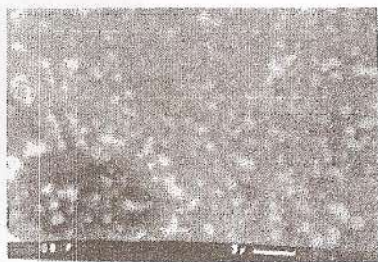
Результат кількісного аналізу розподілу Cr, Al, O в гарячепресованому на повітрі зразку з сумішшю Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15 мас. % AlN при T = 1500 °C, P = 30 МПа, τ = 6·10<sup>2</sup> с

Вміст елементів, % мас.					
т. 1			т. 2		
Cr	Al	O	Cr	Al	O
56,499	41,035	2,034	55,382	40,606	3,604
Вміст елементів, % мас.					
т. 3			т. 4		
Cr	Al	O	Cr	Al	O
74,709	21,777	3,457	95,867	1,863	0,882

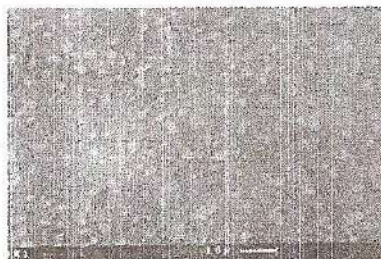
Зі збільшенням часу гарячого пресування кількісний склад співвідношення елементів змінюється, збільшується кількість алюмінію у світлій фазі і зменшується його вміст в сірій фазі (табл. 5.5).



а) ×300



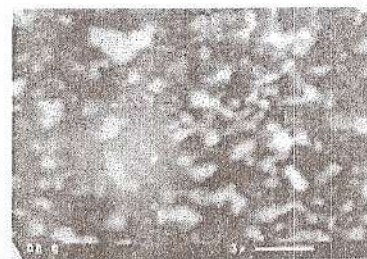
б) ×3240



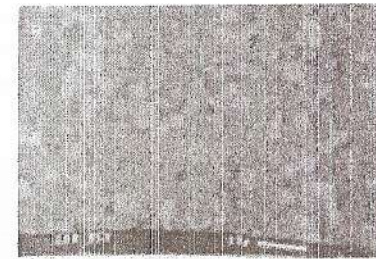
в) ×300



г) ×3240



д) ×1950



е) ×1950

Рис. 5.5. Структура композитів Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15 мас. % AlN, гарячепресованих на повітрі при T = 1500 °C, P = 30 МПа і часі 10 хв (а, б); 15 хв (в, г); 20 хв (д); 30 хв (з)

На рис. 5.5 і рис. 5.6 показано, як змінюється структура композита Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15 мас. % AlN при гарячому пресуванні в залежності від температури і часу. Як видно з рисунків, зі збільшенням часу і температури гарячого пресування відбувається зростання зерен хрому. Так, при температурі T = 1500 °C і часі витримки 10 хв розмір зерен хрому становить 1 мкм, а зі збільшенням часу до 30 хв їх розмір досягає 3÷4 мкм. При температурі 1700 °C (рис. 5.6) середній розмір зерен хрому становить 3÷5 мкм при часі витримки 10 хв і 5÷8 мкм при часі 20 хв. Зустрічаються також окремі включення розміром 10÷12 мкм.

Таблиця 5.5

Результат кількісного аналізу розподілу Cr, Al, O в гарячепресованих на повітрі зразках із сумішшю Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15 мас. % AlN (рис. 5.5, з)

№ зразка	Параметри гарячого пресування T = 1500 °C P = 30 МПа	Вміст елементів, % мас.					
		Світла фаза т. 1			Сіра фаза т. 2		
		Cr	Al	O	Cr	Al	O
1	τ = 6·10 <sup>2</sup> с	98,529	0,101	2,292	89,341	6,286	3,906
2	τ = 9·10 <sup>2</sup> с	99,249	0,109	0,642	89,653	6,028	4,212
3	τ = 12·10 <sup>2</sup> с	99,115	0,117	0,728	90,066	5,737	4,950
4	τ = 18·10 <sup>2</sup> с	99,082	0,126	0,792	89,735	5,267	4,998

З даних хімічного аналізу, наведених в табл. 5.6, видно, що при підвищенні температури вміст алюмінію і кисню в світлій фазі зменшується, при цьому збільшується вміст алюмінію в сірій фазі. Рентгенівський

мікроаналіз і рентгенофазний аналіз показали, що в зразках, отриманих гарячим пресуванням, в температурному діапазоні 1500÷1700 °С утворюється твердий розчин  $(Cr, Al)_2O_3$ , сполуки Cr, CrN і чистий хром. Це підтверджує також термодинамічні розрахунки, наведені в табл. 5.1.

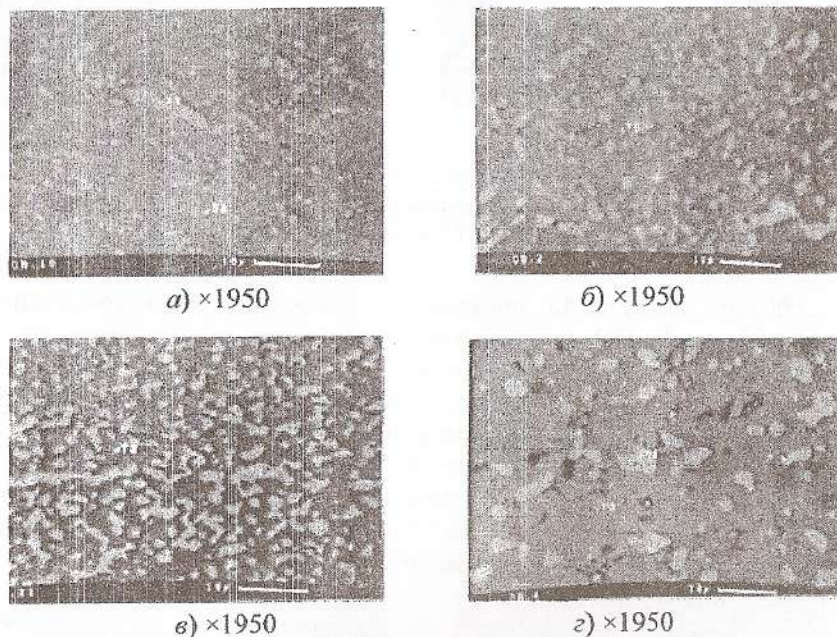


Рис. 5.6. Структура композитів  $Cr_2O_3$  - 15 мас. % AlN, гарячепресованих на повітрі при  $T = 1600$  °С,  $P = 30$  МПа (а, б);  $T = 1700$  °С,  $P = 30$  МПа (в, з) при часі витримки 10 хв (а, в) і 20 хв (б, з)

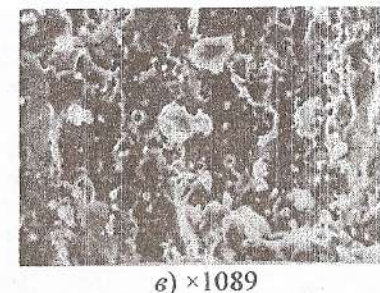
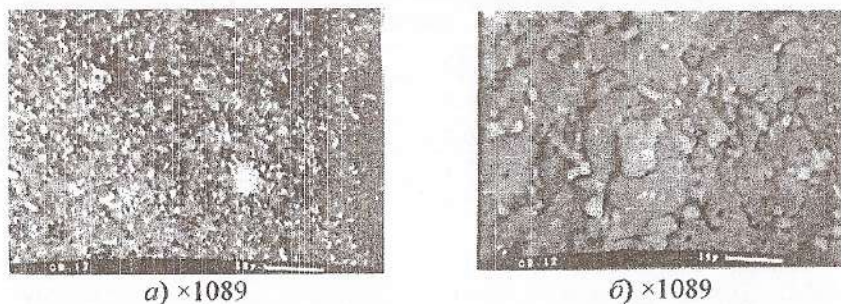


Рис. 5.7. Структура (а) і фрактограми (б, в) зламу композита  $Cr_2O_3$  - 15 мас. % AlN, отриманого при гарячому пресуванні на повітрі при  $T = 1600$  °С,  $P = 30$  МПа і  $\tau = 10$  хв

Таблиця 5.6

Результати кількісного аналізу розподілу Cr, Al, O в гарячепресованих зразках із сумішшю  $Cr_2O_3$  - 15 мас. % AlN (рис. 5.7)

№ зразка	Параметри гарячого пресування $P = 30$ МПа $\tau = 12 \cdot 10^2$ с	Вміст елементів, % мас.					
		Світла фаза т. 1			Сіра фаза т. 2		
		Cr	Al	O	Cr	Al	O
1	$T = 1500$ °С	94,596	3,924	1,381	84,884	10,852	4,037
2	$T = 1600$ °С	96,658	2,138	0,613	84,777	12,010	3,193
3	$T = 1700$ °С	98,723	0,121	0,460	84,896	12,171	2,857

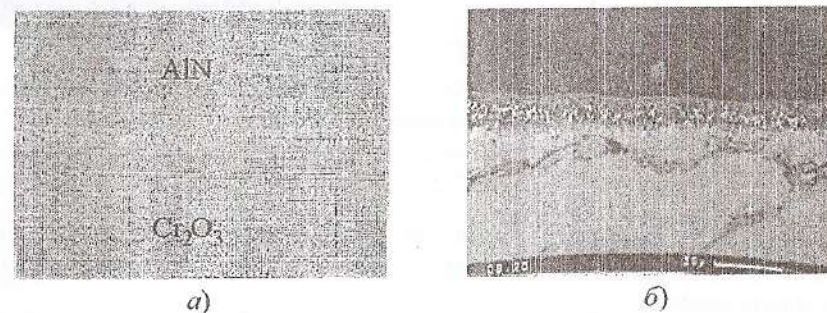


Рис. 5.8. Розподіл хрому і алюмінію за площею модельного зразка (а) і вид перехідної зони (б) цього зразка, отриманого гарячим пресуванням при  $T = 1500$  °С,  $P = 30$  МПа і  $\tau = 10$  хв

На рис. 5.8 показано розподіл хрому і алюмінію за площею модельного зразка, гарячепресованого на повітрі при 1600 °C і часі витримки 10 хв. З рис. 5.8, б видно, що між Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та AlN утворюється перехідна зона шириною 15 мкм. Аналогічна картина виходить в разі гарячого пресування при температурі 1600 °C (рис. 5.9). З рис. 5.10 видно, що перехідна зона представляє собою твердий розчин (Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

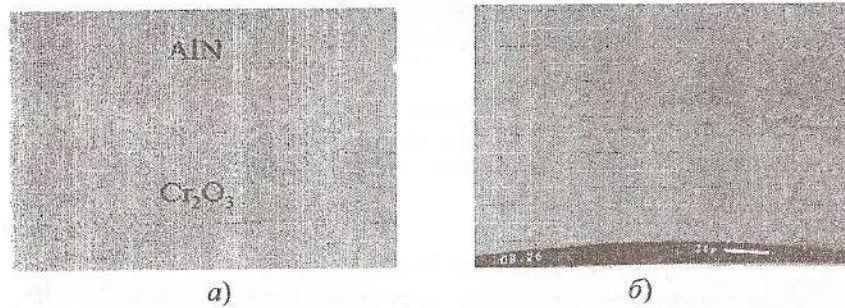


Рис. 5.9. Розподіл хрому і алюмінію за площею модельного зразка, отриманого гарячим пресуванням при  $T = 1600$  °C,  $P = 30$  МПа і  $\tau = 10$  хв

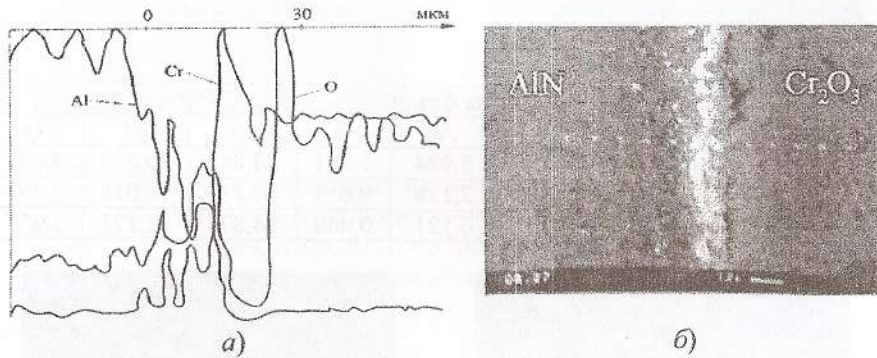


Рис. 5.10. Розподіл хрому і алюмінію за площею модельного зразка, отриманого гарячим пресуванням при  $T = 1700$  °C,  $P = 30$  МПа і  $\tau = 10$  хв

Розподіл хрому і алюмінію за площею гарячепресованого зразка показано на рис. 5.11, де видно, що хром і алюміній розподілені рівномірно по всій площі зразка.

Таким чином, згідно з результатами проведених досліджень, можна стверджувати, що при гарячому пресуванні суміші крім основних фаз, оксиду хрому Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і включень Cr<sub>2</sub>N, CrN, Cr на границях фаз Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr утворюється твердий розчин шпінельного типу (Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

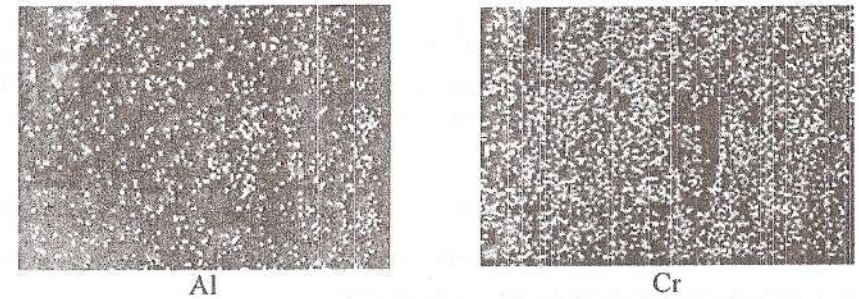


Рис. 5.11. Розподіл елементів (алюмінію і хрому) по площі зразка, отриманого гарячим пресуванням Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15 мас. % AlN при  $T = 1600$  °C,  $\tau = 10$  хв

### 5.3. Оптимізація умов отримання керметів оксид хрому - хром

Для вибору найбільш оптимальної суміші і режимів гарячого пресування, при якому виходять найбільш високі механічні властивості кермету, користувалися методом планування експерименту [64].

Кермети, призначені для використання в якості ріжучого інструменту, повинні мати високу твердість, міцність і в'язкість руйнування. Виходячи з цього, для отримання інформації про досліджувані залежності користувалися повним факторним експериментом 2<sup>K</sup>, що дає можливість отримати інтерполяційні моделі типу

$$y = b_0 + \sum_{1 \leq i \leq K} b_i x_i + \sum_{1 \leq i, j \leq K} b_{ij} x_i x_j + b_{12 \dots K} x_1 x_2 \dots x_K \quad (5.2)$$

В розрахунках були використані рекомендації, формули і табличні значення статистичних критеріїв, наведених у роботах [60, 14].

Експерименти проводили за схемою повного факторного експерименту типу 2<sup>3</sup>. Таку схему планування обрали тому, що при відсутності відомостей, що стосуються ступеня впливу факторів та їх взаємодії на зміну функцій відгуку, експеримент рекомендується планувати за більш простою схемою. Схема 2<sup>3</sup> дозволяє при мінімальній кількості експериментів отримати інформацію, необхідну для прийняття рішення. Результати обробляли на ЕОМ за спеціально розробленою програмою. В результаті обробки розраховували коефіцієнти рівняння регресії:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N Z_{ij} \cdot \bar{y}_i}{\sum_{i=1}^N Z_{ij}^2} \quad (5.3)$$

де  $Z_{ij}$  – матриця планування;  $i = 1, 2, \dots, N-N$  рядків;  $j = 0, 1, \dots, K \dots K-K+1$  стовпців, відповідних до  $K+1$  коефіцієнта регресії;  $\bar{y}$  – середні значення з  $m$  паралельних дослідів в  $i$ -му експерименті:

$$y_i = \frac{\sum_{k=1}^m y_{ik}}{m} \quad (5.4)$$

Для кожної серії експериментів визначали дисперсію відтворюваності.

Попередні дослідження показали, що гаряче пресування доцільно проводити при температурі 1500÷1700 °С, часі витримки при гарячому пресуванні 10÷20 хв та концентрації нітриду алюмінію у вихідній шихті 10÷20 мас. %. Тиск гарячого пресування залишився постійним 30 МПа. Тому в якості незалежних змінних обрані: температура  $T$ , °С ( $x_1$ ), час витримки, тип ( $x_2$ ) і зміст нітриду алюмінію у вихідній суміші мас. % ( $x_3$ ).

Кожен з незалежних факторів варіювали на двох рівнях. Інтервали варіювання факторів та їх значення в натуральному масштабі на основному, верхньому і нижньому рівнях показано в табл. 5.7.

Залежними змінними були твердість за Віккерсом –  $y_1$ , тріщиностійкість –  $y_2$  і межа міцності на стиск –  $y_3$ .

У відповідності з обраним планом  $2^3$  було виконано вісім основних дослідів (№ = 8) і п'ять додаткових у центрі плану для визначення дисперсії відтворюваності досліджуваних величин.

Таблиця 5.7

#### Основний рівень та інтервали варіювання факторів

	$x_1$	$x_2$	$x_3$
Основний рівень	1600	15	15
Інтервали варіювання	100	5	5
Верхній рівень	1700	20	20
Нижній рівень	1500	15	15

Значення  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$  в кожному досліді визначали на основі п'яти вимірювань.

Матриця планування зі значеннями факторів у кодованому масштабі і розширена матриця, експериментальні значення відгуків  $y_i$  в кожній

точці плану, дисперсії відтворюваності досліджуваних параметрів наведено в табл. 5.8.

При однаковому числі паралельних дослідів на кожній комбінації рівнів факторів [64], відтворюваність процесу перевірялася за критерієм Кохрена.

Перевірка моделей  $y_1, y_2, y_3$  за критерієм Фішера показала, що модель адекватна. Таким чином, отримані наступні адекватні моделі:

$$y_1 = 22,2 + 1,03 \cdot x_1 + 0,39 \cdot x_2 - 0,89 \cdot x_3 - 0,53 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,28 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,86 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,96 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3;$$

$$y_2 = 4,5 + 0,53 \cdot x_1 - 0,11 \cdot x_2 + 0,88 \cdot x_3 + 0,04 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,49 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,09 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,11 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3;$$

$$y_3 = 208,5 + 20 \cdot x_1 + 8 \cdot x_2 - 19,25 \cdot x_3 - 2,5 \cdot x_1 \cdot x_2 + 34 \cdot x_1 \cdot x_3 - 2,5 \cdot x_2 \cdot x_3.$$

Таблиця 5.8

#### Матриця планування та результати вимірювань

№ з/п	Температура, $x_1$	Час витримки, $x_2$	Вміст нітриду алюмінію, $x_3$	Твердість, ГПа	Тріщиностійкість, $Mn \cdot m^{-3/2}$	Міцність на стиск, $kg/mm^2$
1	–	–	–	17,5	4,8	215
2	+	–	–	18,9	5,8	220
3	–	+	–	17,8	5,1	235
4	+	+	–	17,9	5,3	235
5	–	–	+	15,8	5,1	240
6	+	–	+	15,8	4,9	240
7	–	+	+	15,5	5,2	268
8	+	+	+	15,5	5,0	260
9	0	0	0	18,5	5,6	280
10	0	0	0	18,6	5,8	286
11	0	0	0	18,7	5,5	286
12	0	0	0	18,7	5,5	270
13	0	0	0	18,7	5,5	295
Середнє значення відгуку на 0 рівні						
				18,62	5,58	283,4
Дисперсії відгуків						
				2,24	2,38	67,84

Аналіз головних ефектів моделі показує, що збільшення відгуку  $y_i$  в області варіювання факторів можна досягти збільшенням темпера-

тури, часу витримки і зменшенням кількості нітриду алюмінію у вихідній суміші.

Збільшення в'язкості руйнування  $y_2$  можна досягти збільшенням температури і кількості нітриду алюмінію у вихідній суміші.

Внесок ефектів вищих порядків для даної моделі незначний ( $b_{12} = 0,04$ ;  $b_{23} = 0,09$ ;  $b_{123} = 0,11$ , а значення  $b_{13}$  – незначне).

Відгук  $y_3$ , який виражає межу міцності на стиск, більшою мірою залежить від температури гарячого пресування і збільшується з її підвищенням.

З проведеного аналізу моделей видно, що найбільш оптимальними технологічними режимами виготовлення кермету є температура 1600 °С, час гарячого пресування 10 хв. Оптимальний вміст нітриду алюмінію у вихідній суміші становить 15 мас. %.

Таблиця 5.9

Розширена матриця планування повного факторного експерименту типу  $2^3$

Дослід	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1 \cdot x_2$	$x_1 \cdot x_3$	$x_2 \cdot x_3$	$x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+

Таблиця 5.10

Коефіцієнт регресії моделей

Коефіцієнт	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
	22,2	1,03	0,39	-0,89	-0,53	-0,28	-0,86	-0,96
	4,5	0,53	-0,11	-0,88	0,04	0,49	-0,09	-0,11
	208,5	20	8	-19,25	-2,5	34	-2,5	0

#### 5.4. Фізико-механічні властивості композитів

Властивості композиційного матеріалу  $Cr_2O_3 - AlN$  визначаються як складом вихідної суміші, так і режимами гарячого пресування. Проведені дослідження показали, що найбільш висока в'язкість руйнування виходить при вмісті нітриду алюмінію у вихідній суміші до 15 мас. %.

Об'єм утвореного в результаті взаємодії оксиду хрому з нітридом алюмінію твердого розчину  $(Cr, Al)_2O_3$  більше об'єму оксиду хрому  $Cr_2O_3$ , що створює в матриці композита стискаючі напруги. Утворені в результаті цієї реакції частинки  $Cr_2N$  блокують поширення тріщин, за рахунок чого підвищується в'язкість руйнування матеріалу (рис. 5.12).

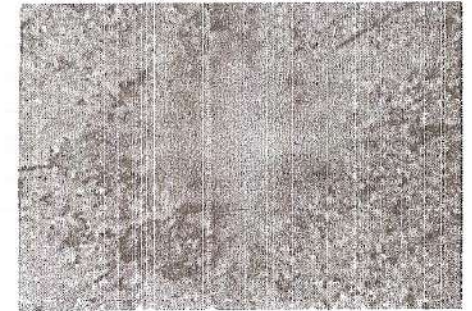


Рис. 5.12. Вид відбитка індентора на композиті  $Cr_2O_3 - 15$  мас. %  $AlN$ , гарячепресованого при  $T = 1600$  °С,  $P = 30$  МПа і  $t = 10$  хв,  $\times 1000$

На рис. 5.13 наведена залежність твердості від кількості нітриду алюмінію у вихідній суміші. Як видно, крива проходить через максимум. Аналогічно для кривої, що характеризує межу міцності на стиск, максимальне значення відповідає вмісту нітриду алюмінію 10–15 мас. % (рис. 5.14).

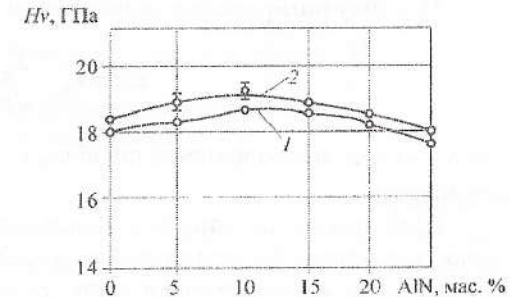


Рис. 5.13. Залежність твердості композитів  $Cr_2O_3-AlN$ , отриманих гарячим пресуванням при  $P = 30$  МПа і  $t = 10$  хв, від кількості нітриду алюмінію у вихідній суміші: 1 –  $T = 1600$  °С; 2 –  $T = 1700$  °С

Межа міцності на стиск виходить максимальною при температурі 1600 °С, а твердості при 1700 °С.

Середньоквадратичні значення, стандартні відхилення і дисперсію випадкових величин, отриманих в ході експерименту, розраховували за формулами:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i; \tag{5.5}$$

$$D(\Delta x) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i^2 - (\bar{x})^2); \quad (5.6)$$

$$\sigma = \sqrt{D(\Delta x)}. \quad (5.7)$$

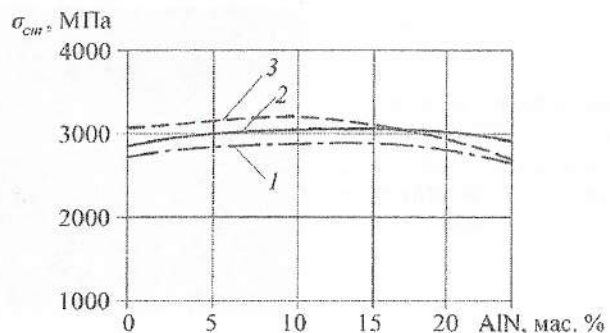


Рис. 5.14. Залежність межі міцності на стиск композитів Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN, отриманих гарячим пресуванням при P = 30 МПа і τ = 10 хв, від кількості нітриду алюмінію у вихідній суміші: 1 – T = 1500 °C; 2 – T = 1600 °C; 3 – T = 1700 °C

Похибку вимірювання визначали за формулою [105]:

$$\Delta x = t_{ан} \cdot \frac{S_n}{\sqrt{n}}, \quad (5.8)$$

де S<sub>n</sub> – середньоквадратична похибка; t<sub>ан</sub> – коефіцієнт Стюдента; n – число вимірювань.

Щоб звести до мінімуму відхилення, викликані випадковою похибкою, застосовували згладжування дослідних даних, замінюючи таблицю, складену на основі експерименту, новою таблицею наближених даних, графік яких більш близький до реальної кривої. Згладжування здійснювали за допомогою многочленів, які наближають групи даних за методом найменших квадратів.

Формули лінійного згладжування для груп з трьох значень мають вигляд:

$$\bar{y}_{-1} = \frac{1}{6} \cdot (5 \cdot y_{-1} + 2 \cdot y_0 + y_1); \quad (5.9)$$

$$\bar{y}_0 = \frac{1}{3} \cdot (y_{-1} + y_0 + y_1); \quad (5.10)$$

$$\bar{y}_1 = \frac{1}{6} \cdot (-y_{-1} + 2 \cdot y_0 + 5 \cdot y_1). \quad (5.11)$$

Важливе значення має дослідження даного матеріалу на високо-температурне окислення, оскільки процес різання супроводжується утворенням великих температур в зоні різання.

З рис. 5.15 видно, що інтенсивне окислення композита Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15 мас. % AlN відбувається при температурі 1230 °C, приріст маси при цьому становить 1,1÷1,2 г/см<sup>2</sup>, що свідчить про високу стійкість даного матеріалу до окислення.

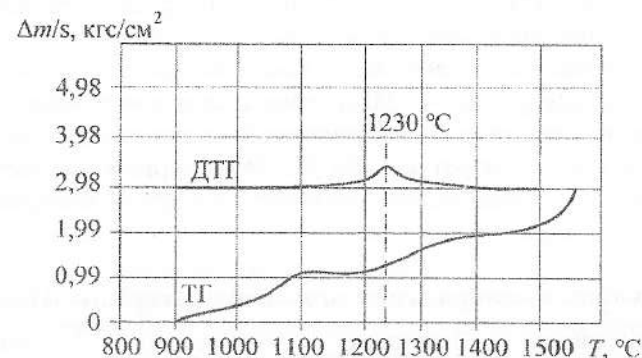


Рис. 5.15. Дериватограма окислення композита Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15 мас. % AlN

Таким чином, проведені дослідження показують, що композиційний матеріал Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN володіє найбільш високими механічними властивостями в температурному інтервалі 1600÷1700 °C, причому оптимальний вміст нітриду алюмінію у вихідній суміші становить 15 мас. %.

Висока стійкість до окислення поряд з хорошими механічними властивостями свідчить про те, що даний матеріал може знайти застосування в якості інструментального.

## РОЗДІЛ 6

**ОТРИМАННЯ ТОНКОДИСПЕРСНИХ СТРУКТУР  
З НАНОПОРОШКІВ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ  
І ЙОГО СУМІШЕЙ**

**6.1. Закономірності отримання тонкодисперсних структур  
з нанопорошків оксиду алюмінію**

Метод електроконсолідації дозволяє отримувати високошвидкісні тонкодисперсні матеріали не тільки з провідних порошків, але і непровідних. Для дослідження використали нанопорошки оксиду алюмінію. Дослідні нанопорошки засипались в графітові прес-форми без зв'язуючих матеріалів. Швидкість нагрівання складала 50, 250 і 500 °C/хв і до 1400 °C. Тиск пресування 45 МПа прикладався при температурі 1100 °C, температурний час витримки становив 2÷3 хвилини. Довідкові дані для розрахунків взяті з літератури [55, 8]. Деякі порівняльні характеристики при спіканні порошків оксиду алюмінію та карбіду вольфраму наведені в табл. 6.1.

Таблиця 6.1

**Щільність і розміри зерна спікаючих матеріалів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і WC**

Швидкість підйому температури, °C/хв	Початкова щільність, г/см <sup>3</sup>		Реальна щільність, г/см <sup>3</sup>		Розмір зерна, мкм	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WC
50	0,52	0,9	3,95	15,3	6÷9	2÷3
250	0,51	0,7	3,93	15,5	3÷4	0,5÷1
500	0,52	0,7	3,95	15,7	0,5÷0,6	0,5÷0,75

Локальний нагрів графітової прес-форми генерує додаткову теплоту, що дозволяє за короткий проміжок часу досягти необхідної температури. На рис. 6.1 видно, що після спікання Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> містить невеликі пори в усіх зразках, незалежно від швидкості нагріву. Розмір зерна залишався субмікронним тільки при швидкості нагріву 500 °C/хв. При 500 °C/хв розмір зерна був у 5÷6 разів більше, ніж у вихідних нанопорошків. Розмір зерна був у 30÷40 разів більше, ніж початковий розмір зерна при нагріванні зі швидкістю 250 °C/хв і 60÷90 разів при 50 °C/хв. Остаточний розмір зерна при найбільш повільному зростанні температури складав 6÷9 мкм.

Для порівняння: в разі спікання чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при звичайному спіканні при 1850 °C розмір зерна досягає 30 мкм [172].

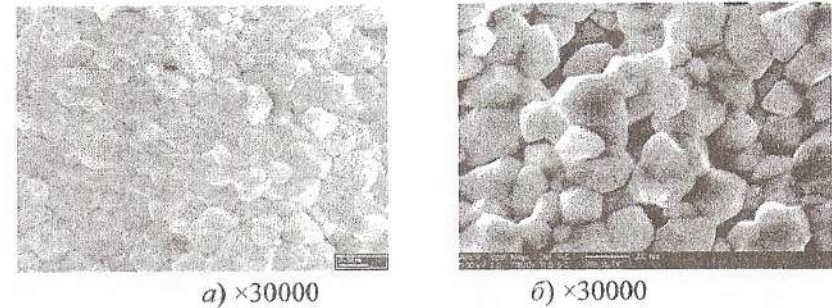


Рис. 6.1. Структура спечених Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1100 °C (а) і при 1400 °C (б)

Зростання зерна з підвищенням швидкості нагріву сповільнюється. Розкид розмірів аналогічних пор (тобто існуючих великих і невеликих пор) помітний в кожному випадку нагрівання. Для обмеження росту зерна спікання виконувалося з найбільшою швидкістю підйому температури 500 °C/хв з метою уповільнити дифузійні механізми перенесення, які, як правило, і впливають на ущільнення. Проте, навіть для традиційного спікання важко ідентифікувати механізми, відповідальні за ущільнення і зростання зерна. Наприклад, ретельний аналіз ущільнення оксиду алюмінію показує, що дифузія на границях зерен не може бути не врахована на ранньому етапі спікання [5]. Швидкісне спікання скорочує потік вакансій і зменшує великі пори, а також обмежує зростання зерна. Швидке зменшення пористості збільшує мобільність на границях зерен. Це робить спікання нанодисперсних чистих порошків чутливими до нагрівання. В процесі швидкісного нагріву відбувається ніби два протилежні явища. З одного боку, процес призводить до утворення значної кількості дрібних пор. У свою чергу, дрібні пори створюють невеликі перешкоди на границях зерен, що сприяє швидкому зростанню зерна. Відомо, що зростання зерна при спіканні алюмооксидної кераміки можна виразити рівнянням [2]:

$$G = G_0 + k \cdot \tau^{1/2}, \quad (6.1)$$

Де  $G_0$  – початковий розмір зерна, нм;  $G$  – кінцевий розмір, нм;  $k$  – коефіцієнт,  $\tau$  – час спікання, хв.

Проведені експерименти з дослідження зростання нанозерна в разі нагрівання з різними швидкостями показують, що в разі нагрівання зі швидкістю 500 °C/хв зростання нанозерна можна описати рівнянням:

$$D = D_0 + k \cdot \tau^{1/6}. \quad (6.2)$$



З цієї формули явно видно, що швидкість росту зерна практично в 3 рази сповільнюється в порівнянні зі звичайним спіканням. На рис. 6.2 (а, б) показано зміну структури нанопорошків оксиду алюмінію при нагріванні зі швидкістю 500 °С/хв.

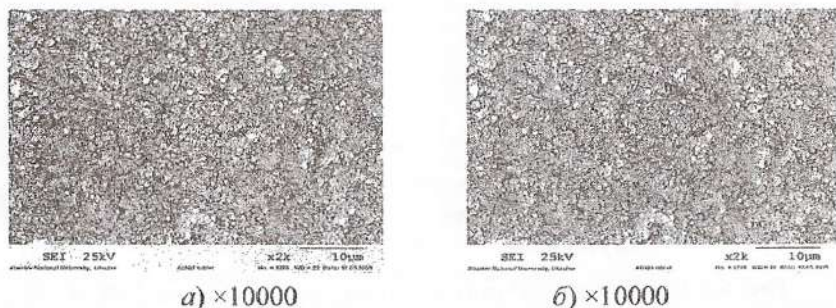


Рис. 6.2. Злам зразка з  $Al_2O_3$ , спеченого при  $T = 1500$  °С (а) і  $T = 1600$  °С (б),  $P = 45$  МПа

У чистому оксиді алюмінію з низьким вмістом домішок вплив на мобільність границь різних чинників визначається в основному пористістю. Висока швидкість нагріву зменшує час зміни границь зерен і уповільнює їхній ріст. На рис. 6.3 представлений злам зразка, отриманого методом електроконсолідації з нанопорошків оксиду алюмінію при нагріванні зі швидкістю 50 °С/хв. Максимальна температура спікання  $T = 1450$  °С, час спікання 40 хв, тиск пресування 45 МПа.

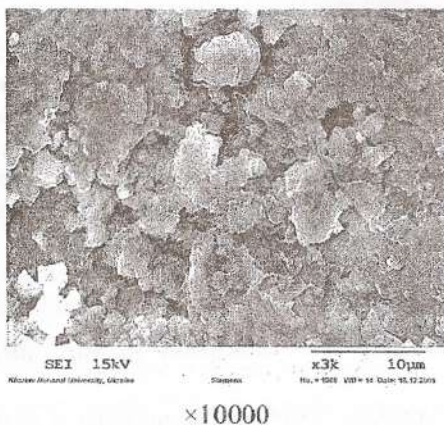


Рис. 6.3. Злам кераміки, отриманої з нанопорошків  $Al_2O_3$  гарячим пресуванням у вакуумі при температурі 1450 °С і часі витримки 40 хв

Закономірності спікання деяких непровідних матеріалів методом електроконсолідації розглядалися в роботах [8, 7, 52, 49, 10, 166, 6]. Проведені дослідження з кінетики спікання нанопорошків оксиду алюмінію

показали, що швидкість ущільнення залежить від температури і прикладеного тиску і в порівнянні з порошками монокарбиду вольфраму менше залежить від швидкості зростання температури (рис. 6.4).

В роботі [54] досліджені особливості спікання нанодисперсних порошків, що проводять і не проводять електричний струм. Відомо, що однією з рушійних сил процесу ущільнення, крім надлишкової поверхневої енергії, є енергія границь розділу зерен, яка відокремлює різні ділянки одну від іншої.

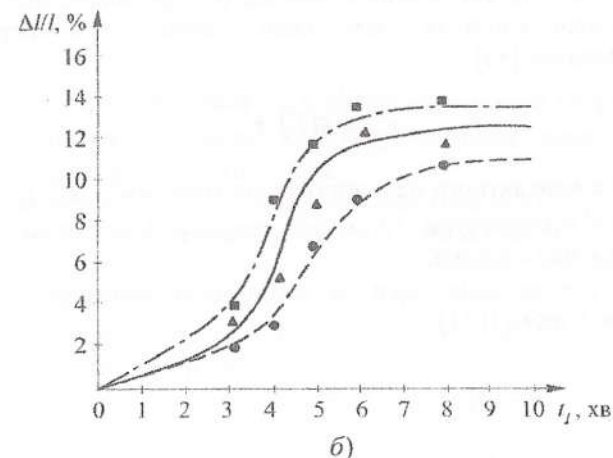
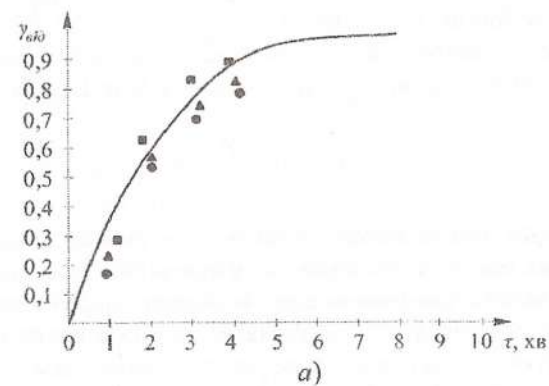


Рис. 6.4. Зміна відносної щільності  $Al_2O_3$  (а) і усадки (б) при різних швидкостях нагрівання при гарячому пресуванні:  
 ● – 50 °С/хв; ▲ – 250 °С/хв; ■ – 500 °С/хв.  
 Тиск плавно піднімався від 10 МПа при 400 °С;  
 тиск плавно піднімався від 45 МПа при 1400 °С

При нагріванні в зразку між частинками утворюється фізичний контакт і надалі – розгалужена система границь, вільна поверхнева енергія витрачається на утворення границь, а надлишкова енергія є основною руйнівною силою спікання. Чистіша поверхня нанопорошків забезпечує більш однорідну морфологію зерен. В результаті швидкого нагріву активується процес ковзання по межах зерен і зразок швидко ущільнюється. Процес спікання активується також за рахунок енергії недосконалостей кристалічної решітки, яка в нанопорошках, отриманих плазмо-хімічним синтезом, становить значну величину. Відомо, що в процесі спікання відбувається утворення і зростання контактів між частинками. За даними автора [3], напруга в шийці спечених керамічних частинок при звичайному спіканні залежить від розміру частинок згідно з такою залежністю [175]:

$$\sigma = 4 \cdot \gamma \cdot x + 12 \cdot \frac{\pi \cdot r \cdot \gamma}{x^2} + 4 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma, \quad (6.3)$$

де  $\sigma$  – напруга поверхневого натягу,  $\gamma$  – вільна поверхнева енергія,  $r$  – радіус зерна, мм;  $x$  – площа контакту перешийка частинок, мм<sup>2</sup>.

Оскільки вільна поверхнева енергія більше енергії границь, то енергія утворення вакансій на цих поверхнях різна. На вільній поверхні шийки і границі контакту частинок пересичення вакансіями різне. Завдяки градієнту концентрації вакансій забезпечується дифузійне перенесення маси до шийки. Кінетика росту площі контакту між частинками описується рівнянням [54]:

$$x^\omega = A(T) \cdot \tau, \quad (6.4)$$

де  $x$  – площа контактного перешийка частинок, мм<sup>2</sup>;  $A(T)$  – функція, що залежить від температури, геометрії частинок і механізму перенесення мас;  $\omega$  – показник ступеня.

У разі перенесення маси за механізмом поверхневої самодифузії рівняння має вигляд [174]:

$$x^7 = 28 \cdot \frac{\gamma \cdot \Omega \cdot D_s \cdot \delta_s \cdot r^3}{R \cdot T \cdot \tau}, \quad (6.5)$$

де  $x$  – площа контакту перешийка частинок, мм<sup>2</sup>;  $\gamma$  – вільна поверхнева енергія, кДж/мм<sup>2</sup>;  $\Omega$  – об'єм вакансій;  $D_s$  – коефіцієнт поверхневої дифузії;  $\delta_s$  – товщина поверхневого дифузійного шару;  $r$  – радіус зерна, мм;  $R$  – газова стала;  $T$  – температура;  $\tau$  – час, хв.

Насправді, зростання кордону відбувається в основному внаслідок поверхневої дифузії і по границях зерен. Розроблена Джонсоном методика опису ущільнення з урахуванням об'ємної, граничної і поверхневої дифузії [37] дозволяє, використовуючи експериментальні дані, визначити відповідні коефіцієнти дифузії. Механізм дифузійно-в'язкої течії передбачає, що межі зерен є стоками вакансій. Роль лінійних дефектів у рамках цього механізму перенесення маси не враховується. У нанодисперсних частинках дислокації, як правило, закріплені на поверхні. Теоретичний і експериментальний матеріал, що існує у теперішній час, підтверджує можливість зародження і генерування дислокацій при спіканні. Це дозволяє припустити, що наночастинки містять лінійні дефекти в значних кількостях, обмеження відтворення дислокацій в кожній малій частинці не виключає такої можливості для групи частинок, де джерело генерування дислокацій знаходиться в площині контакту [180], дислокації утворюються при спіканні в зоні контакту частинок [102].

У деяких літературних джерелах показана можливість зародження і генерування дислокацій в контактній частинці. Різниця тисків на опуклій і увігнутій поверхнях частинки створює дотичну напругу, яка повинна перевищувати напруги, необхідні для ковзання дислокацій [78]:

$$\tau_d = 2 \cdot \frac{\gamma}{r} + \gamma \cdot \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{x} \right), \quad (6.6)$$

де  $\tau_d$  – дотична напруга, н/мм<sup>2</sup>;  $\gamma$  – вільна поверхнева енергія, кДж/мм<sup>2</sup>;  $\rho$  – радіус кривизни поверхні контакту частинок, мкм;  $x$  – довжина контактної перешийка частинок, мкм.

В основі зернограничного ковзання частинок лежить рух дислокацій. Автор [42] вивів рівняння для швидкості прослизання, яке обумовлене рухом зернограничних дислокацій. Вперше механізм шляхом ковзання по межах зерен з дифузійною акомодациєю розглянув Ешбі [115]. Він вивів структурне рівняння для течії за припущення, що швидкість, з якою виконується робота під напругою, дорівнює енергії взаємодії границь і ковзання по границях, які є ідеальними стоками вакансій:

$$\varepsilon' = 25 \cdot \frac{\Omega}{R \cdot T \cdot r^2 \cdot \left( \gamma - 0,72 \cdot \frac{\Omega \cdot \delta}{2 \cdot r} \right)} \cdot D \cdot \left( 1 + \frac{3,3 \cdot \delta \cdot D_c}{2 \cdot r \cdot D} \right), \quad (6.7)$$

де  $\varepsilon'$  – швидкість течії, нм/с;  $\Omega$  – об'єм вакансій;  $r$  – розмір зерна, нм;  $\delta$  – межа зерен, нм;  $D_c$  – коефіцієнт дифузії газу,  $D$  – коефіцієнт дифузії.

Дане рівняння схоже з рівнянням дифузійно-в'язкої течії, однак швидкість деформації, що визначається з нього, на порядок вище. Експериментальні дослідження підтверджують можливість формозміни через ковзання зерен по границях [156]. Дифузія вакансій в решітку і їх взаємодія з дислокаціями створюють потік атомів в зону контакту між частинками. Крім того, взаємодія між вакансіями і дислокаціями призводить до анігіляції вакансій і переповзання дислокацій. Переповзання дислокацій паралельно границям дає зрушення зерна паралельно границям, величина якого пропорційна загальній довжині дислокаційної лінії, відстані, на якій відбувається переповзання паралельно границям, вектору Бюргерса, поділеному на площу границі зерна. Загальна деформація обумовлена ковзанням границь. Механізм дислокаційної повзучості конкурує з зернограничним ковзанням або може протікати одночасно з ним.

Рівняння повзучості за механізмом дислокаційної повзучості має вигляд [180]:

$$\varepsilon' = \frac{A \cdot G \cdot b}{R \cdot T \cdot \left(\frac{\sigma}{G \cdot b}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}, \quad (6.8)$$

де  $\varepsilon'$  – швидкість течії; нм/с;  $G$  – модуль зсуву;  $b$  – вектор Бюргерса;  $R$  – газова постійна;  $T$  – температура, °С,  $E_a$  – енергія активації повзучості дислокацій, кДж.

Загальна швидкість деформації за механізмом активованого ковзання і дислокаційної повзучості визначається сумою:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_k + \varepsilon'_d, \quad (6.9)$$

де  $\varepsilon'$  – швидкість деформації,  $\varepsilon'_k$  – швидкість активованого ковзання,  $\varepsilon'_d$  – швидкість дислокаційної повзучості.

Таким чином, можна припустити, що в режимі низької напруги переважає активоване ковзання з дифузійною акомодациєю, в режимі високої напруги – повзучість дислокацій.

У разі швидкісного гарячого пресування прямим пропусканням струму крізь нанодисперсні порошки  $Al_2O_3$ , як видно, діють обидва механізми, що дозволяє отримати щільність, близьку до теоретичної вже при 1100 °С. Для порівняння звичайне спікання зі швидким нагріванням порошку оксиду алюмінію субмікронного розміру дозволяє отримати щільність 94,7 % при 1850 °С і 10 хв [56, 101, 165]. Швидкісний нагрів при спіканні дає повільну кінетику росту зерна в чистому оксиді алюмінію.

Відомо, що в процесі гарячого пресування можна виділити три стадії ущільнення. На першій стадії під дією тиску відбувається перегрупування частинок і інтенсивне зростання щільності майже до 90 % за допомогою зсуву і ковзання границь частинок, що призводить до деформації контактних місць зерен, на другій стадії ці процеси стають більш активними і зростає вплив дифузії. На третій стадії відбувається об'ємна дифузія всіх зерен структури. В цьому випадку ущільнення при гарячому пресуванні можна розглядати як повзучість матеріалу під тиском, обумовлену ковзанням по границях, плином об'ємної і поверхневої дифузії. Зміну в'язкості в плинні часу спікання, що обумовлена ростом нанозерен, можна представити рівнянням [110]:

$$\eta_t = \eta_0 \cdot (1 + b \cdot \tau), \quad (6.10)$$

де  $\eta_0$  – початкова в'язкість;  $b$  – значення вектора Бюргерса;  $\tau$  – час, хв.

Кінетика ущільнення має вигляд:

$$-\ln\left[\frac{(1-\gamma)}{(1-\gamma_0)}\right] = 3 \cdot \left[\frac{P}{(\eta_0 \cdot b)}\right] \cdot \frac{\ln(1+b \cdot \tau)}{4}, \quad (6.11)$$

де  $\gamma_0$  – щільність в момент прикладання тиску, г/см<sup>3</sup>;  $\gamma$  – остаточна щільність, г/см<sup>3</sup>;  $P$  – питомий тиск, МПа;  $\eta_0$  – початкова в'язкість;  $b$  – значення вектора Бюргерса;  $\tau$  – час спікання, хв.

Теоретичне рівняння гарячого пресування нанопорошків оксиду алюмінію, засноване на проведених експериментальних даних, можна представити у вигляді:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{3}{4} \cdot \frac{P}{\eta \cdot \Theta_0 \cdot \tau}, \quad (6.12)$$

де  $\Theta_0$  – початкова пористість, %;  $P$  – тиск, МПа;  $\eta$  – в'язкість матеріалу,  $\tau$  – час гарячого пресування, хв.

Наведена формула наочно показує, що швидкість ущільнення в процесі гарячого пресування, в першу чергу, залежить від тиску пресування і в'язкості матеріалу. Оскільки швидкість нагріву дуже висока, то чинники зміни в'язкості матеріалу і дифузії не враховувалися.

Електроконсолідація порошків, що проводять електричний струм, під впливом змінного електричного струму дозволяє досягати швидкого ущільнення не тільки за рахунок швидкого нагріву, але і за рахунок створеного джоулевого тепла. На відміну від них для порошків, які не

проводять електричний струм, яким є оксид алюмінію, резистивний нагрів здійснюється за рахунок нагріву матриці графітової прес-форми і пуансонів. Час спікання контролюється усадкою порошоків. Як правило, загальний час спікання не перевищує 10 хв. Процес ущільнення нанопорошків оксиду алюмінію значно відрізняється від порошоків з розміром зерна більше 100 нм у зв'язку з тим, що у нанопорошків  $Al_2O_3$  надзвичайно активна і розвинена поверхня. Змінний електричний струм перешкоджає утворенню агломератів між нанозернами. Крім того, ці порошки термодинамічно дуже нестабільні (енергія активації в деяких випадках досягає  $10\div 50$  кДж/моль), що викликано не тільки високою поверхневою енергією, але і поліморфними перетвореннями при нагріванні нанопорошків оксиду алюмінію. Кінетика росту зерен  $Al_2O_3$  багато в чому залежить від питомої поверхні нанопорошків, яка є головною термодинамічною руйнівною силою процесу спікання. Температура спікання нанопорошків становить  $(0,2\div 0,3 \cdot T_m)$ , тоді як для звичайних порошоків ця температура становить  $(0,5\div 0,8 \cdot T_m)$ . Як правило, поверхнева дифузія не веде до ущільнення (форма шийок нанозерен не залежить від усадки), але сприяє зростанню зерна. Поверхнева дифузія найбільш чутливий механізм, що впливає на зростання зерен. Для нанопорошків з високою питомою поверхнею і неправильною формою зерна поверхнева дифузія сприяє спіканню при низьких температурах. Проведені дослідження показали, що в разі спікання нанопорошків оксиду алюмінію поверхнева дифузія не є визначальним механізмом спікання, а забезпечується більш потужними механізмами, які формують наноструктури. Таким чином, можна припустити, що вплив поверхневої дифузії в створенні наноматеріалів не визначальний. Дослідження зростання шийок наночастинок при спіканні дозволяє зробити висновок, що поверхнева дифузія як один з механізмів спікання сприяє розчиненню виступів нанозерен і створенню чистої поверхні. У деяких випадках низька енергія активації і поверхнева дифузія залежать від розміру зерна. Згідно з даними Вергнона, енергія активації для порошку  $Al_2O_3$  з розміром 13,5 нм становить 234 кДж/моль, в той час як наші розрахунки для нанопорошків з розміром зерна 40 нм складають 290 кДж/моль. На зростання зерна крім поверхневої дифузії впливають зернограничне ковзання, в'язкотекучість і в меншій мірі дислокаційний рух. На температуру спікання нанопорошків великий вплив робить чистота поверхні частинок. Навіть при спіканні звичайних порошоків оксиду алюмінію об'ємна і поверхнева дифузія перешкоджають ущільненню. Проблема стає особливо критичною для нанопорошків оксидів, які можуть спікатися при температурах нижче термодинамічної стабільності. Чистота поверхні наночастинок сприяє мінімізації температури спікання, а це в свою чергу перешкоджає росту зерна і сприяє отриманню наноструктур.

Високошвидкісне спікання різних керамічних порошоків дозволяє обмежити зростання зерен. При цьому забезпечується найбільш раціональна швидкість ущільнення, зокрема для  $\alpha - Al_2O_3$ . У цій системі повільна температура нагріву веде до збільшення розміру зерна за рахунок поверхневої дифузії. Можливо, висока швидкість підйому температури з метою зниження поверхневої дифузії не для всіх видів нанопорошків може бути застосована. Слід врахувати, що значно впливає на ущільнення нанопорошків зерногранична дифузія. Але безсумнівно, що зерногранична дифузія буде вище у нанопорошків у порівнянні зі звичайними. В роботі [140] показано, що збільшення енергії активації сприяє посиленню об'ємної дифузії. Нанопорошки оксиду алюмінію дуже чутливі до швидкості нагріву при спіканні. Попередні дослідження порошоків  $\alpha - Al_2O_3$  з розміром частинок (200÷400) нм показали, що розміри шийок зерен залежать від наявності на поверхні зерен гідрооксидів.

Поверхневі ефекти в контактних зонах наночастинок оксиду алюмінію багато в чому залежать від електричних параметрів спікання, величини подаючого струму, напруги і частоти.

## 6.2. Закономірності ущільнення дрібнодисперсних структур з сумішей оксиду алюмінію і карбідів

Для дослідження закономірностей ущільнення і структуроутворення з тонкодисперсних сумішей оксиду алюмінію і карбідів використовували модель, наведену в попередньому розділі, яка описує взаємозв'язок між ущільненням і зростанням зерна. При електроконсолідації з використанням суміші провідних і непровідних порошоків частинка провідної складової повинна бути досить високою для забезпечення проходження струму крізь композицію [35, 160, 3, 37]. При пресуванні в слабопровідному середовищі з флуктуаціями провідності за об'ємом малий струм проходить переважно по шляхах найменшого опору. У деяких випадках може виникнути ситуація, при якій матеріал уздовж цих шляхів буде нагріватися до такої міри, що провідні ділянки будуть руйнуватися. Таким чином, деякі ділянки будуть перегріватися, в той час крізь інші струм буде протікати важко або взагалі не буде протікати; в результаті деякі ділянки залишаться неспеченими. Проведені дослідження показали, що при спіканні подібного роду сумішей, зокрема суміші оксид алюмінію - монокарбиду вольфраму, де вміст компонентів в суміші становить 1:1, механізм росту зерна WC фактично здійснюється за тією ж схемою, що і для чистого монокарбиду вольфраму, незважаючи на те, що другий компонент суміші, оксид алюмінію, не проводить електричного струму,

однак суміш з відсотковим вмістом монокарбиду вольфраму 50 % і більше стає провідною. Коли відстань між порами пропорційна розміру зерна і є функцією зростання зерна  $G(T, t)$ , то описується рівнянням [76]:

$$G_m = G_{0m} + g(T) \cdot t, \quad (6.13)$$

де  $G_m(T)$  – остаточний розмір зерна, нм;  $G_{0m}$  – початковий розмір зерна, нм;  $g(T)$  – функція зростання зерна;  $t$  – час, хв.

Загальне рівняння Арреніуса має вигляд [84]:

$$g(T) = g_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_g}{k \cdot T}\right), \quad (6.14)$$

де  $g(T)$  – функція зростання зерна,  $g_0$  – константа матеріалу;  $Q_g$  – енергія активізації для зростання зерна, кДж;  $k$  – стала Больцмана;  $T$  – абсолютна температура, К.

Коли температура змінюється з часом, зростання зерна WC має залежність:

$$G^m(T) = G_0^m + \frac{g_0}{\alpha} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{Q_g}{kT}\right) dT, \quad (6.15)$$

де  $G^m(T)$  – остаточний розмір зерна;  $G_0^m$  – початковий розмір зерна, нм;  $g_0$  – константа матеріалу;  $Q_g$  – енергія активізації для зростання зерна, Дж;  $k$  – постійна Больцмана;  $T$  – абсолютна температура, К;  $\alpha$  – температурний коефіцієнт розширення.

Експериментальний розмір зерна оцінюється для  $Al_2O_3$  рівнянням (6.3), тобто кінцевий розмір зерна обернено пропорційний швидкості нагріву. Мобільність границі зерна впливає на пористість. Мікроструктура зразків оксиду алюмінію показує, що пори розташовані переважно по границях зерен. Якщо кількість домішок незначна, то вони не можуть вплинути на переміщення пор. Досліджуваний оксид алюмінію – гранично чистий. Накладення електричного поля очищає поверхню наночастинок. Таким чином, знижується вплив домішок на мобільність границь зерна. Висока мобільність робить спікання з чистих порошків чутливим до нагрівання, а швидке нагрівання запобігає зростанню зерна. Швидкість 50 °C/хв – мінімальний показник нагріву, щоб уникати занадто великого зростання зерна порошків  $Al_2O_3$  [137]. При високій температурі електричний опір оксиду алюмінію зменшується, дифузія атомів може посилюватися через збільшення області активізації. Це, мабуть, пояснюється електричним розрядом [24, 12] і опором стиснення [65]. Спочатку

електричні розряди в контактних областях ніби відповідальні за поверхню «очищення», але в той же самий час збільшується коефіцієнт дифузії. Опір в місцях контактів зерен генерує локальний нагрів Джоуля. На проміжних етапах спікання градієнт температур впливає на розмір. Значення електричної напруженості велике біля великих пор. Це створює температурний градієнт, як і у випадку спікання чистого монокарбиду вольфраму. Температура найбільш висока біля великих пор, ніж біля невеликих [85]:

$$\Delta T \approx \frac{1}{R} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_0 \cdot T_0 \cdot E_0^2 \cdot \Delta \tau}{2 \cdot C_m \cdot n}}, \quad (6.16)$$

де  $\Delta T$  – різниця температур, °C;  $R$  – радіус пори, мм;  $\sigma_0$  – питома електропровідність, Ом·м<sup>-1</sup>;  $E_0$  – напруженість електричного поля,  $\Delta \tau$  – термін впливу електричного поля, хв;  $n$  – кількість електричних імпульсів.

У свою чергу цей температурний градієнт генерує градієнт вакансій [132]. Більше вакансій утворюється біля великих пор. Потік вакансій визначається за формулою [74]:

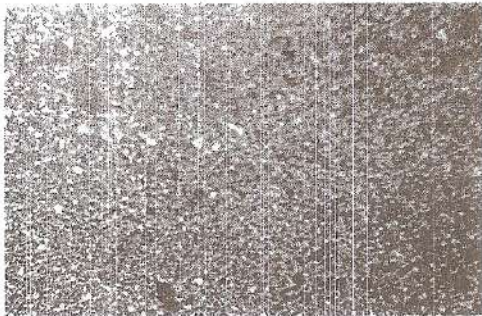
$$I = D_v \cdot \left( \frac{k \cdot T}{\Delta T} - \Delta C_v \right), \quad (6.17)$$

де  $I$  – потік вакансій;  $D_v$  – коефіцієнт дифузії вакансій;  $k$  – стала Больцмана;  $T$  – температура, °C;  $\Delta T$  – різниця температур, °C;  $\Delta C_v$  – градієнт вакансій.

Були проведені дослідження методом гарячого пресування прямим пропусканням змінного струму нанодисперсних порошків від різних виробників [85]. Проведені дослідження дозволили отримати матеріали з новим рівнем фізико-механічних властивостей. При цьому знизити температуру спікання і час витримки, що дозволяє інтенсифікувати процес отримання матеріалів за рахунок швидкості підйому температури, самої температури спікання і часу витримки. При цьому подавляється ріст зерна, що в кінцевому підсумку сприятливо позначається на фізико-механічних характеристиках отриманих матеріалів з керамічних нанопорошків. Нанопорошки керамічних сумішей (часто дуже складних) володіють метастабільністю структурно-фазового стану, розвинутою питоною поверхнею і внаслідок цього високою поверхневою активністю, схильністю до агломерування. Проведені дослідження показують, що метод компактування нанопорошків електроконсолідацією забезпечує рівномірний розподіл щільності в пресовках складної форми без зас-

тосування будь-яких пластифікаторів, які є потенційними джерелами домішок і додаткової пористості у виробках, що спікаються.

У пресовках мінімізуються внутрішні напруги і макродефекти (розшарування, тріщини і т. д.), тим самим виключаються зародки виникнення таких макродефектів і при спіканні пресовок нанокомпозитів. Економічна ефективність результатів досліджень полягає в підвищенні якості та експлуатаційних характеристик виробів (пластичності і твердості спільно з міцністю, зносостійкості, рівномірності щільності, електрофізичних властивостей і т. д.) Внаслідок формування наноструктури в спеченій кераміці і виключення пластифікаторів з технології підвищується економічність технологічного процесу за рахунок застосування серійного обладнання, скорочується число операцій, енерго- і трудомісткість процесу. Застосування методу отримання виробів з нанодисперсних порошків з розміром зерна 60÷80 нм прямим пропусканням струму дозволяє отримати високощільні матеріали як з порошків, які проводять електричний струм, так і з непровідних (рис. 6.5).



×20000

Рис. 6.5. Структура кераміки  
 $Al_2O_3$  - 50 мас. % WC,  
отриманої при  $T = 1600$  °C  
і  $P = 45$  МПа

Спікання проводили в графітових формах при температурі 1600 °C і тиску 45 МПа. Весь процес нагріву займає 8÷10 хв, тобто швидкість зростання температури становила 150÷200 °C/хв. Твердість отриманих зразків складала HRA 91÷93, тріщиностійкість  $K_{Ic} = 8\pm 12$  Мпа·м<sup>1/2</sup>, що свідчить про те, що даний матеріал не поступається найбільш популярній інструментальній кераміці ВОК-71 (7 %  $Al_2O_3$ ; 21 % TiC; 9 %  $ZrO_2$ ), яку отримують індукційним способом гарячого пресування.

З рис. 6.6 видно, що найбільшою тріщиностійкістю володіє матеріал, який містить в суміші 50 мас. %  $Al_2O_3$ . Пористість цієї суміші вже при 1100 °C близька до нуля.

Як відомо, однією з особливостей спікання тугоплавких сполук є низька дифузійна рухливість, яка ускладнює досягнення необхідної для інструментальної кераміки нульової пористості [72, 153].

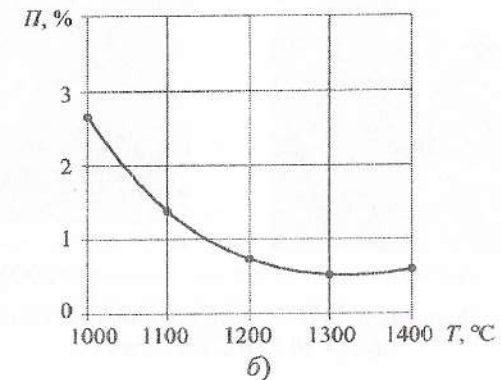
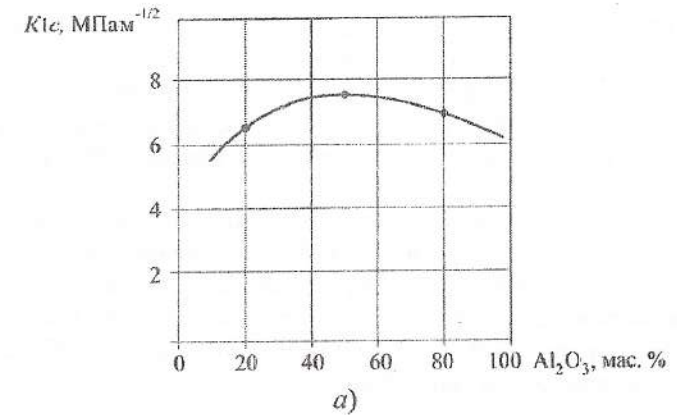


Рис. 6.6. Залежність тріщиностійкості матеріалу від процентного вмісту оксиду алюмінію в суміші з монокарбідом вольфраму (а) і пористості суміші WC - 50 %  $Al_2O_3$  в залежності від температури (б)

Зазвичай для активації спікання тугоплавких сполук використовують різні активатори. У разі хімічного активування вводяться різні добавки, які створюють рідку фазу. Цей процес має ряд особливостей і не завжди доцільний при виготовленні інструментальної кераміки в зв'язку з тим, що рідка фаза знижує твердість і зносостійкість матеріалу.

Застосування методу гарячого пресування з прямим пропусканням змінного струму (електроконсолідації) при отриманні оксидної кераміки дозволяє знизити температуру спікання і отримати матеріал із щільністю, близькою до теоретичної. Наприклад, з глинозему різних марок без добавок і з добавкою 0,2÷0,4 % MgO при тиску 50 МПа і температурах 1700 °C можуть бути отримані зразки із щільністю 98,5÷99,5 % [128, 173]. При звичайному спіканні така щільність досягається при температурі

1800÷1900 °С. У разі спікання суміші нанопорошків  $Al_2O_3$  - 50 % WC методом гарячого пресування прямим пропусканням струму вже при 1500 °С досягається щільність до 100 %. Висока чистота вихідного порошку, його вузький гранулометричний склад підвищують однорідність мікроструктури матеріалу, що спікається, і температуру катастрофічного зростання зерна.

Для гарячого пресування в якості прес-форми використовувався графіт при максимальному тиску 45 МПа і температурах понад 1200 °С.

При даному тиску визначалася температура початку і кінця усадки, яка визначалася датчиком переміщення і акустичною емісією. Початок деформації порядку 900 °С, а закінчення усадки 1600 °С. Тому температура обмежувалася на рівні 1650 °С.

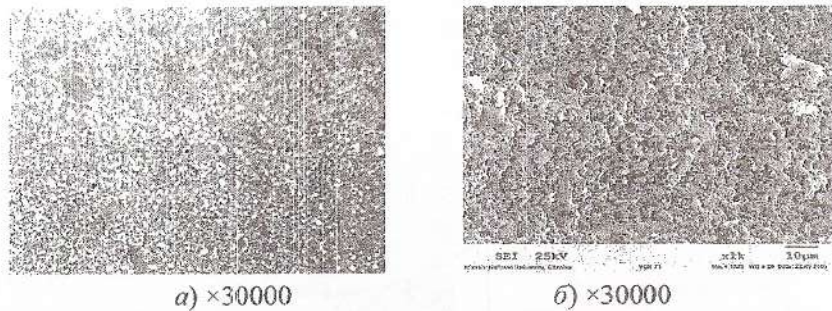


Рис. 6.7. Мікроструктура зразка, отриманого з нанопорошків  $Al_2O_3$  - 40 % WC (а) і злам (б)

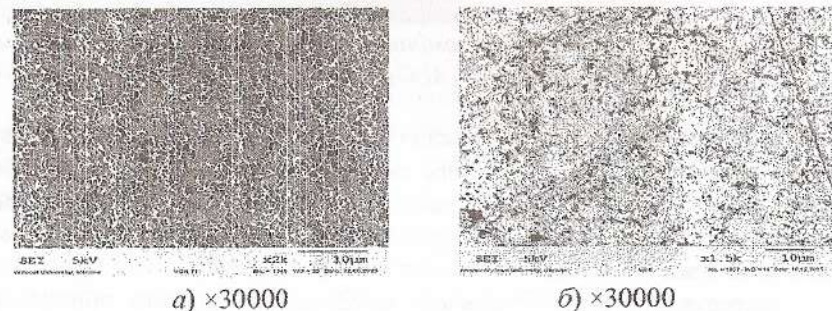


Рис. 6.8. Мікроструктура оксидно-карбідної кераміки зі складом: а –  $Al_2O_3$  - 50 % WC, б – твердий сплав ВК8

У таблиці представлені дані про процес гарячого пресування. Зі зразків виготовлялися ріжучі пластини розмірами (11,75×11,75×4,75) мм<sup>3</sup> і визначалася стійкість їх при різанні загартованої сталі ШХ15 за вка-

заними вище режимам. Кращий результат – 29 хвилин – на 30 % більше, ніж для стандартних пластин ВОК-71 виробництва Світловодського заводу твердих сплавів (22 хвилини). При дослідженні структур отриманої з нанопорошків оксиду алюмінію і монокарбиду вольфраму кераміки виявилось, що величини зерен складових фаз оксиду алюмінію і карбідів вольфраму складають (0,2÷0,5 мкм). Щільність отриманої кераміки  $Al_2O_3$  - 50 % WC – 5,96 г/см<sup>3</sup> вище, ніж ВОК-71 – 4,2÷4,27 г/см<sup>3</sup>, що сприяє більш ефективному відведенню тепла із зони різання і, тим самим, зниження температури в ній. Таким чином, використання добавок WC замість TiC при виробництві ріжучих пластин з оксиду алюмінію є ефективним.

Деякі фізико-механічні характеристики наведені в табл. 6.2.

Таблиця 6.2

Властивості кераміки  $Al_2O_3$  - 50 % WC

№	P, МПа	T, °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	HRA	$\sigma_{32}$	$K_{1c}$
1	45,0	1550	5,68	93	530	3,5
2	45,0	1600	5,96	94	590	5,8
3	45,0	1650	5,83	93	560	5,2

Як видно з таблиці, температура спікання  $T=1600$  °С найбільш оптимальна для гарячого пресування прямим пропусканням змінного електричного струму промислової частоти 50 Гц. Рентгенофазний аналіз показав наявність фаз  $Al_2O_3$  і WC і слідів  $W_2C$ .

## РОЗДІЛ 7

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ  
РОЗРОБЛЕНОГО МАТЕРІАЛУ7.1. Технологічний процес виготовлення різальних пластин  
з композиційного матеріалу (біхроміт-Р)

Дослідження формування структури і властивостей композиційних матеріалів  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  з різним вмістом AlN у вихідній суміші дозволило розробити технологію отримання нового інструментального матеріалу біхроміт-Р, який призначається для чистового і напівчистового точіння загартованих сталей. Основним компонентом цього матеріалу є оксид хрому, унікальні абразивні властивості якого зберігаються за рахунок запобігання деструкції при гарячому пресуванні. Це досягається завдяки активній взаємодії вихідних компонентів з утворенням нових фаз. Вихідні порошки оксиду хрому та нітриду алюмінію змішуються в керамічних барабанах в середовищі етилового спирту. Змішування проводиться на планетарному млині протягом 1 години. Потім порошки сушаться у вакуумній сушильній шафі і протираються через сито. Надалі у вакуумній камері при тиску 250 МПа пресуються заготовки діаметром 20 мм і висотою 15 мм, які поміщаються в графітову прес-форму, після чого проводиться гаряче пресування при тиску 30 МПа, температурі 1600 °С і часі ізотермічної витримки 10 хвилин. Такі параметри процесу дозволяють отримати високощільні зразки. Застосування гарячого пресування після попереднього холодного пресування у вакуумі дозволяє отримувати композити з дрібнодисперсною структурою і високою чистотою міжзеренних кордонів, що в кінцевому підсумку веде до підвищення механічних властивостей отриманих зразків. Надалі ці зразки шліфуються алмазними дисками зернистістю 100/80 на органічному зв'язуючому. Обробка проводиться із застосуванням СОЖ зі швидкістю різання 25±30 м/с з глибиною до 0,02 мм/дв. хід. Подальше доведення граней здійснюється на універсально-заточувальному верстаті чашковим диском зернистістю 20/14, внаслідок чого висота мікронерівностей різучих граней становить 0,4±0,6 мкм.

7.2. Дослідження різучих властивостей  
композиційного матеріалу (біхроміт-Р)

Найбільш важливим критерієм інструментальних матеріалів є їх зносостійкість [69]. Вона залежить від процесів зношування, що відбуваються при певних режимах різання з певними заготовками. У момент різання металу напруги і температури біля переднього кута різця досягають таких значень, що відбувається застрягання – наклеп в пластичному стані між інструментом і зворотною стороною стружки, і відносний рух стружки до інструменту створює зону інтенсивного зрізу в стружці, недалеко від поверхні розділу її з інструментом. Такий зріз генерує тепло, яке частково надходить до стружки, але може також підняти температуру деяких ділянок інструменту до 1000 °С. Через високі температури процеси зносу інструменту можуть бути не тільки механічні, але і хімічні. Абразивний знос відбувається при механічному впливі твердих частинок в деталі, тому необхідно, щоб матеріал інструменту був твердим і в той же час володів достатньою в'язкістю руйнування. При досягненні фаски зносу по задній поверхні певної величини відбувається викришування і скол різучої кромки. Інтенсивність викришування і сколювання різучої кромки визначаються динамічними властивостями верстата [13], режимами обробки і структурою різучого матеріалу.

Дослідження різучих властивостей матеріалу біхроміт-Р проводилося при точінні термооброблених сталей 45, 40ХН (HRC 40÷45), а також «сірої» сталі 45. Порівняння проводили по відношенню до оксидної кераміки VO13, оксидно-карбідної кераміки (ВОК60, ВОК71) і оксидно-нітрідної кераміки (кортиніт). Режим обробки брали в межах  $V = 100\div300$  м/хв,  $S = 0,085\div0,1$  мм/об,  $t = 0,1\div0,4$  мм.

Фрактографічний аналіз поверхонь зламів різучої кераміки біхроміт-Р показує, що у цьому матеріалі великі зерна руйнуються транскристалітно, а дрібні Cr,  $\text{Cr}_2\text{N}$  за міжзеренним механізмом (інтеркристалітно) (рис. 7.1, а).

Аналіз структури керамічних матеріалів VO13, ВОК60, ВОК71, кортиніт і біхроміт-Р з використанням електронної мікроскопії показує, що цей клас інструментальних матеріалів можна розглядати як дисперсно-зміцнені матеріали [92].

В залежності від марки металу її матриця зміцнена частинками TiC, TiN,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , SiC,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , Cr тощо.

В кераміці VO13 розміри частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  перевищують 3 мкм. В оксидно-карбідній кераміці розміри зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  досягають 2÷5 мкм, а TiC становить 0,2±0,7 мкм. Вміст зміцнюючих частинок (TiC, TiN,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , Cr тощо) у кераміці різний. Якщо, наприклад, у оксидно-карбідної кераміки ВОК60 воно досягає 40 мас. %, у матеріалі біхроміт-Р 15 мас. %.



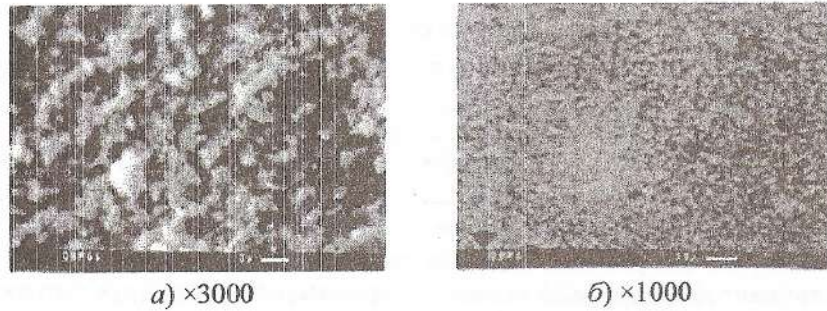


Рис. 7.1. Фрактограма зламу кераміки біхроміту-Р (а), структура поверхневого шару біхроміту-Р після алмазної обробки (б)

Після алмазної обробки поверхневий шар металу на глибину до 2÷5 мкм тріщинуватий (рис. 7.1, б), а в об'ємі формуються високі внутрішні напруги.

В кераміці біхроміту-Р пористість не перевищує 2 %, і пори мають округлу форму, що знижує концентрацію напружень в об'ємі.

Відомо, що дисперсне зміцнення матеріалів [92] визначається морфологією і розміром частинок зміцнюючої фази, її змістом і міцністю міжфазних меж. Міцність міжфазних границь залежить від відношення модулів пружності зміцнюючої фази і матриці, коефіцієнтів їх термічного розширення, а також рівнем розчинності зміцнюючої фази в матриці. Чим більше відношення модулів пружності матриці і зміцнюючих фаз, тим вище концентрація напруг на міжфазній границі.

В табл. 7.1 наведені відношення  $c$  модуля пружності зміцнюючих фаз до модуля пружності матриці і відношення  $q$  коефіцієнтів їх термічного розширення (КТР).

Таблиця 7.1

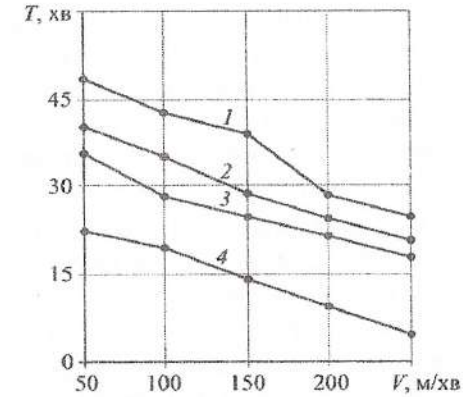
Відношення модулів пружності і коефіцієнтів термічного розширення

Відношення модулів і КТР	$\frac{MgO}{Al_2O_3}$	$\frac{TiN}{Al_2O_3}$	$\frac{TiC}{Al_2O_3}$	$\frac{Cr_2N}{Cr_2O_3}$
$c$	0,76	1,07	1,18	1,01
$q$	—	1,09	1,10	1,08

З таблиці видно, що сульфат хрому створює в оксидній матриці меншу концентрацію на міжфазній границі, ніж карбід титану TiC. Крім того, зерна  $Cr_2N$ , Cr більш дисперсні, тому більш когерентні з матрицею.

Отже, високу зносостійкість біхроміту-Р при обробці загартованих сталей можна пояснити більш високою міцністю міжфазних границь (рис. 7.2).

Рис. 7.2. Залежність зносостійкості ріжучих керамічних пластин від швидкості різання при обробці сталі 40XH (HRC 40-45), коли  $S = 0,085$  мм/об,  $t = 0,2$  мм: 1 – біхроміт-Р; 2 – кортиніт; 3 – BOK60; 4 – B-13



Процес зношування ріжучої кераміки супроводжується утворенням лунки на передній поверхні і фаски зношування на задній. Дослідження показують, що процес зношування ріжучої кераміки біхроміт-Р можна розглядати з позицій загальних закономірностей зношування [36] ріжучого інструменту. Після алмазного заточування зерна оксидної, нітридної і карбідної фаз кераміки мають певну щільність дислокацій. У процесі зовнішнього тертя при різанні щільність дислокацій у зернах підвищується.

В результаті, як показує аналіз мікрофотографій поверхні зносу, процес зношування кераміки біхроміт-Р супроводжується мікроруйнуванням зерен внаслідок підвищення щільності дислокацій до критичної, циклічним розхитуванням і вириванням зерен (рис. 7.3, а). Утворення мікротріщин на межах зерен (рис. 7.3, б) в результаті пороутворення і повзучості в поверхневих шарах призводить до деформованої ріжучої кромки. Висока опірність сколюванню кераміки біхроміт-Р обумовлюється її високою дисперсністю і наявністю на границях фаз твердого розчину  $(Cr, Al)_2O_3$ .

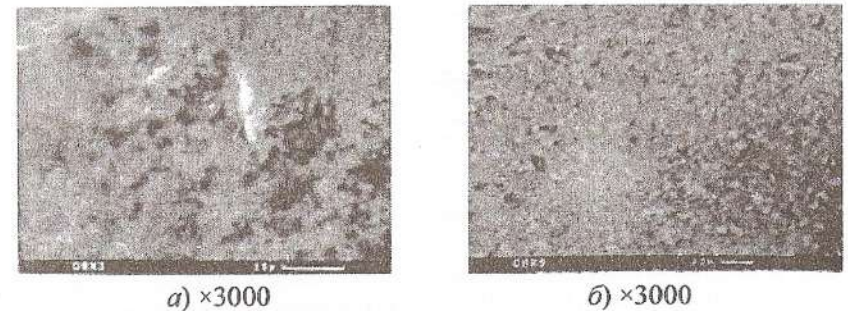


Рис. 7.3. Поверхня зносу кераміки біхроміту-Р (а), і утворення мікротріщин на межах зерен (б)

Можливість протікання процесів у вигляді реакції між оброблюваним матеріалом та структурними складовими ріжучої кераміки можна прогнозувати на основі розрахунку термодинамічного потенціалу  $\Delta Z_r^0$  [92]. Дослідження показують, що температура в зоні різання в тонких поверхневих шарах може досягати температури фазових перетворень заліза ( $Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$ ). Високі тиски ініціюють дисоціацію цементиту. Отже, основними елементами, які можуть дифундувати в поверхневі шари кераміки біхроміт-Р, можуть бути іонізовані залізо і вуглець, оскільки вони знаходяться в аустеніті.

Однак, розрахунки  $\Delta Z_r^0$  реакції  $Cr_2O_3 + 2Fe \rightarrow 2Cr + Fe_2O_3$  показують, що термодинамічний потенціал має позитивне значення в широкому діапазоні температур і реакція енергетично не вигідна.

Реакції типу  $Me + C \rightarrow Me + CO$  і  $MeO + C \rightarrow Me + CO$  також енергетично не вигідні. При температурах 1100–1300 °С можливі реакції  $Cr_2O_3$  з кремнієм, марганцем і кальцієм (і їх оксидами), що містяться в сталі. Дані мікрорентгеноспектрального аналізу не виявляють карбідів і чисті Fe і Cr в стружці і оброблюваному матеріалі як результат можливого відновлення їх оксидів. Однак, в нашаруваннях з оброблюваного матеріалу на контактних ділянках виявляються оксиди FeO,  $Fe_2O_3$  тощо.

Низьку зносостійкість білої кераміки (рис. 7.4) можна пояснити інтенсивною адгезійно-дифузійною взаємодією між залізом, MgO і шпінеллю, розташованими по границях зерен або зсуву блоків зерен. Можливе також часткове розчинення при взаємодії їх з оксидами заліза, кремнію, марганцю, хрому тощо.

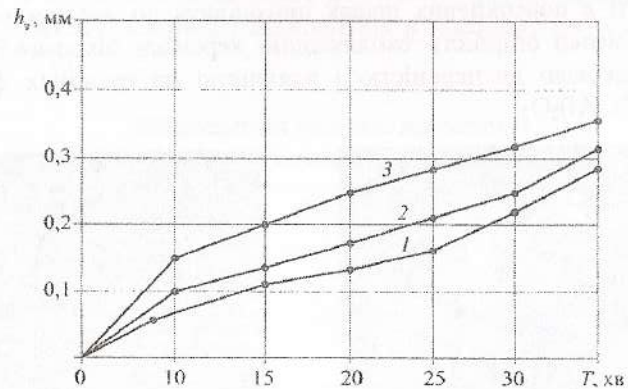


Рис. 7.4. Залежність зносу від задньої поверхні від тривалості обробки сталі 45 (HRC 40 - 45) різцями з пластинами при режимі різання:  $VXSXt = 200$  м/хв X0, 88 мм/об, X 0,2 мм з: 1 – біхроміт-Р; 2 – BOK71; 3 – BO13

На рис. 7.5 показана залежність стійкості різних керамічних матеріалів від швидкості різання при обробці «сірої» сталі 45. Як видно, найменшу стійкість має оксидна кераміка. Це пояснюється низьким опором повзучості в поверхневих шарах, а також наявністю гострокутних залишкових пор і структурною неоднорідністю цього матеріалу.

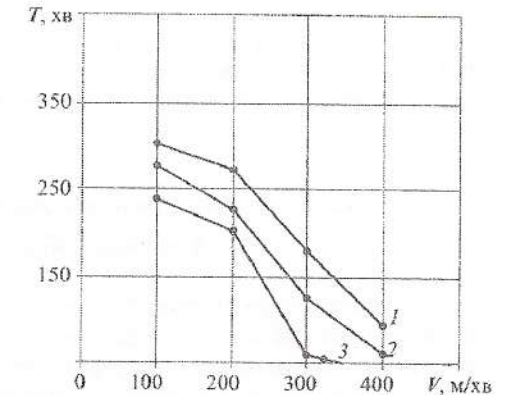


Рис. 7.5. Залежність стійкості різців з пластинами з кераміки при точінні «сірої» сталі 45 від швидкості різання, коли  $SXt = 0,15$  мм/об, X 0,3 мм: 1 – біхроміт-Р; 2 – BOK 71; 3 – BO-13

На рис. 7.6 наведена залежність стійкості кераміки біхроміт-Р в порівнянні зі стійкістю інших ріжучих керамічних матеріалів при обробці загартованої сталі. Тут також видно, що стійкість біхроміт-Р вище, ніж кераміки на основі оксиду алюмінію.

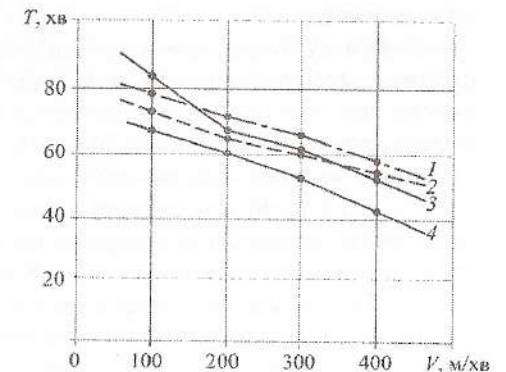


Рис. 7.6. Залежність стійкості різців з пластинами з кераміки при точінні сталі 45 HRC (40 - 45) від швидкості різання, коли  $SXt = 0,085$  мм/об, X 0,2 мм: 1 – біхроміт-Р; 2 – ОНТ - 20; 3 – BOK71; 4 – BO-13

Таким чином, порівняльні дослідження різних ріжучих керамічних матеріалів показують, що основними причинами високої зносостійкості біхроміт-Р і оксидно-карбідної кераміки при обробці сталей є їх дрібнозерниста структура, а також субструктурний і дисперсний механізм зміцнення. У білій кераміці  $Al_2O_3$  зерна не містять дислокацій, тобто зерна не здатні до запасання енергії деформації, внаслідок чого відбувається

мікроруйнування зерен  $Al_2O_3$  в поверхневих шарах інструменту. З вищезазначеного випливає, що підвищення опору крихкому руйнуванню оксидно-карбідної кераміки та стабільності її ріжучих властивостей можна досягти за рахунок зменшення розмірів зерен матриці, виду і розмірів зміцнюючої фази.

Підвищення працездатності і надійності кераміки біхроміт-Р можна досягти за рахунок оптимізації режиму алмазної обробки, полірування (згладжування нерівностей), розпиленням дефектного поверхневого шару, а також демпфіруванням інструменту в нормальному напрямку. Останнього можна досягти за рахунок збільшення товщини пластин.

### 7.3. Дослідження ріжучих властивостей пластин з монокарбиду вольфраму

Твердосплавні інструментальні матеріали групи карбід вольфраму - кобальт, а також карбід вольфраму - карбід титану - кобальт в даний час найбільш застосовувані інструментальні матеріали в металообробці. В якості матеріалу для зв'язку в них, як правило, застосовується кобальт, який забезпечує необхідну міцність і дозволяє отримати матеріал при порівняно низькій температурі спікання за рахунок утворення рідкої фази. При обробці з високими швидкостями температура в зоні різання може досягати до  $800\div 1000\text{ }^\circ\text{C}$ , в цих умовах твердість інструментального матеріалу завдяки наявності кобальту різко падає і відбувається різке падіння зносостійкості.

У зв'язку з тим, що в сучасній промисловості та техніці все більш широке застосування знаходять важкооброблювальні сплави і матеріали, актуальним стає питання підвищення працездатності і довговічності цих інструментальних матеріалів [63, 11]. Так, при обробці загартованої сталі з великим вмістом нікелю при швидкості  $150\text{ м/хв}$  температура досягає  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . При такій температурі активуються фізико-хімічні процеси взаємодії інструментального і оброблюваного матеріалу, особливо дифузійні. Розподіл механізмів зносу при обробці сталі 12X18H10 наведено на рис. 7.7 [63]. Проведені випробування при обробці ріжучими пластинами «ВолКар» з монокарбиду вольфраму без зв'язуючого показали, що розподіл механізмів зносу подібний, проте в зв'язку з тим, що матеріал має досить високу твердість, знижується фактор абразивного зносу.

Слід зазначити, що в обох випадках випробування проводилися без застосування мастильно-охолоджуючих рідин, що значно посилює вплив дифузійного і окисного зносу. Імовірно, що застосування мастильно-охолоджуючих рідин дозволяє знизити температуру в зоні різання і уповільнити дифузійний і окислювальний знос.

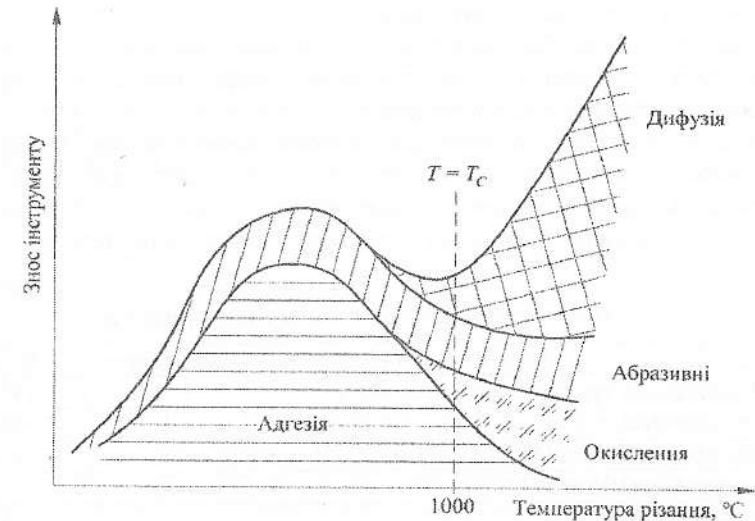


Рис. 7.7. Механізми зносу інструментального матеріалу «ВолКар» при обробці сталі 12X18H10 з твердістю HRC 56-58

При обробці порівняно неміцних сплавів, подібних чавуну, утворюється стружка надлому, яка створює великі знакоперемінні навантаження в інструментальному матеріалі. Як правило, це призводить до поломки інструменту. В даному випадку кобальтове зв'язуюче дозволяє збільшувати міцність інструментального матеріалу при відносно невисоких швидкостях різання. При високошвидкісній обробці зв'язуюче не забезпечує необхідної міцності і твердості інструментального матеріалу.

Титанові сплави мають високу міцність і в'язкість. Схожа за поведінкою при різанні зміцнена титанова стружка утворює лунку зносу на передній поверхні інструменту, що в кінцевому підсумку призводить до його поломки.

У разі обробки твердосплавними пластинами наявність кобальтового зв'язку створює додаткове джерело зниження твердості. Розроблений інструментальний матеріал на основі нанопорошків монокарбиду вольфраму має високу твердість, хоча і за міцністю поступається традиційним сплавам, але при не дуже великих знакоперемінних навантаженнях можливе його застосування не тільки в якості ріжучого, але і для піскоструминних і водоструминних сопел, де потрібна велика абразивна стійкість [11, 67].

Відомо, що етап формування і подальшого відгону зв'язуючого складає до 30 % вартості виготовлення виробів методом порошкової металургії [20].

У разі виготовлення інструменту з нанопорошків монокарбиду вольфраму виключається необхідність використання спеціальних зв'язуючих

матеріалів у технологічному процесі виготовлення даного інструментального матеріалу. Виключається також така важлива і відповідальна технологічна операція, як перемішування сумішей порошків. Можливість спікання нанопорошків електричним струмом без спікаючих добавок значно скорочує технологічний цикл виготовлення пластин і перешкоджає утворенню додаткових джерел тріщин і пор. Швидкий підйом температури в процесі гарячого пресування обмежує зростання зерна. У табл. 7.2 наведені порівняльні характеристики ріжучих пластин.

Таблиця 7.2

## Деякі характеристики ріжучих пластин

Зразок	«ВолКар»	ВК6
Максимальна температура спікання, °С	1540	1450
Час витримки, хв	1	60
Відносна щільність, %	97	99
Середній розмір зерна, мкм	0,3	3÷4
Твердість HV <sub>10</sub> , ГПа	4	16
Тріщиностійкість, МПа м <sup>-1/2</sup>	10	9÷12

В даному випадку обробляли сталь Х12М (HRC 52÷55) зі швидкістю різання 200 м/хв, подачею 0,1 мм/об і глибиною різання 0,2 мм.

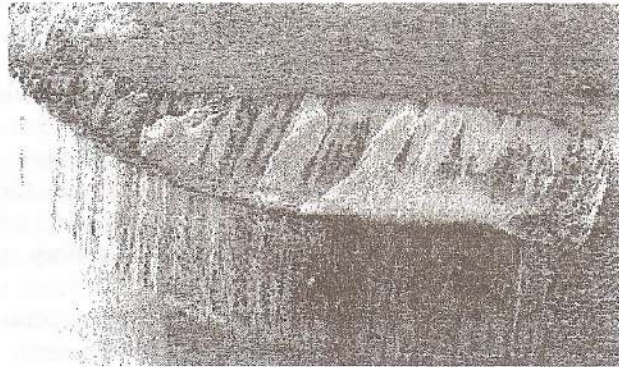


Рис. 7.8. Характер зносу пластини з монокарбїду вольфраму при обробці сталі 18ХГТ (HRC50÷54)

З таблиці видно, що відносна щільність матеріалу на основі нанопорошків нижча, ніж щільність матеріалів з мікронним розміром зерна. Відносна щільність в даному випадку не характеризує реальну пористість. Тріщиностійкість незначно поступається сплаву з кобальтовим зв'язуючим. У табл. 7.3 наводяться деякі дані про різні ріжучі пластини при обробці сталі 18ХГТ HRC (52÷55).

Таблиця 7.3

## Стійкість різних ріжучих матеріалів при обробці сталі 18ХГТ

Швидкість різання, мм/хв	100	100	100	300	300	300
Подача, мм/об	0,1	0,5	1,0	0,1	0,5	1,0
Глибина різання	0,5	2,0	4,0	0,5	2,0	4,0
Стійкість, хв						
ВК8	12	8	5	8	6	3
«ВолКар» (WC)	30	28	20	25	22	10
Оксидно-карбїдна кераміка ВОК71	21	15	8	10	8	5
Гексаніт-Р	34	29	22	27	23	11

Розроблений інструментальний матеріал на основі монокарбїду вольфраму «ВолКар» має високу зносостійкість і перспективний для застосування в якості ріжучих матеріалів для обробки високотвердих сталей і сплавів, а також піско- і водоструминних сопел. Застосування даного інструментального матеріалу дозволить різко підвищити продуктивність обробки при підвищених швидкостях і значно підвищити ресурс роботи використовуваного матеріалу і в деяких випадках замінити дорогий інструмент з кубічного нітриду бору. При обробці пластинами з «ВолКар» для такого важкооброблюваного матеріалу, як Феротитаніт-S, стійкість незначно поступається кубічному нітриду бору. Оброблюючий матеріал отримують методами порошкової металургії. Як правило, це суміш TiC (45 об. %) і Fe (55 об. %). Сталева матриця включає в себе феритно-перлітні або нікель-мартенситні зерна (рис. 7.9). Феротитаніт-S використовується як інструментальний, а також для виготовлення різних зносостійких деталей.

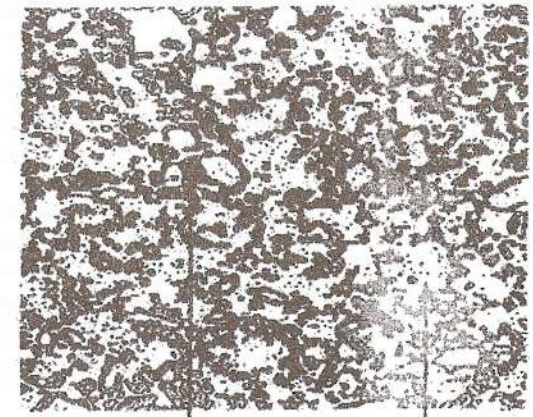


Рис. 7.9. Структура Феротитаніту-S

Твердість Феротитаніту-S складає за шкалою HRC – 69, щільність  $6,5 \text{ г/см}^3$ . Спосіб отримання Феротитаніту-S методами порошкової металургії дозволяє уникнути утворення волокнистої, текстурованої структури, і крім цього не відбувається сегрегація, при цьому забезпечується висока щільність, міцність і твердість. Матеріал легко піддається високотемпературному відпалу і має низький відсоток термічного розширення. Завдяки цим властивостям він знайшов широке застосування в автомобільній і авіаційній промисловості.

Вкраплені в структуру сталевий матриці абразивні зерна карбїду титану значно ускладнюють обробку звичайними лезовими інструментами у зв'язку зі швидким абразивним зносом. Нами були проведені порівняльні випробування різних інструментальних матеріалів з метою заміни традиційно використовуваний інструмент з кубічного нітриду бору. На заводі ТТ «Електробрїтва» вищерозглянутий матеріал попередньо оброблявся твердосплавними пластинами зі зносостійким покриттям виробництва фірми «Сандвик Коромант» і пластинами з кубічного нітриду бору Гексанітом-Р, при цьому застосовувалися такі режими різання: швидкість різання –  $8 \text{ м/хв}$ ; подача –  $0,05 \pm 0,1 \text{ мм/об}$ ; глибина різання –  $1 \text{ мм}$ . Розроблений інструментальний матеріал «ВолКар» [63, 31] на основі монокарбїду вольфраму показав високу твердість і зносостійкість, яку можна порівняти з інструментальними матеріалами на основі кубічного нітриду бору. Порівняльні випробування проводилися із застосуванням різних інструментальних матеріалів. Результати проведених випробувань показані на рис. 7.10.

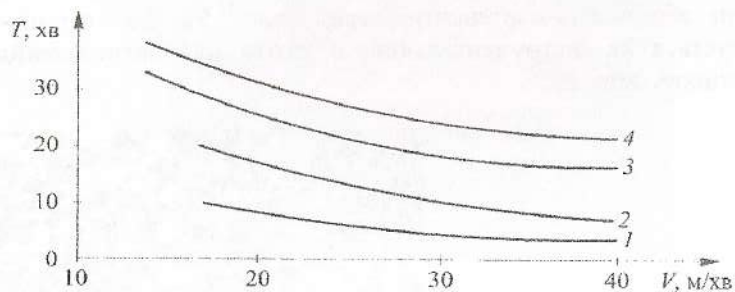


Рис. 7.10. Залежність стійкості інструментальних матеріалів від швидкості різання при обробці Феротитаніту-S:  
1 – пластина T5K10; 2 – твердосплавна пластина з покриттям виробництва «Сандвик Коромант» (Швеція);  
3 – «ВолКар»; 4 – VN – «Валенайт» (США)

Обробку Феротитаніту-S пластиною з нітриду бору проводили при швидкостях  $V=10, 20$  і  $40 \text{ м/хв}$ , подачі  $S=0,1 \text{ м/хв}$  і глибині різання

$t=0,2 \text{ мм}$ . Випробування проводили на токарно-гвинторізному верстаті моделі 16K20. Заготовка Феротитаніту-S закріплювалася з одного боку в патроні верстата, з іншого боку підтискала центром задньої бабки верстата. Найбільша інтенсивність зношування пластин по задній поверхні спостерігалася при точінні зі швидкістю  $40 \text{ м/хв}$ , максимальна стійкість при  $10 \text{ м/хв}$  –  $25 \div 26 \text{ хв}$  для однієї ріжучої кромки. За критерій зносу приймався знос по задній поверхні  $h_z=0,4 \text{ мм}$ . Використовувалася пластина «ВолКар» SNUN 120408 з переднім кутом –  $5^\circ$  і заднім кутом –  $5^\circ$ . Для точіння інструментами на основі твердих сплавів подача і глибина залишалися незмінними:  $S=0,1 \text{ мм/об}$ ,  $t=1 \text{ мм}$ . Швидкість різання приймалася рівною  $10$  і  $20 \text{ м/хв}$ . При обробці непереточувальними твердосплавними пластинами з покриттям виробництва компанії «Сандвик Коромант» (Швеція) через виникнення сильної абразивної дії оброблюваного матеріалу на поверхні покриття відбувається інтенсивне зношування, особливо при обробці з високими швидкостями різання. На рис. 7.11 показаний характер зносу ріжучих пластин. У дослідженнях при швидкості  $10 \text{ м/хв}$  стійкість ріжучої кромки твердосплавної пластини виробництва «Сандвик Коромант» складала  $10 \div 12 \text{ хв}$ , розроблений новий інструментальний матеріал на основі монокарбїду вольфраму при тих же режимах різання показав стійкість майже в три рази вище.

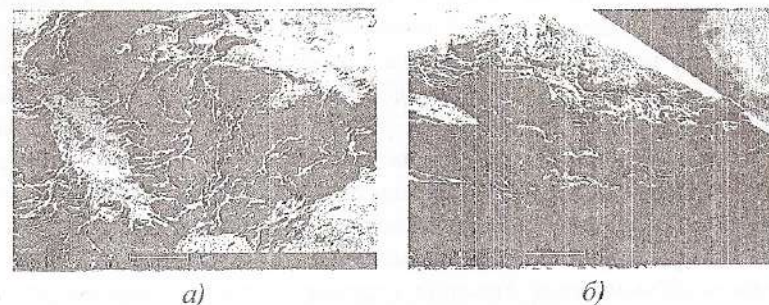


Рис. 7.11. Характер зносу по задній поверхні пластин на основі:  
а – нітриду бору («Валенайт», США);  
б – «ВолКар» («Кермет-У», Україна)

Знос пластин на основі монокарбїду вольфраму також абразивний (рис. 7.11, б), однак при швидкостях різання  $40 \text{ м/хв}$  і більше періодично утворюється невеликий нарїст, який зникає в разі застосування мастильно-охолоджуючих рідин. Слід зазначити, що при використанні мастильно-охолоджуючих рідин (МОР) стійкість традиційних твердосплавних пластин збільшується від  $20$  до  $40 \%$ .

Характер зносу твердосплавних пластин на основі карбіду вольфраму виробництва «Сандвик Кормант» (Швеція) і T15K10 виробництва Кіровоградського заводу твердих сплавів (Росія) абразивно-адгезійний, при цьому на передній поверхні постійно утворюється нарост. Застосування МОР дозволяє уникнути утворення наросту, проте в цьому випадку утворюється яскраво виражена лунка зносу, що в кінцевому підсумку призводить до обсіпання ріжучої кромки при утворенні ділянки зносу по задній поверхні більше 0,8 мм. Знос пластин на основі монокарбіду вольфраму «ВолКар» виробництва «Кермет-У» (Україна) і на основі кубічного нітриду бору фірми «Валенайт» (США) – переважно абразивний. При швидкостях різання 40 м/хв і більше знос для пластин з монокарбіду вольфраму «ВолКар» абразивно-дифузійний. Цим можна пояснити утворення невеликої лунки зносу на передній поверхні, яка відокремлюється незношеною ділянкою від ріжучої кромки. Перетини по лунці зносу в даній пластині свідчать про відсутність пластичної деформації зсуву матеріалу. Відомо, що швидкість дифузійного зносу залежить від швидкості дифундування атомів з інструменту в матеріал заготовки. Незважаючи на те, що атоми вуглецю малі і можуть швидко переміщатися між атомами заліза, в матеріалі ріжучої пластини вони міцно зв'язані з вольфрамом і не можуть пересуватися самостійно. Рівномірний знос карбідних зерен підтверджує можливість дифузійного зносу. У зв'язку з тим, що в ріжучій пластині на основі монокарбіду вольфраму відсутній кобальт, знос по задній поверхні відбувається значно повільніше, ніж у пластин T15K6. Дослідження впливу форми і розмірів досліджуваних пластин показали, що період стійкості за критерієм допустимого зносу для різних пластин має подібну залежність від глибини різання. Подача в межах від 0,05 до 0,1 мм/об практично не впливає на знос досліджуваних пластин. Однак при підвищенні значення подач більше 0,1 мм/об відбувається зміна характеру стружковідділення. Зокрема, при обробці пластинами на основі монокарбіду вольфраму «ВолКар» збільшується довжина стружки надлому і налипання один до одного, що створює видимість зливної стружки. Це, мабуть, пояснюється більш низьким коефіцієнтом тертя між передньою поверхнею інструменту і оброблюваним матеріалом. У інших досліджуваних інструментальних матеріалів такий ефект не спостерігається навіть в разі застосування охолоджуючої рідини.

Таким чином, проведені випробування показали, що новий інструментальний матеріал на основі монокарбіду вольфраму «ВолКар» має досить високу зносостійкість і перспективний при обробці важкооброблюваних матеріалів, зокрема Феротитаніту-S.

Застосування даного інструментального матеріалу дозволяє в кілька разів збільшувати продуктивність обробки в порівнянні з традиційно ви-

користовуваними твердосплавними матеріалами. З метою розширення діапазону використання розробленого матеріалу були проведені дослідження щодо його удосконалення, зокрема були апробовані різні добавки нанопорошків оксиду алюмінію. Кращі ріжучі властивості продемонстрував склад з п'ятидесятипроцентним вмістом обох компонентів.

Ріжучі властивості цього та інших інструментальних матеріалів при обробці сталі У8 з твердістю HRC 54÷56 наведені в табл. 7.4. За критерій зносу приймався знос по задній поверхні  $h_3 = 0,4$  мм.

З табл. 7.4 видно, що ріжучі пластини, отримані з суміші нанопорошків оксиду алюмінію (50 мас. %) і карбіду вольфраму (50 мас. %), мають вищу зносостійкість, ніж оксидно-карбідна кераміка з добавками оксиду цирконію марки ВOK71 (ГОСТ 26630 - 85). Це пояснюється високою твердістю і міцністю матеріалу, які є наслідком його тонкої структури і міцності кордонів між зернами.

Таблиця 7.4

Порівняльна стійкість до зношування деяких інструментальних матеріалів при обробці сталі У8 HRC 54÷56

Матеріал ріжучої частини	Швидкість різання $v$ , м/хв	Подача $s$ , мм/об	Глибина, $t$ , мм	Стійкість $T$ , хв
ВOK 71	80	0,075	0,5	80
WC – 50 мас. % $Al_2O_3$	80	0,075	0,5	85
ВК6	80	0,3	0,5	50

## 7.4. Аналіз структури електроконсолідованих зразків $ZrO_2$ -WC

### 7.4.1. Аналіз ущільнення нанопорошкової суміші $ZrO_2$ - WC при електроконсолідації

Дослідження впливу нанопорошків монокарбіду вольфраму на властивості частково стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію актуально в зв'язку з тим, що монокарбід вольфраму має високу твердість і абразивну стійкість, тому очікується, що введення цієї добавки дозволить підвищити зносостійкість і в'язкість руйнування композита в цілому.

Слід зазначити, що монокарбід вольфраму проводить електричний струм, а отже, може додати позитивної динаміки в механізми спікання нанопорошкових сумішей при гарячому пресуванні з прямим пропусканням високоамперного струму. Були досліджені процеси гарячого пресування із сумішами з різним вмістом монокарбіду вольфраму при різних

температурах і часі витримки. Тиск в даному випадку був максимальним, тобто таким, який дозволяє витримувати графітова прес-форма.

Як видно з кривої усадки (рис. 7.12), в процесі гарячого пресування суміші  $ZrO_2$ -20 мас. % WC активна усадка починається при 800 °C і закінчується при 1350 °C. З кривої видно, що на початковому етапі замість усадки навпаки відбувається збільшення розміру, що свідчить про вихід адсорбованих газів у процесі нагрівання.

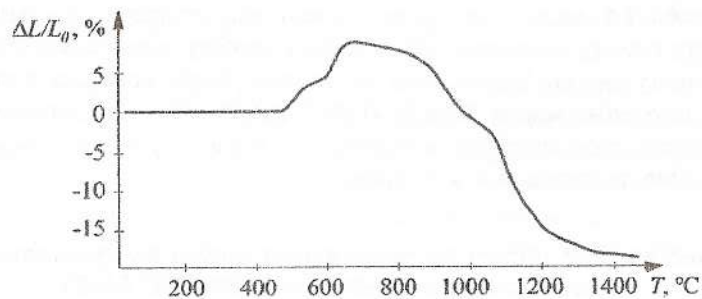
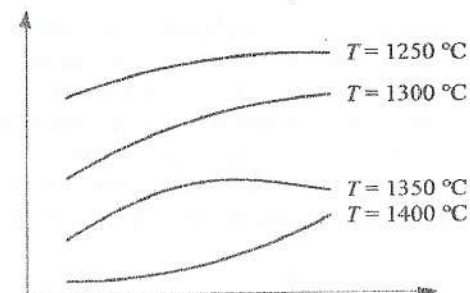


Рис. 7.12. Лінійна усадка ( $\Delta L/L_0$ ) зразка  $ZrO_2$ -20 мас. % WC

Звертає на себе увагу факт зменшення маси зразків після консолідації, що можна пов'язати з видаленням сорбованих домішок, характерних для нанопорошків з високою питомою поверхнею. Видалення домішок найімовірніше проходить через газову фазу, що утворюється при взаємодії оксидів із залишками вуглецю речовин, що беруть участь в технологічному процесі отримання зразків. Наявність сорбованих газів за умови докладання максимального тиску при більш низьких температурах (на початковій стадії консолідації) призводить до підвищеної пористості зразків. Усадка, обумовлена випаровуванням сорбованої вологи і вигоранням домішок, конкурує з процесом термічного розширення на першій стадії процесу спікання. Також відомо [37], що при спіканні у вакуумі, крім температурної залежності швидкостей випаровування, необхідно враховувати і тиск дисоційованих компонентів хімічної сполуки. Однак, різні джерела [70, 116] показують, що при температурах до 1650 °C ці величини незначні і ними можна знехтувати.

Залежність зміни пористості досліджуваних зразків демонструє, що з ростом температури електроконсолідації загальний рівень пористості зменшується в середньому з 0,35 % до 0,1 % (рис. 7.13). Підвищення температури електроконсолідації на 50 °C призводить до зниження загального рівня пористості на 0,1 %, за винятком складу з 20 мас. % WC, пористість якого знижується більш стрімко, в порівнянні з іншими значеннями, при підвищенні температури консолідації (1300 °C) на 100 °C.

Рис. 7.13. Схематична залежність пористості зразків, отриманих при різних температурах електроконсолідації від вмісту WC у вихідному порошку



У всіх зразках пориста структура представлена закритими порами сферичної (або близької до сферичної) форми і кластерами пор (сукупність сполучених пор). Кластери, створені порами, формуються переважно навколо зерен сферичної форми і тільки для зразків з вмістом 20 мас. % WC і 30 мас. % WC, консолідованих при температурі 1350 °C і 1300 °C, відповідно. Ці зерна мають розмір від 250 нм до 370 нм, що вище розміру сферичних частинок у вихідного порошку в 10 разів, і вони, як правило, не мають пор всередині себе. Як сказано в [25], частинки в початкових плазмохімічних порошках утворюють агломерати, по всій видимості, спостерігаються сферичні зерна на поверхні консолідованої кераміки, тобто агломерати частинок у вихідному порошку.

Ділянки сполучених пор в  $ZrO_2$ -20 мас. % WC, внаслідок їх низької тепло- і електропровідності, сприяють різниці в швидкостях усадки в суміжних мікрооб'ємах, що породжує напруги різного знаку, в тому числі і такі, що розтягують, які і призводять до подальшого зростання як розмірів пор, так і загальної пористості [39]. Оскільки більша поверхня пор значно перевищує площу поверхні границь зерен, то, мабуть, 1350 °C – температура консолідації цього складу є недостатньою для того, щоб усадка пор мала перевагу над їх коалісценцією.

У зразках, консолідованих при температурі 1300 °C, з підвищенням концентрації карбиду вольфраму пористість збільшується, проте при фіксації вмісту на рівні WC 30 мас. % знову знижується практично до значень пористості зразка того ж складу, але консолідованого при підвищеній температурі (1350 °C).

Більш інтенсивне заліковування пор великого діаметра і встановлення рівномірного розподілу за об'ємом зразка пор малого діаметра спостерігається при підвищенні температури, що, як сказано у [18], інтенсифікує протікання дифузійних процесів у зразках, які також значно вищі, ніж при звичайному пічному спіканні.

Мінімальну пористість мали зразки, консолідовані при температурі 1400 °C. Характер ущільнення композитів з різним вмістом карбиду

вольфраму, в порівнянні зі зразками з частково стабілізованим оксидом цирконію без домішок, представлений на рис. 7.14. Всі зразки були консолідовані при навантаженні 30 МПа в вакуумі при швидкості нагріву 200 °С/хв. Початковий тиск до температури 800 °С був 10 МПа, а при досягненні температури спікання прикладався максимальний тиск 30 МПа і зразки витримувалися 2 хв, потім струм вимикався, і забезпечувалося природне охолодження зразків зі швидкістю близько 250 °С/хв.

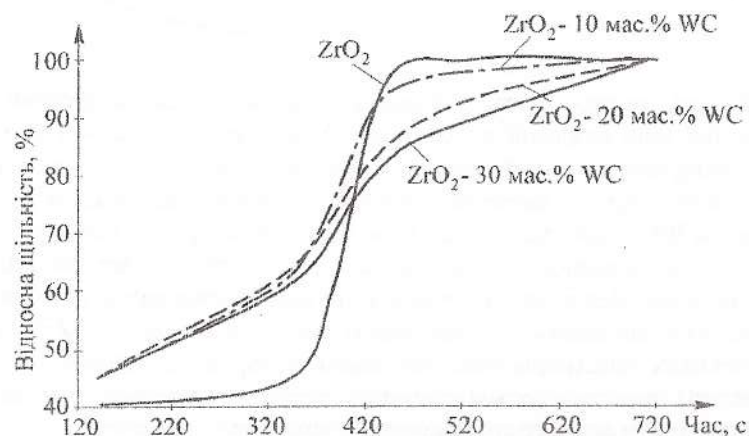


Рис. 7.14. Характер ущільнення композитів з різним вмістом карбіду вольфраму

Всі композити характеризуються повним ущільненням після часу витримки протягом 2 хв. Чистий ZrO<sub>2</sub> досягає повної щільності ще до температури спікання з максимальним тиском. Характер кривої для композита з 10 мас. % карбіду вольфраму подібний до кривої консолідації чистого оксиду цирконію. При збільшенні кількості карбіду вольфраму ущільнення сповільнюється, і тим більше часу потрібно для досягнення закритої пористості під час витримки при 1400 °С. На початковій стадії консолідації, коли процес має достатній запас часу, в тому числі і в агломераті вихідних порошків, електро- і теплопровідність зразка низька. Тому на початку циклу (5-6 хв від початкової точки процесу спікання) відносна щільність зразків низька. З плином часу, при подальшому видаленні пор порошковий компакт стає повністю електропровідним.

Така природа ущільнення пояснюється наступним чином. Відомо, що теплопровідність чистого карбіду вольфраму зростає з підвищенням температури з 20 до 40 Вт/м·К<sup>-1</sup> [19], в той час як теплопровідність оксиду цирконію дуже низька (2 Вт/м·К<sup>-1</sup>) [23] і не змінюється зі зростанням температури. У зв'язку з цим теплопровідність щільних композитів також

збільшується зі зростанням температури. Електропровідність карбіду вольфраму також збільшується з ростом температури і завжди в кілька разів (в 2-3 рази) вище електропровідності чистого оксиду цирконію, тобто вплив вмісту карбіду вольфраму в композитах на основі оксиду цирконію також значний.

Примітно, що в даному випадку концентрація WC у всіх складах додає позитивний ефект в ущільнення частинок у відповідності до теорії перколяції, коли принаймні одну третину об'єму композиту обіймають електропровідні частинки. Згідно з правилом суміші Polder and van Santen [21], електропровідність двофазної системи:

$$\sigma_c = \sigma_m + (\sigma_s - \sigma_m) \frac{V_s \cdot \sigma_c}{\sigma_c + \frac{\sigma_s - \sigma_c}{3}}, \quad (7.1)$$

де  $\sigma_m$  – електропровідність матриці,  $\sigma_s$  – електропровідність другої фази,  $V_s$  – об'єм другої фази.

Однак для різного вмісту карбіду вольфраму для порошкових композиційних матеріалів, де пористість має значення, рівняння (7.1) може бути скориговано, враховуючи пористість як третю фазу з нульовою провідністю. Об'ємний вміст частинок другої фази,  $V_s$ , в консолідованому зразку, що містить залишкову пористість в об'ємі  $V_p$ , в рівнянні (7.1) позначимо як  $V'_s$ . Оскільки  $V'_s$  може бути знайдено зі співвідношення  $1 = V'_m + V_p + V'_s$ , де  $V'_m$  – це об'ємний вміст матричної фази в консолідованому компактi, то має місце залежність між відносною щільністю  $\rho$  консолідованого компакта і  $V_s : V'_s = \rho - V'_m$ . На початку циклу спікання відносна щільність низька, а далі, коли пори видаляються, порошковий компакт стає електропровідним, як тільки 1/3 об'єму займуть електропровідні частинки карбіду вольфраму, тобто настане момент перколяції.

У нашому випадку об'ємний вміст у всіх зразках становив 0,6; 0,69; 0,76 для складів з 10, 20 і 30 мас. % WC, відповідно, що значно перевищувало поріг перколяції ( $\approx 33$ ). Таким чином, є помітна різниця в розподілі струму в зразках з чистого діоксиду цирконію і з добавками карбіду вольфраму. Різний шлях струму при електроконсолідації дуже впливає на процеси генерації тепла і внутрішні ефекти масопереносу в матеріалі.

При температурі 1250 °С в структурі зразків присутні два види пор – субмікропори, розмір яких на порядок менше розміру зерна, і мікропори – окремі великі пори, які є еквічастичними (порожнечі, не заповнені частинками порошку в процесі пресування), і їх розмір можна порівняти з середнім розміром зерна. При зниженні пористості в зразках, отриманих



при більш високих температурах (1300 °C і вище), в їх структурі присутні тільки ізольовані дрібні пори. Тобто при підвищенні температури за рахунок більш тривалого часу нагріву і виникають температурні градієнти за рахунок виділення джоулевого тепла, що сприяє заліковуванню великих пор, а середній розмір пор, що мають більш правильну форму і розташовані рівномірно по всьому об'єму зразка, стає меншим.

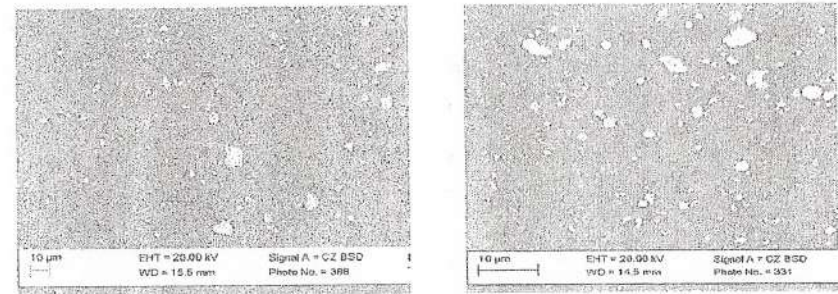
У разі неелектропровідного зразка з чистого діоксиду цирконію, джоулевий нагрів не відбувається, тобто початковий нагрів зразка не проводиться струмом, на відміну від випадку зі зразками з карбідом вольфраму, де джоулевий нагрів починається відразу, тобто формування структури відбувається в основному вже в процесі нагрівання до температури витримки. Висока швидкість нагріву мінімізує вплив дифузійних процесів на поверхні частинок, які не роблять внесок в ущільнення, і зразки швидше досягають високих температур, зберігаючи при цьому здатність до спікання. Тобто швидке нагрівання прискорює ущільнення через більш ранні активації механізмів дислокаційної повзучості і через скорочення низькотемпературної стадії спікання, коли домінує поверхнева дифузія.

#### 7.4.2. Вплив способу отримання вихідних порошкових сумішей на структуру композита

Зростання зерен – важливе явище, яке може значно вплинути на кінетику ущільнення порошкової заготовки. Незважаючи на численні публікації, присвячені дослідженню структури зерен протягом високотемпературної обробки, закономірності кінетики росту зерен при гарячій консолідації з пропусканням струму знаходяться все ще в стадії обговорення. Слід зазначити, що при традиційному пічному спіканні ефекти локального підвищення температури поблизу міжчастинкових контактів відсутні. У разі електроконтактного спікання локальне підвищення температури в приконтактній області може бути обумовлено згущенням ліній струму в цій зоні, що призводить до істотного збільшення джоулевого тепла в ній. Як буде показано нижче, при цьому основну роль відіграє підвищений електроопір контакту, який може бути обумовлений складною геометричною структурою контакту.

Мікроструктура композитів  $ZrO_2$  - WC з 10 і 20 % WC представлена на рис. 7.15. Фаза WC (світла) рівномірно, за винятком деякої кількості агломерованих частинок, розподілена в  $ZrO_2$ -матриці (темна). Однак ретельне дослідження з використанням комп'ютеризованої кольорової катодолімінесцентної (ЦКЛ) приставки до РЕМ дозволило визначити значну кількість частинок діоксиду цирконію в світлій фазі (рис. 7.16). Даний факт свідчить про досить гомогенне змішування  $ZrO_2$ - WC складів.

З рис. 7.17 видно, що максимальна щільність, близька до теоретичної, для зразків  $ZrO_2$ - 10 мас. % WC і  $ZrO_2$  - 20 мас. % WC досягається при температурі спікання 1300 °C і 1400 °C відповідно, при цьому вплив часу витримки на щільність менш істотний.



а) б)  
Рис. 7.15. Мікроструктура композитів на основі  $ZrO_2$  з 10 (а) і 20 мас. % (б) WC

Рис. 7.16. РЕМ зображення  $ZrO_2$ -WC кераміки в режимі ЦКЛ

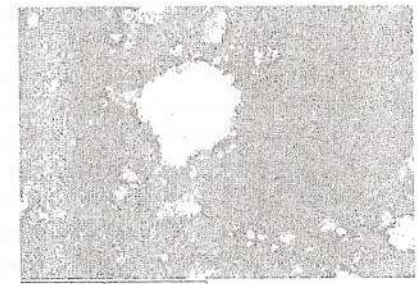
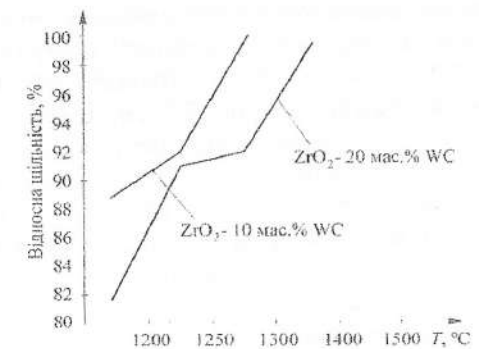
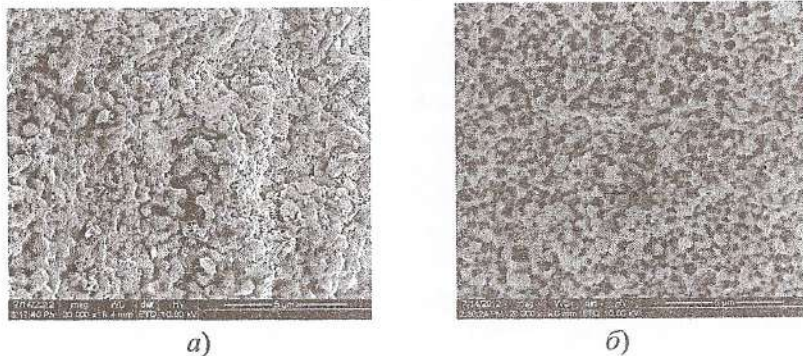


Рис. 7.17. Залежність щільності від температури спікання  $ZrO_2$  - WC



При цьому було встановлено, що максимальний тиск необхідно прикладати тільки при досягненні максимальної температури при пресуванні (для повної дегазації сорбованих газів). Даний режим призводить до

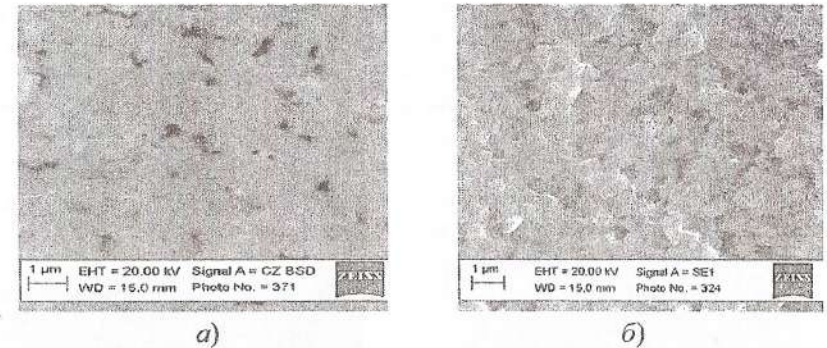
формування в матеріалі більш дрібної структури (рис. 7.18, а) у порівнянні зі зразками, навантаження до яких прикладалося на початку циклу спікання і залишалося незмінним (рис. 7.18, б).



**Рис. 7.18.** Мікроструктури  $ZrO_2$ - 20 мас. % WC, запечені при  $T = 1350\text{ }^\circ\text{C}$  і  $P = 30\text{ МПа}$ , прикладеному при витримці (а), і  $T = 1350\text{ }^\circ\text{C}$  і  $P = 30\text{ МПа}$ , прикладеному на початку циклу спікання (б)

Прикладення максимального тиску при більш низьких температурах призводить до підвищеної пористості через наявність сорбованих газів. Усадка, обумовлена випаровуванням сорбованої вологи і вигоранням домішок, конкурує з процесом термічного розширення на першій стадії процесу спікання.

Мікроструктура керамік, отриманих при різних режимах гарячого пресування з прямим пропусканням струму, досліджувалася на зламах зразків; непряма оцінка відносної міцності міжзернових зв'язків кераміки, виготовленої при різних режимах, проводилася її руйнуванням з подальшим дослідженням характеру поверхні відколу. Так, при температурах 1300 і 1400 °C були отримані зразки  $ZrO_2$ - 10 мас. % WC на основі нанопорошків  $Z_1$  (рис. 7.19, а) і  $Z_2$  (рис. 7.19, б) відповідно з щільністю 99,9 %. Очевидно, що застосування порошків сферичної форми  $Z_1$  дозволяє отримати структуру з високою міцністю міжзеренних границь, на що вказує мікрорельєф відколу зразка з характерним транскристалітним характером руйнування, де видно потрійні стики зерен, розмір яких після спікання залишається в субмікронному інтервалі (~ 300 мкм) (рис. 7.19, а). Зерна росли з меншою інтенсивністю, що в свою чергу дозволило досягти майже теоретичної щільності при високих швидкостях нагріву (230 °C/хв), коли ущільнення переважає над коалісценцією в усьому температурному інтервалі, і зростання пор пригнічене.



**Рис. 7.19.** Мікроструктури відколу зразків керамік  $ZrO_2$ - 10 мас. % WC, спечених з нанопорошків:  $Z_1$  при температурі 1300 °C і  $Z_2$  при температурі 1400 °C

Крім того, висока чистота вихідного порошку, його вузький гранулометричний склад були причиною уникнення аномального росту (перевищення деякими зернами середнього розміру) і однорідності мікроструктури спікаючого матеріалу. Остання обставина також характеризується рівномірним розподілом щільності і, відповідно, мікротвердістю по діаметру зразка, що дозволяє отримувати матеріали з високими механічними властивостями і визначає ресурс служби керамічних виробів.

Цікаво, що порошки різної топології в кінцевому підсумку однаково сприяли формуванню в зразках морфології структури, наближеної до сферичної (як пор, так і зерен). Трансформація відбувалася і з частинками осколкової форми з гострими краями, які ставали округлими навіть при низькій температурі консолідації. Це може свідчити про високу пластичність і рухливість периферії частинок, що дозволяє консолідувати їх при прикладенні механічного навантаження і температурах, значно менших температури плавлення. В цьому проявляється основна відмінність застосованого методу електроконсолідації від звичайного гарячого пресування, яке відбувається при більш високих температурах в спресованих порошкових компактах без можливості застосування механічного навантаження, і обмежена можливість підлаштування частинок вихідного порошку однієї до іншої в процесі спікання.

Зразки зі сфероїдизованих вихідних порошків сприяли більш щільній упаковці частинок (рис. 7.20), що свідчить про більшу активність сумішей порошків, отриманих спільним осадженням. Зерна в структурі мали форму, подібну до додекаедрів або тетракаїдекаедрів. Останні, певно, групувалися в більш щільних ділянках зразка, оскільки саме така форма багатокутників, отриманих у процесі інтенсивного масопереносу під механічним (тиск) і інтенсивним термічним (локальний високий перегрів на границях)

впливом, дозволяє отримати стабільну, повністю інтегровану в трьох вимірах просторову структуру. А високе координаційне число ( $n=14$ ) сприяє високій швидкості протікання струму в зразках і, відповідно, швидкому ущільненню зразка. Як видно на рис. 7.20, структура зразків з порошків  $ZrO_2 - 20 \text{ мас. \% WC}$  (отриманих спільним осадженням) більш щільна і має менший розмір зерен, на відміну від зразка того ж складу, для якого вихідна шихта – механічна суміш, отримана в планетарному млині (рис. 7.20). Обидва зразки консолідовані при температурі  $1300^\circ\text{C}$ .

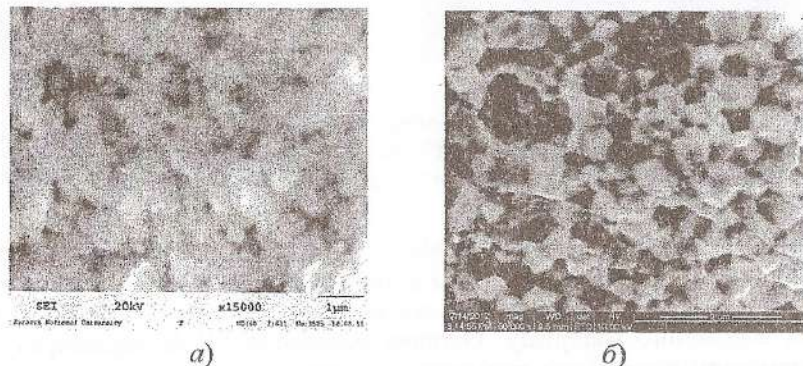
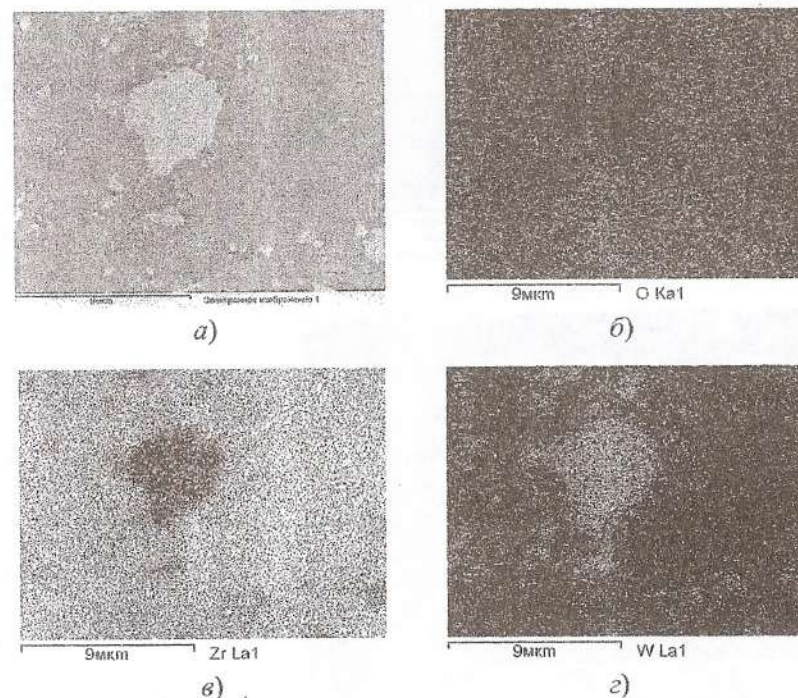


Рис. 7.20. РЕМ зображення структури зразків  $ZrO_2 - 20 \text{ мас. \% WC}$  з порошків, отриманих змішуванням в планетарному млині (а) і спільним осадженням (б)

Відомо, що зерногранична дифузія в більшій мірі, ніж дифузія в об'ємі зерен, є визначальним фактором, що впливає на ущільнення і зростання зерен кераміки. Управління коефіцієнтом зернограничної дифузії можливе за рахунок впливу на вільний об'єм границь зерен. Основні методи зміни вільного об'єму границь зерен пов'язані з мікролегуванням границь атомами домішки і організацією потоків дислокацій на границю [17]. Останній механізм активується двома способами: забезпечення пластичної деформації шляхом прикладання зовнішнього навантаження і використання анізотропії теплового розширення керамічних матеріалів (високі градієнти температур всередині порошку).

Відповідно до закону Джоуля–Ленца при постійному значенні струму підвищене виділення тепла буде притаманне областям з більшим опором. Згідно з [16], різниця між повним опором матеріалу, тобто його опором постійному струму ( $\rho_{\text{заг}}$ ), і опором об'єму зерна матеріалу ( $\rho_{\text{об'єм}}$ ) інтерпретується як опір границь зерен,  $\rho_{\text{гран}}$ . Однак, на відміну від об'єму, провідність границь зерен залежить від розміру кристалітів, а питомий опір міжкристалічних границь вищий, ніж питомий опір об'єму зерен, оскільки в залежності від розміру зерна змінюється кількість міжкристалічних границь на одиниці довжини зразка, які необхідно подолати струму.

Джоулеве тепло виділяється істотно неоднорідно. Якщо площа електричного контакту мала, то щільність струму (а відповідно, і Джоулеве тепло) в приконтактній області суттєво вища, ніж в глибині частинки. Крім того зазвичай контакт має підвищений електричний опір, обумовлений тим, що реально електричний контакт здійснюється тільки в окремих точках, велика частина площі виявляється покритою ізолюючими оксидами, або точкові мікроконтакти визначаються складною формою поверхні частинок. Згущення ліній струму в області контакту і підвищений електроопір в цій області обумовлює підвищену температуру поблизу контакту. Перепад температури залежить також від умов теплообміну всередині частинки. РЕМ аналіз з приставкою ЦКЛ (рис. 7.21, б+е) показав наявність елементів обох фаз (і провідних, і непровідних) навіть у великій частинці (світла пляма на рис. 7.21, а). Електроопір всередині частинки також обумовлює підвищення температури всередині агломерату і сприяє інтенсивному спіканню в цій області внаслідок значних дифузійних процесів, нівелюючи коалесценцію пор також всередині великих частинок. На рис. 7.22 представлена структура цього зразка, де видно, що всередині агломерату присутні дрібні і досить щільноупаковані частинки.



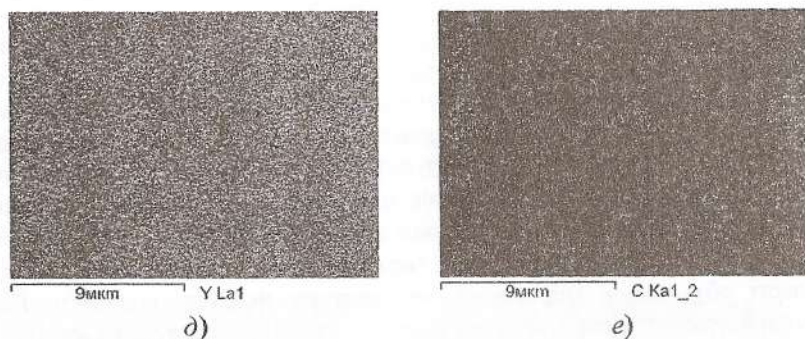


Рис. 7.21. РЕМ зображення (а) зразка  $ZrO_2 - 20 \text{ мас. \% WC}$  і розподіл елементів в режимі ЦКЛ (б÷е)



Рис. 7.22. РЕМ зображення зламу зразка  $ZrO_2 - 20 \text{ мас. \% WC}$



Рис. 7.23. РЕМ зображення зламу зразка  $ZrO_2 - 20 \text{ мас. \% WC}$  (спільне осадження)

У той же час значно дрібну структуру вдалося отримати з порошків складу  $ZrO_2 - 20 \text{ мас. \% WC}$ , отриманих спільним осадженням. Основною перевагою даного методу синтезу є можливість отримання матеріалів з більш високим ступенем однорідності складу, яка досягається за рахунок перемішування компонентів на атомно-молекулярному рівні. У структурі зразків з цих порошків (рис. 7.23) відсутні окремі великі агломерати частинок, чому сприяло більш рівномірне утворення джоулевого тепла по всьому об'єму зразка, в зв'язку з чим ущільнення проходило швидше. Більш висока швидкість нагріву зменшує внесок коалісценції пор в зменшення загальної площі поверхні, і переважне значення мас усадка.

### 7.5. Дослідження впливу температури консолідації і добавок WC на механічні властивості композита $ZrO_2 - WC$

Проведені дослідження твердості, міцності і тріщиностійкості композитів з різним вмістом монокарбіду вольфраму дають підставу припустити, що кількість монокарбіду вольфраму сильно впливає на твердість і тріщиностійкість. На рис. 7.24 видно, що максимальна твердість отримана при вмісті 10 мас. % WC.

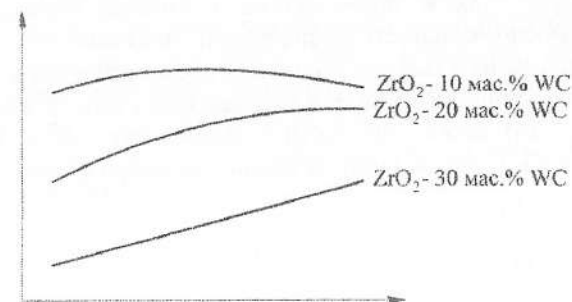


Рис. 7.24. Схематичні залежності твердості зразків з різним вмістом WC, отриманих при різних температурах електроконсолідації

Оскільки твердість визначається рядом фізичних характеристик речовини (енергія міжатомних зв'язків, рівень ковалентності, міжатомні відстані), то розподіл величин твердості по діаметру зразка буде характеризувати однорідність властивостей консолідованого зразка і якість спікання, що визначає ресурс служби виробів. У зв'язку з цим становить інтерес дослідити розподіл твердості по діаметру зразка (рис. 7.25). З ри-

сунка видно, що температура 1300 °C забезпечує найбільш однорідний розподіл твердості по діаметру зразка.

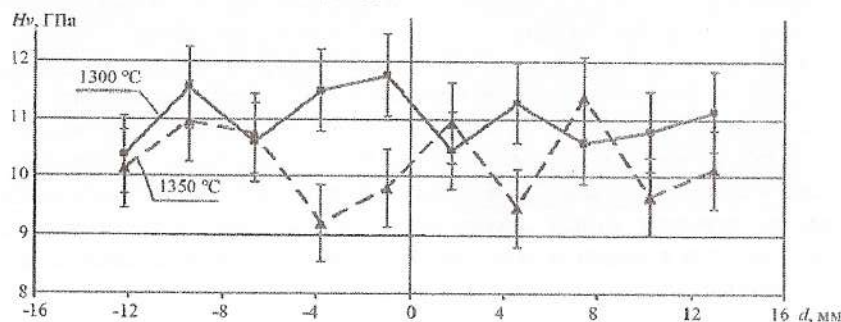


Рис. 7.25. Профіль твердості по діаметру зразків  $ZrO_2$ -30 мас. % WC, отриманого при температурі 1300 °C, і  $ZrO_2$ -20 мас. % WC, отриманого при температурі 1350 °C

Завдяки високій електропровідності заготовки опір сконсолідованого матеріалу нижче, ніж опір прес-формі. Істотна частка струму, що викликає прямий нагрів матеріалу внаслідок ефекту Джоуля, протікає саме через спікаючий матеріал. У порівнянні з матрицею або пуансоном, заготовка, яку спікають, нагрівається сильніше, що створює перепад температури від центру до периферії циліндричної заготовки. Результат такої неоднорідності нагріву також проявляється у вигляді підвищеної щільності в центрі, відносно щільності на периферії заготовки, що помітно за максимальним значенням твердості в центрі спеченого зразка.

Зниження тріщиностійкості з підвищенням вмісту монокарбіду вольфраму (рис. 7.26) можна пояснити збільшенням вмісту  $W_2C$  на рентгенограмах зразків з різним вмістом карбіду вольфраму (рис. 7.27).

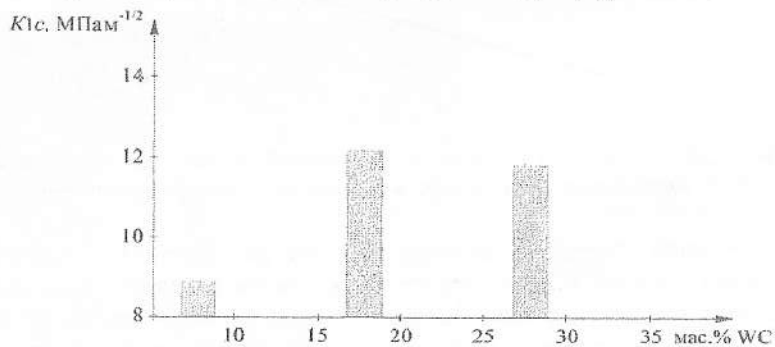


Рис. 7.26. Значення тріщиностійкості зразків з різним вмістом карбіду вольфраму

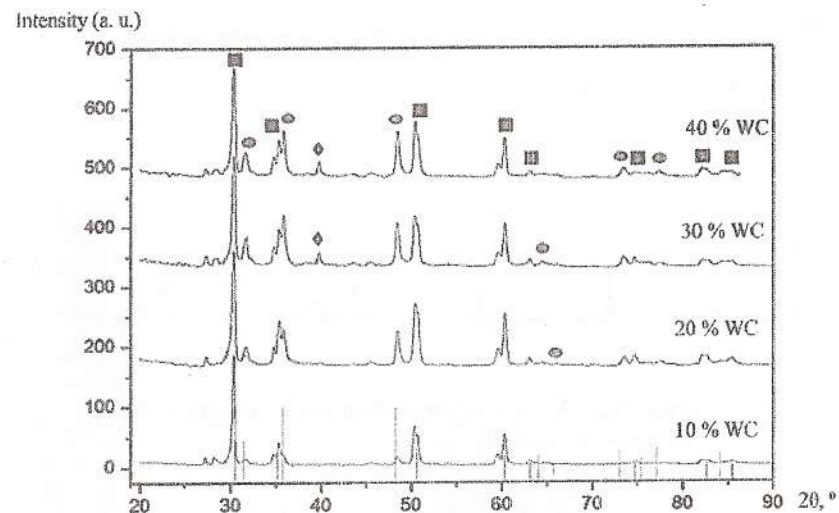
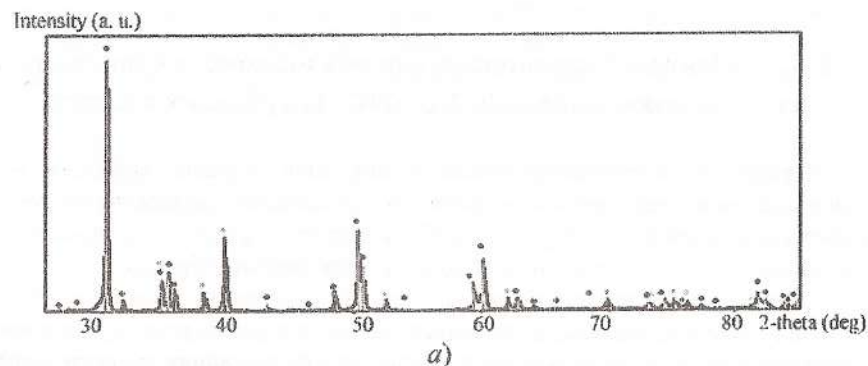


Рис. 7.27. Рентгенограми зразків з різним вмістом карбіду вольфраму: ● – WC; ◇ –  $W_2C$ ; ■ –  $t-ZrO_2$

На рис. 7.28, а і рис. 7.28, б показана рентгенограма полірованої поверхні і поверхні руйнування зразків. Видно збільшення кількості піків моноклінного оксиду цирконію, що говорить про тетрагонально-моноклінні перетворення під час руйнування. Тобто, додавання 20 мас. % карбіду вольфраму сприяє зміцненню матеріалу на основі оксиду цирконію, без аномального росту зерен і формування тонкої структури з високим вмістом тетрагональної фази, здатної трансформуватися в моноклінну фазу (під впливом навантаження) на шляху поширення тріщини.



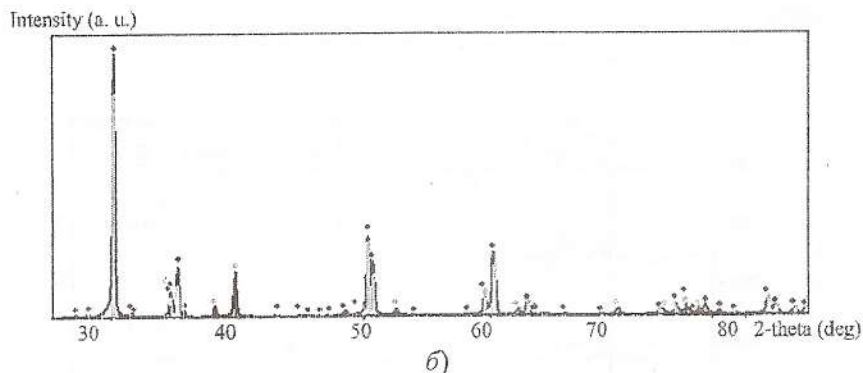
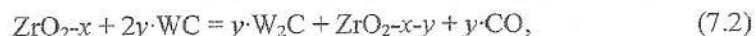


Рис. 7.28. Рентгенограми полірованої поверхні (а) і поверхні руйнування зразка (б)  $ZrO_2$ -20 мас. % WC: ● – WC; ◊ –  $W_2C$ ; ■ – m- $ZrO_2$ ; □ – t- $ZrO_2$

Формування фази  $W_2C$ , імовірно, описується реакцією:



де  $x$  – концентрації кисневих вакансій в  $ZrO_2$  в результаті концентрації легуючої домішки,  $y$  – додаткова концентрація вакансій, отримана в результаті реакції  $ZrO_2$  з WC.

Ця реакція сприяє утворенню додаткових вакансій кисню і  $W_2C$ . Наявність додаткових кисневих вакансій призводить до збільшення нестехіометрії фази  $ZrO_2$ , що також в певній мірі може поліпшити коефіцієнт дифузії, причому масоперенос відбувається швидко, і тому збільшується швидкість спікання.

## 7.6. Порівняльні характеристики розробленого композита на основі нанопорошків $ZrO_2$ -WC і зарубіжних аналогів

Абразивний і ерозійний знос, удари, тиск, корозія, кавітація, комбінований знос, знос тертям – фактори, що сильно впливають на термін експлуатації і зменшують ресурс роботи дорогого устаткування, окремим випадком якого є оснащення для гідроабразивної обробки матеріалів. У зв'язку з цим залишається актуальним питання розробки такого матеріалу трубки, який би відрізнявся зниженою собівартістю і високими значеннями зносостійкості, необхідними для формування рівного і спря-

мованого ріжучого струменя, який є одним з основних показників якості гідроабразивного різання (ГАР).

На рис. 7.29 представлено схематичне і фотографічне зображення ріжучої головки пристрою (ГАР).



Рис. 7.29. Схематичне і фотографічне зображення ріжучої головки ГАР

Розроблений матеріал на основі діоксиду цирконію, частково стабілізованого оксидом ітрію, з добавками карбиду вольфраму рекомендований для виготовлення фокусуючої трубки сопел для водоструминної і водоабразивноструминної обробки (далі – трубки).

Сапфір і твердий сплав є найбільш поширеними матеріалами трубок, що використовуються в гідроабразивному різанні (ГАР) металів, де необхідно забезпечити високі характеристики внаслідок використання високих робочих тисків (до 140 МПа). Кожному типу матеріалу характерні свої переваги в одних і реальні обмеження в інших умовах роботи. Якість виготовлення і термін служби є критичними параметрами для трубок.

Сапфірові трубки найбільш часто використовуються для робочих тисків вище 140 МПа. Вони виробляють високоякісний струмінь при діаметрі вихідного отвору менше 1 мм, але мають гіршу якість струменя при більших розмірах, в порівнянні з твердосплавними і сталевими трубками. Сапфірові трубки вимагають використання дуже чистої води, відфільтрованої до 10 мкм і нижче. У хороших умовах роботи їх термін служби може доходити до 200 годин і більше, оскільки матеріал не зазнає ерозії, яка спостерігається в твердосплавних або корундових соплах.

Проте, сапфір – матеріал дуже крихкий, і будь-який невеликий відкол по краю отвору значно впливає на якість струменя. Будь-які частинки в воді, що проходять крізь сопла, будуть викликати ці відколи, і якщо велика кількість частинок потрапляє в сапфірову трубку, то це призводить до негайного розтріскування. Сапфірові трубки також досить легко пошкодити відскоком відпрацьованого матеріалу. Всі перераховані вище властивості і одночасно висока вартість даного виду трубок обмежує їх широке застосування в ГАР.

Твердий сплав зазвичай вважається найміцнішим з усіх видів матеріалів трубок. У випадках брудної нефільтрованої води вони є найбільш довговічними.

В даному розділі представлені результати лабораторних досліджень з метою аналізу рівня зносу і дефектів, що виникли внаслідок випробувань, в трубках з різних матеріалів.

Матеріал твердосплавних трубок складається з карбіду вольфраму зі зв'язуючим. Кількість і тип зв'язуючого в твердому сплаві може змінюватися, і обидві ці змінні впливають на міцність, а також ерозійну стійкість трубки. Порівняльні випробування проводили на трубках з розробленого складу  $ZrO_2 - 20 \text{ мас. \% WC}$ , що має найбільш високі значення коефіцієнта в'язкості руйнування і твердості, і з твердого малокобальтового сплаву ВК3 і середньокобальтового сплаву ВК15 (таблиця 7.5). Досліджувалася швидкість і вид зносу.

Таблиця 7.5

## Дані по випробуваннях на знос трубок

Матеріал трубки		Розмір трубки $L \times D_{\text{вх}} \times D_{\text{вих}}$ , мм	Виробник
Склад 1	$ZrO_2 - 20 \text{ мас. \% WC}$		
Склад 2	ВК3		
Склад 3	ВК15		

Було встановлено, що для трубок зі складу 1 характерний ерозійний знос з вираженою однорідністю по всій поверхні каналу і розмір отвору збільшується рівномірно, причому сопло все ще виробляє спрямований струмінь. У цьому випадку діаметр вихідного отвору збільшується на 0,1 мм, що призводить до зниження швидкості струменя на 20 %. Однак зміна діаметра на цю ж величину для трубки з отвором 2,0 мм призводить до збільшення витрати лише на 10 %. На рис. 7.30 показана зміна діаметра вихідного отвору для різних типів матеріалу.

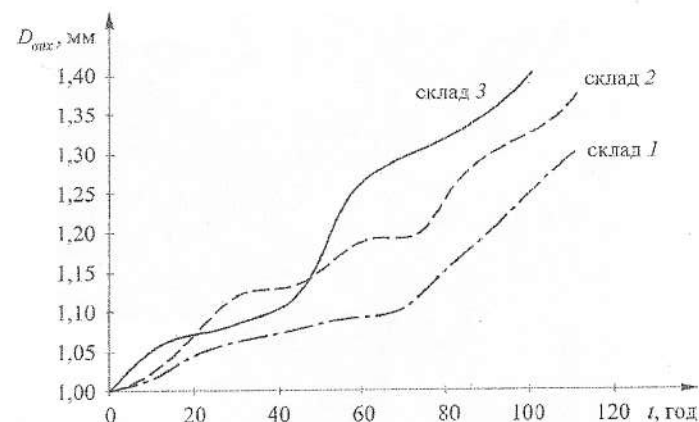


Рис. 7.30. Залежність зміни діаметра вихідного отвору трубки від тривалості роботи для різних типів матеріалу

На рис. 7.31 показані зразки струменя, отримані для кожного складу після 80 годин випробувань.

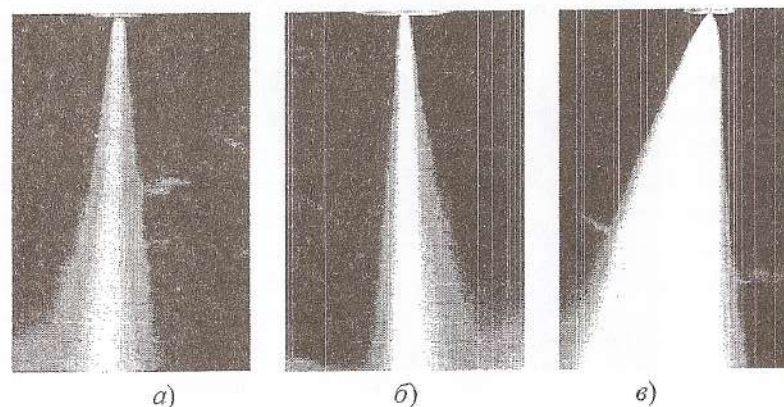
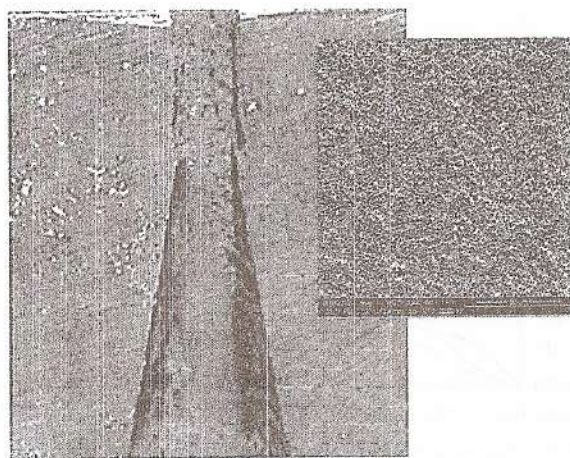
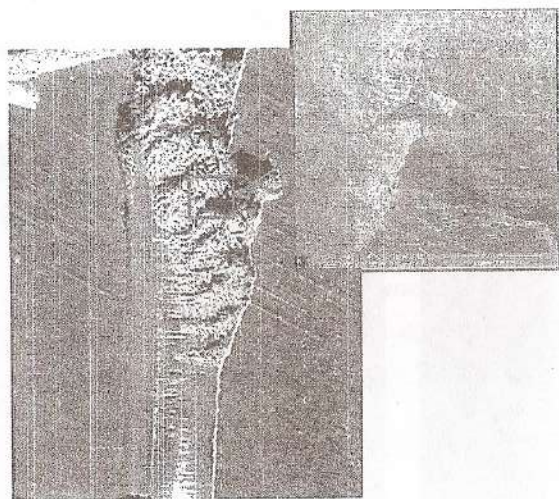


Рис. 7.31. Зразки струменя з трубок складу 2 (а), складу 1 (б), складу 3 (в), отримані після 80 годин випробувань

Поверхня каналу трубки складу 1 після 80 годин роботи (рис. 7.32, а) має однорідну структуру, на відміну від структури поверхні цієї ж трубки, але після 110 годин роботи (рис. 7.32, б), де чітко видно вогнище інтенсивного нерівномірного ерозійного зносу матеріалу у вигляді кишень, що безпосередньо знижує якість струменя.



а)



б)

Рис. 7.32. Характер поверхні зносу трубки складу 1 після 80 годин (а) і 110 годин (б) роботи

Встановлено, що для складів 2 і 3 вихід з ладу трубок відбувається, коли ерозія розвивається нерівномірно, і має місце незначна зміна в розмірах отвору, але більший вплив проявляється на якість струменя. У цих випадках про зношеність трубки свідчило зниження продуктивності, а ріжуча здатність струменя зменшується, причому трубка зі складу 3 виходила з ладу швидше, ніж трубка зі складу 2. Цілком ймовірно, цей

факт пояснюється тим, що кількість сполучного в середньокобальтовому сплаві (склад 3) вище, відповідно число контактів частинок карбиду вольфраму зменшується, і ерозія відбувається стрімкіше, ніж в складі 2, де внесок кобальтової фази в процес руйнування внаслідок малості її ареальної частки незначний.

Також відомо [130], що в твердому сплаві, в першу чергу, руйнується і видаляється кобальтова фаза. Тобто механізм зносу твердосплавних трубок включає в себе ерозію зв'язуючого в поєднанні з корозійною ерозією. Дослідження показали, що рівномірний розподіл добавки карбиду вольфраму в об'ємі композита, забезпечений ще на стадії отримання порошків, малий розмір зерна в отриманому матеріалі, який досягнутий завдяки оптимальним режимам електроконсолідації для забезпечення високої щільності, коли збільшена площа контактів з великим числом сусідніх частинок сприяє високому ступеню однорідності компактованого матеріалу, природно пояснює більш тривалий, в порівнянні з твердосплавними матеріалами, термін служби трубок з розробленого матеріалу.

Підвищений термін служби сопел зі складу 1 також можна пояснити наступними механізмами. Як відомо, в крихких матеріалах внаслідок низької деформаційної здатності великі фрагменти матеріалу відокремлюються від поверхні зносу шляхом утворення мікротріщин і їх поширення. Однак при поширенні в матеріалі складу 1 тріщина потрапляє на зерно карбиду вольфраму, що володіє більш високим модулем пружності, ніж діоксид цирконію. Отже, для продовження руху тріщині необхідно або огинати це включення, або розбивати його на більш дрібні компоненти. Це пов'язано з витратою додаткової енергії або збільшенням деформаційних зусиль. Даний факт спільно з високим значенням твердості і здатністю діоксиду цирконію до мартенситного перетворення в полі напружень поблизу зростаючої тріщини забезпечує помітне зміцнення матеріалу і гарантує високу стійкість розробленого складу 1 при абразивних і ерозійних впливах.

Крім явних технологічних переваг матеріалу складу 1, виготовлення і застосування з нього фокусуєвих трубок має економічний ефект. Однією з причин обмеження використання установок ГАР є висока вартість трубок. Так, вартість однієї трубки з твердого сплаву складає в середньому 700–1300 грн, причому термін служби дешевих сопел вкрай низький. У свою чергу, вартість трубки з розробленого складу  $ZrO_2-20$  мас. % WC становить 250 грн за рахунок того, що при синтезі порошку використовується вітчизняна сировина (оксинітрат цирконію) виробництва ДНВП «Циркон» (м. Дніпродзержинськ), а швидкісні переваги технології електроконсолідації і можливість використання промислового



струму без застосування дорогих імпульсних генераторів дозволяють також скоротити витрати на виробництво готового виробу.

Перспективним є застосування субмікронних композитів на основі оксиду цирконію з добавками карбїду вольфраму і для інших виробів, що працюють в умовах абразивного та ерозійного зносу, наприклад, в якості матеріалу прискорюючих сопел Вентурі; матеріалу внутрішнього контуру системи видалення абразивного продукту (оксидної плівки) в потужних парових турбінах [162, 119]; матеріалу відводів та елементів проточної частини відцентрових насосів, схильних до кавітаційно-абразивного зносу [120].

Частина результатів з дослідження можливості використання матеріалу розробленого складу були отримані в рамках науково-дослідницьких робіт «Розробка нового інструментального матеріалу на основі нанопорошків тугоплавких сполук для обробки деталей локомотивів та вагонів» (ДР № 0110U000727) і «Розробка нового складу матеріалу на основі нанопорошків для сопел очищення деталей залізничного транспорту» (ДР № 0110U000728).

Розроблений склад композита отримав рішення про видачу патенту України на корисну модель, і подана заявка на отримання патенту України на винахід, а високі експлуатаційні властивості виробів на його основі доведені при гідроабразивній обробці на базі підприємства «Гідрорез» (м. Харків, Україна).

### 7.7. Порівняльні випробування волок з електроконсолідованих нанопорошків $ZrO_2$ (3 мол. % $Y_2O_3$ ) - $Al_2O_3$

Розроблений матеріал на основі частково стабілізованого оксидом ітрію нанодіоксиду цирконію з добавками оксиду алюмінію розглядається в якості матеріалу для виготовлення волоочильного інструменту.

Раніше вже був розроблений матеріал для волок на основі крупнокристалічного діоксиду цирконію. Однак представляє інтерес порівняльний аналіз характеру зносу фільтр, консолідованих з порошків з різним розміром зерна. У табл. 7.6 представлені характеристики випробовуваних матеріалів волок і умови їх роботи. Склад матеріалу зразка № 1 обраний для порівняння у зв'язку з тим, що при дослідженнях механічних властивостей матеріалу на основі нанопорошків діоксиду цирконію в залежності від кількості добавок другої фази (оксиду алюмінію) саме склад з 20 мас. %  $Al_2O_3$  показав максимальне значення твердості. Дана характеристика обрана визначальною внаслідок того, що стирання і зношування кераміки визначає саме твердість.

Тертя ковзання як основний механізм процесу волочіння сталевого дроту через керамічну волоку супроводжується розігрівом поверхні. Відповідно, процеси зносу, що відбуваються при високих швидкостях (до 6 м/с), відповідають високотемпературній адгезійній взаємодії між матеріалом волоки і матеріалом дроту. Цей ефект провокує налипання матеріалу, який простягають, на робочу поверхню волоки, викликаючи зниження якості поверхні як самого дроту, так і волоки, внаслідок більш інтенсивного зносу.

Таблиця 7.6

Характеристики зразків волок для порівняльних випробувань

№ зразка	Матеріал волоки	Характеристика структури	Умови роботи
1	$ZrO_2$ (3 мол. % $Y_2O_3$ ) - 20 мас. % $Al_2O_3$	Щільна субмікронна (середній розмір зерна 280 нм)	Сухе чистове волочіння дроту з танталу в об'ємі 8000 м, швидкість волочіння 6 м/с
2	$ZrO_2$ (5 мол. % $Y_2O_3$ )	Щільна мікронна (середній розмір зерна 3 мкм)	

При незмінних навантаженнях у вузлах тертя одним з найважливіших факторів, який впливає на сили тертя, є точність і якість поверхневого шару деталей. Дослідження приповерхневих областей обох зразків показало, що в зразку № 2 під тонким (1÷2 мкм) поверхневим шаром з субмікроструктурною структурою розташовується область матеріалу, в якій спостерігається істотна зміна форми зерен у напрямку ковзання (рис. 7.33, а). У зразку № 1 таких областей зміни форми не спостерігалось протягом всього часу випробувань, в тому числі і при максимальному зносі (рис. 7.33, б), а зерна при цьому залишаються такими ж рівноважними, як і в початковому стані. Рівноважному стану поверхневих шарів зразка № 2 в процесі експлуатації сприяє те, що рівень напружень у процесі волочіння був нижче міцності матеріалу волоки. Значному підвищенню міцності сприяло використання вихідних порошків з частинками розміром 30 нм і збереження субмікронної структури після електроконсолідації.

Згідно з даними растрової електронної мікроскопії, після тертя в інтервалі швидкостей до 1 м/с на поверхні зразка № 2 (рис. 7.34, а) формувався борознистий рельєф з незначними осередками відшарування, що характерно для абразивного типу зношування, на відміну від більш гладкої поверхні зразка № 1 (рис. 7.34, б).

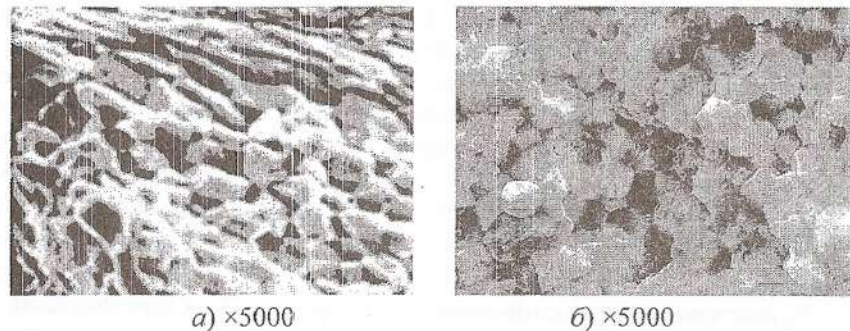


Рис. 7.33. Структура приповерхнісної області волок зразка № 2 (а) і зразка № 1 (б) після тертя (об'єм протягнутого дроту 5000 м)

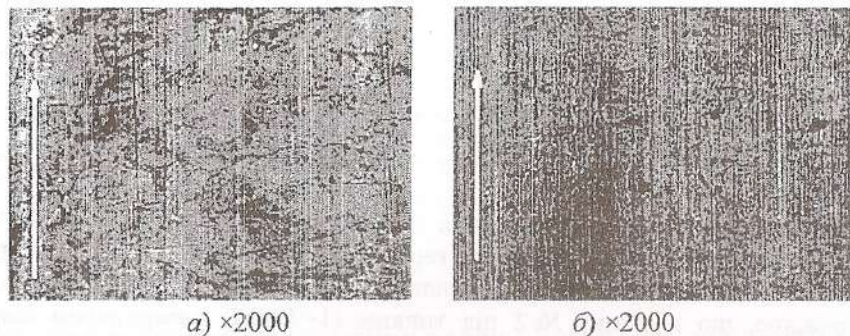


Рис. 7.34. Характер поверхні зносу зразка № 2 (а) і зразка № 1 (б) після волочіння 3500 м дроту

В результаті випробувань на зразках природно були виявлені тріщини, через те, що крихким матеріалам притаманний механізм розтріскування. Однак характер і момент виникнення цих тріщин для кожного зразка різний. Після протягання 6500 м дроту крізь зразок № 2 на робочій поверхні були зафіксовані кілька великих тріщин, які при подальших випробуваннях вже через 300 м дроту привели до відколів і руйнувань по калібру паску. Високому зносу, мабуть, сприяє припинення дії механізму трансформаційного зміцнення, високі контактні температури і навантаження, під впливом яких за рахунок процесів пластичної деформації відбувається і вищеприписана зміна форми зерен у підповерхневій зоні. На зразку № 1 дрібні тріщини розташовувалися у вигляді сітки, проте це не призвело до руйнування матеріалу, і стабільний процес волочіння забезпечувався до сумарної довжини протягнутого дроту до

7255 м. Це пояснюється тим, що внаслідок підбору оптимальних режимів електроконсолідації забезпечена основна вимога технології трансформаційно-зміцненої кераміки – отримання високощільної структури (відносна щільність 99,7 %), що складається з дрібнодисперсних зерен, які не перевищують відповідний критичний розмір, вище якого зерна з тетрагональної модифікації переходять в моноклінну, що призводить до зниження міцності матеріалу.

Звертає на себе увагу те, що при загальній подібності в триботехнічній поведінці двох зразків зразок, що містить зміцнюючі частки  $Al_2O_3$ , демонструє кращу зносостійкість при високих швидкостях ковзання. Очевидно, структура такого керамічного композита, що має в складі зміцнюючі частки оксиду алюмінію, сприяє підвищеній несучій здатності поверхні в умовах тертя.

Таким чином, проведені дослідження прямо вказують на перевагу при використанні матеріалу, консолідованого з нанопорошків частково стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію з добавками оксиду алюмінію, в якості складу для фільтер, а також дозволяють рекомендувати його як матеріал в запірній арматурі та інших вузлах тертя. Так, деякі результати досліджень були використані в рамках науково-дослідної роботи «Розробка зносостійких композиційних матеріалів на основі нанопорошків тугоплавких з'єднань для деталей залізничного транспорту» (ДР № 0112U004947), зокрема при розробці нового складу композиційного матеріалу на основі нанопорошків діоксиду цирконію, просочених графітом, при використанні в парі тертя «кераміка-сталь».

## БІБЛІОГРАФІЯ

1. Айзенкольб Ф. Успехи порошковой металлургии / Ф. Айзенкольб. – М. : Металлургия, 1969. – 540 с.
2. Альмяшева О. В. Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях / О. В. Альмяшева, Э. Н. Корыткова, А. В. Маслов и др. // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41. – № 5. – С. 540-547.
3. Альмяшева О. В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе  $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$  в гидротермальных условиях / О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52. – № 8. – С. 1194-1196.
4. Андреев В. Н. Применение минералокерамики при обработке материалов резанием / В. Н. Андреев // Машиностроитель. – 1979. – № 8. – С. 13-14.
5. Андриевский Р. А. Прочность наноструктур / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179. – № 4. – С. 337-358.
6. Андриевский Р. А. Порошковое материаловедение / Р. А. Андриевский. – М. : Металлургия, 1991. – 205 с.
7. Анненков В. В. Эффективность методов прессования корундо-циркониевых порошков различной дисперсности / В. В. Анненков, А. А. Ивашутенко, А. С. Иванов и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 7. – С. 39-42.
8. Анненков Ю. М. Физическая модель спекания и модифицирования керамики в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях / Ю. М. Анненков, А. С. Ивашутенко // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 7. – С. 30-35.
9. Бепренцев В. Н. Производство и применение в промышленности режущего инструмента из керамики / В. Н. Бепренцев, А. И. Власов, А. А. Максимова и др. – М. : Цветметинформация, 1978. – 31 с.
10. Боровинских И. П. СВС-керамика: синтез, применение, технология / И. П. Боровинских // Инженер, технолог, рабочий. – 2002. – № 6 (18). – С. 28-35.
11. Буланов В. Я. Прогнозирование свойств спеченных материалов / В. Я. Буланов, В. Н. Небольсин. – М. : Наука, 1981. – 134 с.
12. Венглинская С. В. Особенности спекания ультрадисперсных смесей из проводящих материалов / С. В. Венглинская, Ю. В. Корнюшин // Физика металлов и металловедение. – 1976. – Т. 41. – № 2. – С. 431-434.
13. Вильсон А. П. Выбор инструмента и режима резания, обеспечивающих минимальные вибрации при обработке / А. П. Вильсон // Станки и инструмент. – 1987. – № 4. – С. 28-30.
14. Винарский М. С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях / М. С. Винарский, М. В. Лурьев. – К. : Техника, 1975. – 168 с.
15. Власов А. С. Керамические композиционные материалы / А. С. Власов // Журн. Всесоюз. им Д. И. Менделеева. – 1982. – Т. 27. – № 5. – С. 50-56.
16. Геворкян Э. С. Разработка алюмооксидной фильтрующей керамики с использованием выгорающих добавок / Э. С. Геворкян, Ю. Г. Гуцаленко, С. В. Литовченко и др. // Вестник НТУ «ХПИ». – Х. : Изд-во НТУ «ХПИ», 2003. – № 11. – Т. 2. – С. 15-23.
17. Геворкян Э. С. Разработка алюмооксидной фильтрующей керамики с использованием тугоплавких водорастворимых солевых добавок / Э. С. Геворкян, Ю. Г. Гуцаленко, С. В. Литовченко и др. // Вестник НТУ «ХПИ». – Х. : Изд-во НТУ «ХПИ», 2003. – № 11. – Т. 1. – С. 39-44.
18. Геворкян Э. С. Особенности создания высокоплотных композиционных материалов на основе нанопорошков диоксида циркония горячим прессованием / Э. С. Геворкян, Ю. Г. Гуцаленко, О. М. Мельник // Вісник НТУ «ХПИ». – Х. : Вид. НТУ «ХПИ», 2010. – № 40. – С. 43-47.
19. Геворкян Э. С. Некоторые особенности создания высокоплотных композиционных материалов на основе нанопорошков диоксида циркония / Э. С. Геворкян, Ю. Г. Гуцаленко, О. М. Мельник // Физические и компьютерные технологии: 16-я Междунар. науч.-техн. конф. : текст докл. – Х. : ХНПК «ФЭД», 2010. – С. 69-71.
20. Геворкян Э. С. Исследование режущих свойств различных инструментальных материалов при обработке Ферротитанита-S / Э. С. Геворкян, В. Ю. Кодаш, М. Крамер // Високі технології в машинобудіванні : збірник наукових праць НТУ «ХПІ». – Х. : Вид. НТУ «ХПІ», 2004. – Вип. 2(а). – С. 59-64.
21. Геворкян Е. С. Синергія зовнішніх чинників у процесі електроконсолідації бінарних наносистем на основі  $ZrO_2$  із сфероїдизованою топологією вихідних частинок / Е. С. Геворкян, О. М. Мельник // Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті: 75-та Міжнар. наук.-техн. конф. : тези доп. – Харків, 2013. – 347 с.
22. Геворкян Э. С. Некоторые особенности структурообразования материалов на основе нанопорошков частично стабилизированного диоксида циркония горячим прессованием с прямым пропуском тока / Э. С. Геворкян, О. М. Мельник, В. А. Чишкала // Вісник НТУ «ХПІ». – Х. : Вид. НТУ «ХПІ», 2011. – № 50. – С. 50-54.
23. Геворкян Э. С. Некоторые особенности структурообразования циркониевой керамики с добавками нано-WC / Э. С. Геворкян, О. М. Мельник, В. А. Чишкала // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 7-8. – С. 22-26.
24. Геворкян Э. С. Некоторые особенности получения износостойких материалов на основе нанопорошков тугоплавких соединений / Э. С. Геворкян // Вестник НТУ «ХПИ». Технология машиностроения. – Х. : Изд-во НТУ «ХПИ», 2004. – № 44. – С. 161-164.
25. Геворкян Э. С. Некоторые особенности горячего прессования нанопорошковых смесей на основе частично стабилизированного диоксида

- цирконія / Э. С. Геворкян, В. В. Сирота, В. А. Чишкала и др. // Материаловедение тугоплавких соединений: III Междунар. Самсоновская конф. : тезисы докл. – К. : Укр. материаловедч. общ-во, ИПМ НАН Украины, 2012. – 201 с.
26. Геворкян Э. С. Моделирование процесса горячего прессования при прямом пропускании переменного электрического тока с частотой 50 Гц / Э. С. Геворкян, В. А. Шкуропатенко, В. А. Чишкала // Високі технології в машинобудуванні : збірник наукових праць НТУ«ХП». – Х. : Вид. НТУ«ХП», 2006. – Вип. 2 (13). – С. 20-23.
27. Гельд П. В. Процессы высокотемпературного восстановления / П. В. Гельд, О. А. Есин. – М. : Metallurgizdat, 1957. – 646 с.
28. Глазов В. М. Основы физической химии / В. М. Глазов. – М. : Высшая школа, 1981. – 456 с.
29. Гнесин Г. Г. Разработка и исследование нового инструментального материала силинит-Р / Г. Г. Гнесин, Н. И. Осипова, Г. Д. Рокталь и др. // Новые инструментальные материалы и их применение в металлообрабатывающей промышленности. – К. : Наукова думка, 1977. – 104 с.
30. Головчан В. Т. Решение нелинейных задач индукционного нагрева / В. Т. Головчан, В. А. Дутка // ДАН УССР. – 1988. – № 12. – С. 36-40.
31. Грабченко А. И. Рабочие процессы высоких технологий в машиностроении / А. И. Грабченко. – Х. : Изд-во ХДПУ, 1999. – 436 с.
32. Дегтярева Э. В. Исследование спекания и рекристаллизации оксида хрома / Э. В. Дегтярева, В. П. Кравченко и др. // Огнеупоры. – 1983. – № 7. – С. 8-11.
33. Жедь В. П. Режущие инструменты, оснащенные сверхтвердыми и керамическими материалами, и их применение : справочник / В. П. Жедь, Г. В. Боровский, Я. А. Музыкант и др. – М. : Машиностроение, 1987. – 320 с.
34. Иванага Сусуму. «Кикай-то когу» / Сусуму Иванага // Tool Eng. – 1985. – Т. 29. – № 9. – С. 16-18.
35. Ильичева А. А. Морфологические особенности нанопорошков системы  $ZrO_2-Al_2O_3-CeO_2$  в зависимости от условий получения прекурсоров / А. А. Ильичева, С. В. Куцев, Л. И. Подзорова и др. // Стекло и керамика. – 2009. – Т. 10. – С. 26-29.
36. Кабалдин Ю. Г. Структурно-энергетический подход к изнашиванию твердых сплавов / Ю. Г. Кабалдин // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 1986. – № 4. – С. 127-131.
37. Камаев Д. Н. Исследование системы  $ZrO_2-Al_2O_3$  при высоких температурах / Д. Н. Камаев, С. А. Арчугов, Г. Г. Михайлов // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 28. – № 3. – С. 212-217.
38. Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов / М. Х. Карапетьянц. – М. : Высшая школа, 1970. – 287 с.
39. Карбань О. В. Применение современных методов исследования для изучения оксидных нанокерамик / О. В. Карбань, О. М. Канунникова,

- Е. И. Саламатов и др. // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – Т. 11. – № 4. – С. 499-511.
40. Кислый П. С. Керметы / П. С. Кислый, Н. И. Боднарук, Н. С. Боровикова и др. – К. : Наукова думка, 1985. – 272 с.
41. Кислый П. С. Физико-химические основы получения тугоплавких сверхтвердых материалов / П. С. Кислый, Н. И. Боднарук, Я. О. Горичок. – К. : Наукова думка, 1986. – 208 с.
42. Кислый П. С. Керметы / П. С. Кислый. – К. : Наукова думка, 1975. – 350 с.
43. Кислый П. С. Карбид бора / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарук и др. – К. : Наукова думка, 1988. – 216 с.
44. Кислый П. С. Спекание тугоплавких соединений / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова. – К. : Наукова думка, 1980. – 168 с.
45. Киффер Р. Твердые сплавы / Р. Киффер, Д. Бенезовский. – М. : Metallurgia, 1971. – 390 с.
46. Клячко Л. И. Свойства безвольфрамовых твердых сплавов и перспективы их применения / Л. И. Клячко, Н. А. Кудря, В. С. Самойлов и др. // Технология изготовления твердосплавных изделий. – К. : Наукова думка, 1978. – С. 11-17.
47. Ковада Я. Соединения циркония и кадмия, применяемые для изготовления инструментов / Я. Ковада // Когё рэа нэтару [перевод с японского]. – 1982. – № 77. – С. 106-107.
48. Ковальченко М. С. Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давления / М. С. Ковальченко. – К. : Наукова думка, 1980. – 239 с.
49. Коноваленко А. Д. Новые направления развития СВС-технологий / А. Д. Коноваленко, В. В. Драгобецкий // Системні технології. – 2003. – № 6. – С. 68-73.
50. Корнилов И. И. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом / И. И. Корнилов, В. В. Глазов. – М. : Наука, 1967. – 256 с.
51. Коссович Г. А. Новые инструментальные материалы для режущего инструмента / Г. А. Коссович, С. М. Саверина // Новые инструментальные материалы и их применение в металлообрабатывающей промышленности. – К. : Наукова думка, 1977. – С. 53-61.
52. Котов Ю. А. Порошковые нанотехнологии для создания функциональных материалов и устройств электрохимической энергетики / Ю. А. Котов, В. В. Иванов // Вестник российской академии наук. – 2008. – Т. 78. – № 9. – С. 777-791.
53. Курдюмов А. В. Синтез и структура нанодисперсных порошковых сверхтвердых фаз / А. В. Курдюмов // Порошковая металлургия. – 2000. – № 7-8. – С. 47-54.
54. Кучук И. С. Структурные превращения в нанокompозите  $ZrO_2 - Al_2O_3$  в процессе термической обработки / И. С. Кучук, О. В. Альмяшева // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3. – № 3. – С. 123-129.

55. Мармер Э. Н. Вакуумное спекание керамики из порошков диоксида циркония / Э. Н. Мармер, Ю. М. Балаклиенко, С. А. Новожилов и др. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2007. – № 6 (50). – С. 41-43.
56. Ментель Ю. Г. Влияние электрического поля на спекаемость проводящих электрический ток порошков. Теория электрической дуги в условиях вынужденного теплообмена / Ю. Г. Ментель. – Новосибирск : Наука, 1977. – С. 82-205.
57. Миколаєнко А. М. Статистичний аналіз структури рандомізованого устаткування в середовищі дрібних частин / А. М. Миколаєнко // Український фізичний журнал. – 1996. – № 2. – С. 243-250.
58. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах / Ю. В. Найдич. – К. : Наукова думка, 1972. – 196 с.
59. Найдич Ю. В. Изучение роли капиллярных явлений в процессе уплотнения при спекании в присутствии жидкой фазы / Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко, В. Н. Ерменко // Порошковая металлургия. – 1964. – № 1. – С. 3-11.
60. Налимов В. В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В. В. Налимов, Н. А. Чернова. – М. : Наука, 1965. – 340 с.
61. Николаенко А. Н. Статистический анализ неупорядоченных частиц / А. Н. Николаенко // Порошковая металлургия. – 1995. – № 11/12. – С. 88-94.
62. Николаенко А. Н. Статистический анализ распределения порошков в свободной засыпке / А. Н. Николаенко // Порошковая металлургия. – 1996. – № 2. – С. 79-82.
63. Новиков Н. В. Лезвийный инструмент из сверхтвердых материалов : справочник / Н. В. Новиков, А. И. Грабченко, Э. И. Гриценко и др. – К. : Техника, 1988. – 118 с.
64. Новик О. С. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов / О. С. Новик, Я. Б. Арсов. – М. : Машиностроение, 1980. – 304 с.
65. Панасюк В. П. Методы оценки трещиностойкости конструкционных материалов / В. П. Панасюк, А. Е. Андрейкив, С. Б. Ковчик. – К. : Наукова думка, 1977. – 277 с.
66. Пат. 4539251 (США). Surface coated sialon – base ceramic material for tools. Sugisawa Taijiro, Tanase Teruyoshi, Mitsubishi Kinraku. Оpubл. 19.06.1984.
67. Пат. 6617271 (США). Tungsten carbide cutting tool materials United States. Kodash V. Y., Gevorkian E. S. Оpubл. 9.09.2003.
68. Пат. 839326 (Англия). Усовершенствование твердых керамических материалов. Р. М. Гиль. Оpubл. 29.03.1960.
69. Пахомов В. В. Износостойкость резцов с пластинами из минералокерамики / В. В. Пахомов, А. А. Безруков, О. В. Мальцев и др. // Машиностроитель. – 1979. – № 8. – С. 13-17.
70. Попов П. А. Теплопроводность монокристаллических твердых растворов  $ZrO_2-Y_2O_3$  в интервале температур 50-300 К / П. А. Попов, В. Д. Соломенник, Е. Е. Ломонова и др. // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – № 3. – С. 615-618.

71. Пригожин Н. Химическая термодинамика / Н. Пригожин, Р. Дефей. – Новосибирск : Наука, 1966. – 462 с.
72. Пул Ч. Мир материалов и технологий / Ч. Пул, Ф. Оуэнс; пер. с англ. Ю. Л. Головина. – М. : Техносфера, 2005. – 328 с.
73. Пушмик Б. М. Перспективы внедрения инструмента из режущей керамики / Б. М. Пушмик, Г. К. Гостева // Машиностроитель. – 1979. – № 8. – С. 12-13.
74. Рагуля А. В. Синтез нанокристаллических порошков керамики и металлов в неизотермических условиях с контролируемой скоростью превращения / А. В. Рагуля, О. О. Васильков, В. В. Скороход // Порошковая металлургия. – 1996. – № 11-12. – С. 51-60.
75. Рагуля А. В. Наукові основи керованих неізотермічних процесів синтезу та спікання наноструктурних матеріалів : автореф. дис. ... доктора технічних наук. – К., 1999. – 37 с.
76. Райченко А. И. Спекание порошков при наложении электрического тока и периодических механических импульсов / А. И. Райченко, Т. И. Истомина, И. А. Троян // Порошковая металлургия. – 2000. – № 3-4. – С. 105-109.
77. Райченко А. И. Некоторые особенности электроспекания порошков / А. И. Райченко // Порошковая металлургия. – 1979. – № 8. – С. 27-31.
78. Райченко А. И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока / А. И. Райченко. – М. : Металлургия, 1987. – 128 с.
79. Роде Т. В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы / Т. В. Роде. – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – 210 с.
80. Салли А. Хром / А. Салли, Э. Брэдз, пер. с англ. – М. : Металлургия, 1971. – 354 с.
81. Самсонов Г. В. Свойства элементов / Г. В. Самсонов. – М. : Металлургия, 1969. – 540 с.
82. Самсонов Г. В. Физико-химические свойства окислов / Г. В. Самсонов. – М. : Металлургия, 1969. – 455 с.
83. Семченко Г. Д. Конструкционная керамика и огнеупоры / Г. Д. Семченко. – Х. : Штрих, 2000. – 304 с.
84. Скороход В. В. Порошковые материалы на основе тугоплавких металлов и соединений / В. В. Скороход. – К. : Техника, 1982. – 166 с.
85. Скороход В. В. Спекание с контролируемой скоростью как метод управления микроструктурой керамики и подобных спеченных материалов / В. В. Скороход, А. В. Рагуля // Порошковая металлургия. – 1994. – № 3-4. – С. 1-10.
86. Скороход В. В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах / В. В. Скороход, І. В. Уваріва, А. В. Рагуля. – К. : Академперіодика, 2001. – 180 с.
87. Соседов В. П. Свойства конструкционных материалов на основе углерода : справочник / В. П. Соседов. – М. : Металлургия, 1975. – 336 с.
88. Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. – М. : Металлургия, 1985. – 480 с.

89. Судзуки К. Современное состояние керамического инструмента и тенденции его развития в будущем / К. Судзуки // Серамикусу. –1984. – № 17. – С. 542-556.
90. Танака Хироси. «Кикай-но хэнкю» / Хироси Танака // Sci Mach. –1985. – Т.37. – № 9. – С. 1039-1044.
91. Тинкпо Дж. Р. Керметы / Дж. Р. Тинкпо, У. Б. Крэндалл. – М. : ИЛ, 1962. – 367 с.
92. Трефилов В. И. Дисперсные частицы в тугоплавких металлах / В. И. Трефилов, В. Ф. Моисеев. – К. : Наукова думка, 1976. – 239 с.
93. Тресвятский С. Г. Прочность и структура пористых металлокерамических и керамических материалов каркасного строения / С. Г. Тресвятский, В. Д. Ткаченко, Е. П. Гармаш. – К. : Наукова думка, 1970. – 30 с.
94. Туркевич В. З. Высокотемпературный калориметр до 2050 К / В. З. Туркевич, Б. А. Шишкин // IX Всесоюзн. совещ. по терм. анализу. – К. : ИСМ АН УССР, 1985. – 31 с.
95. Универсальная программа расчета параметров равновесия многокомпонентных термодинамических систем для ЕС ЭВМ. Отчет по научно-исследовательской работе М1-01. – М. : МВТУ, 1980. – 137 с.
96. Урьев Н. Б. Физико-химическая механика в технологии дисперсных систем / Н. Б. Урьев. – М. : Знание, 1975. – 64 с.
97. Францевич И. Н. Сверхтвердые материалы / И. Н. Францевич, Г. Г. Гнезин, А. В. Курдюмов и др. – К. : Наук. думка, 1980. – 296 с.
98. Фрост Г. Д. Карты механизмов деформации / Г. Д. Фрост, М. Ф. Эшби; пер. с англ. Л. М. Бернштейна. – Челябинск : Металлургия, 1989. – 230 с.
99. Хасанов О. Л. Методы изготовления и свойства ВТСП-керамики на основе ультрадисперсных порошков / О. Л. Хасанов // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 3. – С. 61-66.
100. Цап И. В. Формирование при повышенных давлениях гетерофазных огнеупорных материалов нитрид бора–дидборид титана и инструментальных материалов оксид хрома–хром : автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1986. – 17 с.
101. Чернецкий А. В. Распределение электрических полей при индукционном нагреве. Теория электрической дуги в условиях вынужденного теплообмена / А. В. Чернецкий, Д. С. Лычников. – Новосибирск : Наука, 1977. – С. 211-227.
102. Чумакова Н. Н. Композиционные материалы в системе  $ZrO_2$ - $ZrN$ - $AlN$ - $Al_2O_3$  / Н. Н. Чумакова, О. В. Кузевич, С. С. Орданьян и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 7-8. – С. 7-11.
103. Шатт В. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / В. Шатт. – М. : Металлургия, 1983. – 520 с.
104. Шведков Е. Л. Безвольфрамовые материалы для режущего инструмента. Препринт / Е. Л. Шведков. – К. : Изд. ИПМ АН УССР, 1983. – 63 с.
105. Шелест А. Е. Микрокалькуляторы в физике / А. Е. Шелест. – М. : Наука, 1988. – 272 с.

106. Шило А. Е. Термодинамический анализ взаимодействия алмаза, графита и  $KH_6$  с оксидами / А. Е. Шило // Сверхтвердые материалы. – 1981. – № 5. – С. 14-19.
107. Янагида Х. Тонкая техническая керамика / Х. Янагида; пер. с япон. – Москва : Металлургия, 1986. – 279 с.
108. Abel R. Einsatzmöglichkeiten für schneidkeramik / R. Abel // Work-statt und Betr. – 1980. – № 9. – P. 629-632.
109. Anderson K. R. Surface oxide debonding in field assisted powder sintering / K. R. Anderson, J. R. Groza, M. K. Fendorf et al. // Mater. Sci. Engin. – 1999. – № 27. – P. 278-282.
110. Anderson M. K. Surface Oxide debonding in Field Assisted Powder Sintering / M. K. Anderson, J. R. Groza, R. Mater // Sci. Eng. – 1999. – № 270. – P. 278-282.
111. Andrievski R. A. In Nanocrystalline Materials, Science and Technology / R. A. Andrievski. – Kluwer Academic, Dordrecht, 1998. – P. 263-268.
112. Andrievski R. A. New nanocrystalline materials. In Advanced Science and Technology of Sintering / R. A. Andrievski. – Kluwer Academic, Dordrecht, 2000. – P. 204-209.
113. Arzt E. L. Easterling Practical Applications of Hot-Isostatic Pressing Diagrams: Four Case Studies / E. L. Arzt, M. K. Ashby // Met. Trans. – 1983. – Vol. 14. – № 1. – P. 211-221.
114. Ashby M. F. Software for Constructing Maps for Sintering, and Hot Isostatic Pressing / M. F. Ashby // Adv. Powder Met. & Particulate Mat. – 1997. – № 12. – P. 12-60.
115. Ashby M. F. Diffusion-accomodated flow and superplasticity / M. F. Ashby, R. A. Verrall // Acta Met. – 1973. – Vol. 21. – № 2. – P. 53-61.
116. Banhegyi G. Comparison of electrical mixture rules for composite / G. Banhegyi // Colloid Polymer Science. – 1986. – V. 264. – P. 1030-1050.
117. Barringer R. Nanocrystalline materials: an approach to novel solid structure with gas-like disorder / R. Birringer, H. Gleiter, P. Marquard // Phys. Lett. – 1984. – № 102. – P. 365-369.
118. Besson J. R. The sintering behavior of ultrafine alumina particles / J. R. Besson, M. S. Abouaf // J. Mater Res. – 1992. – № 7. – P. 1489-1493.
119. Birringer R. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder / R. Birringer, H. Gleiter, H. Klein // Physics Letters A. – V. 102. – № 8. – P. 365-369.
120. Birringer R. Nanocrystalline materials: a first report / R. Birringer, U. Herr, H. Klein // Transactions of the Japan Institute of Metals Supplement. – 1986. – № 27. – P. 43-52.
121. Brewer L. Nanocrystalline materials: an approach to novel solid structure with gas-like disorder / L. Brewer // Chem. Rev. – 1952. – P. 52.
122. Caillat R. Pressure sintering of alumina and beryllia / R. Caillat, P. Rointud // Proc. Peaceful Uses Atom. Energy. – New York : UA, 1956. – № 8. – P. 600-606.

123. Castro D. T. Microstructure and wear resistance of nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -8 mas. %  $\text{TiO}_2$  / D. T. Castro, J. Y. Ying // *Nanostructured Materials*. – 1997. – № 9. – P. 67-70.
124. Claussen N. Umwandlungsverstärkte keramische / N. Claussen // *Werkstoffe: Werkstofftechn.* – 1982. – № 4. – P. 138-147.
125. Craham H. C. Oxidation. Vaporization Kinetics of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / H. C. Craham, H. H. Davis // *Amer. Ceram. Soc.* – 1971. – V. 54. – № 2. – P. 89-93.
126. Creve H. Schneidkeramik mit verbesserten / H. Creve, J. Kolaska // *Zahigkeitseigenschaften: VDJ-Z.* – 1979. – № 5. – P. 197-201.
127. Faber K. T. Toughening mechanisms for ceramics in automotive applications / K. T. Faber // *T.Ceram. Engineering and Sci. Processing*. – 1984. – № 6. – P. 408-439.
128. German R. M. Sintering theory and practice / R. M. German // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2005. – Vol. 28. – № 12. – P. 36-42.
129. Gevorkian E. S. Sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and WC powders activated by electric field / E. S. Gevorkian, Y. G. Gutsalenko, V. A. Chishkala et al. // 5<sup>th</sup> International Conference Research and Development in Mechanical Industry RaDMI, Vrianska Banja, Serbia and Montenegro, 2005. – P. 694-696.
130. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives / H. Gleiter // *Nanostructured Materials*. – 1992. – № 1. – P. 1-19.
131. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // *Acta mater.* – 2000. – V. 48. – P. 1-29.
132. Groza J. L. Oakes Field effects in WC-Co sintering / J. L. Groza // *Adv. Powder Met. and Particulate Mat.* – 1997. – № 12. – P. 12-51.
133. Groza J. R. International Developments in Rapid Consolidation Techniques and Commercial Status / J. R. Groza // *Fine and Ultrafine Nanopowders*. – New York. – 1998. – P. 205-211.
134. Guicciardi S. Composition dependence of mechanical and wear properties of electroconductive ceramics / S. Guicciardi // *Порошковая металлургия*. – 1999. – № 3-4. – С. 32-41.
135. Hart P. E. New class of ceramic composites / P. E. Hart // *Cerame. Age*. – 1972. – 88, – № 33. – P. 29-30.
136. Helle A. S. Hot-Isostatic Pressing Diagrams. New Developments / A. S. Helle, K. E. Easterling, M. F. Ashby // *Acta Metall.* – 1985. – Vol. 33. – № 12. – P. 2163-2174.
137. Hillman S. H. Influence temperature for sintering refractory nanopowders / S. H. Hillman, R. M. German // *Mat. Sci.* – 1992. – Vol. 27. – № 3. – P. 2641-2648.
138. Hondros E. D. Field effects in WC-Co sintering / E. D. Hondros, M. P. Seah // *Physical Metallurgy*. – 1993. – № 12. – P. 67-74.
139. Hwan-Cheol K. Consolidation of ultra fine WC and WC-Co Hard materials by pulsed current activated and its mechanical properties / K. Hwan-Cheol, S. In-Jin,

- Y. Jin-Kook // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2007. – Vol. 25. – № 1. P. 46-52.
140. Jayaseelan D. D. Pulse electric current sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /3 vol.%  $\text{ZrO}_2$  with constrained grains and high strength / D. D. Jayaseelan, N. Kondo, D. A. Rani et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – V. 85. – P. 2870-2872.
141. Kim J. Y. Initial stage for sintering of ultrafine particles / J. Y. Kim // *J. Mater. Science*. – 1990. – № 25. – P. 4634-4638.
142. Kingery W. D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase / W. D. Kingery // *J. Appl. Phys.* – 1959. 30. – № 3. – P. 301-310.
143. Kocherzhinsky J. A. On the diathermal calorimetry theory / J. A. Kocherzhinsky, V. Z. Turkevich // *Proceedings of the eighth international conference on thermal analysis ICTA 85. Thermochem. Acta*. – 1985. – № 92. – P. 249-252.
144. Kolaska H. Moderne Maschinen erfordern modern Schneidstoffe / H. Kolaska // *Feil. Techniker Journal*. – 1986. – № 7. – P. 13-15.
145. Kriegel W. W. The preparation and mechanical properties of spinel in special ceramics. P. Popper, ed. / W. W. Kriegel, H. M. Palmour, D. M. Choi. – Academic Press, 1965. – P. 167-186.
146. Kroke E. Developing new nanostructure materials on alumina base / E. Kroke, C. Konetschny, E. Lecomte // *Mater. Sci. Eng.* – 2000. – № 45. – P. 40-56.
147. Kroll W. I. Hot forming of ceramics / W. I. Kroll, A. W. Schlechten // *Trans. Electrochem. Soc.* – 1948. – V. 93. – P. 247.
148. La productive'en tournage passe par les plaquettes / «Mach. - outil Prod.». – 1985. 58. – № 6. – P. 35-62.
149. Levey R. P. Isostatic hot pressing / R. P. Levey // *AEC & D. Report* – 1487, Contract W – 7405. – 1965. – eng. 26.
150. Mackenzie J. K. Phenomenological theory of sintering / J. K. Mackenzie, R. S. Shuttleworth // *Proc. Phys. Soc.* – 1949. B62. – № 12. – P. 833-852.
151. Mayo M. J. In *Nanostructured Materials. Science and Technology* / M. J. Mayo. – Kluwer Academic: Dordrecht, 1998. – P. 361-371.
152. Mishra R. S. Electric pulse assisted rapid consolidation of ultrafine grained alumina matrix composites / R. S. Mishra, A. K. Mukherjee // *Mat. Sci. Eng.* – 2000. – № 28. – P. 178-182.
153. Mishra R. S. Effect of  $\text{TiO}_2$  doping on rapid densification of alumina by plasma activated sintering / R. S. Mishra, A. K. Mukherjee, K. L. Yamazaki // *J. Mater. res.* – 1996. – № 11. – P. 1144-1148.
154. Mishra R. S. Influence of initial crystal structure and electrical pulsing on densification of nanocrystalline alumina powder / R. S. Mishra, S. H. Risbud, K. T. Mukherjee // *J. Mat. Res.* – 1998. – № 13. – P. 86-89.
155. Mishra R. S. Electric pulse assisted rapid consolidation of ultrafine grained aluminamatrix composites / R. S. Mishra, K. T. Mukherjee // *Mat. Sci. Eng.* – 2000. – № 28. – P. 178-182.

156. Munir Z. A. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process / Z. A. Munir, D. V. Quach // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – V. 94. – № 1. – P. 1-19.
157. Norbert R. A. New ceramic cutting material with superior toughness / R. A. Norbert // *Eng. Dig.* – 1979. – № 9. – P. 17-22.
158. Ovensanga A. High temperature thermodynamic study of the reduction of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  by graphite / A. Ovensanga // «*Z. Metallk.*». – 1987. 78. – № 1. – P. 70-72.
159. Prabhu G. B. Enhanced properties of tin oxide based materials by field activated sintering / G. B. Prabhu, D. L. Bourell // *Nanostructured Mater.* – 1995. – № 6. – P. 361-364.
160. Pinggen R. P. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on  $\text{ZrO}_2$  phase composition in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  system / R. P. Pinggen, M. Iwasa, J. Wu et al. // *Ceramics International*. – 2004. – V. 30. – P. 923-926.
161. Rafiq R. A. Thermal analysis of reactions and transformations in the solid state / R. A. Rafiq, A. V. Simovell // *Thermo-chemica Acta*. – 1978. – № 26. – P. 111-124.
162. Richter V. On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials / V. Richter, M. V. Ruthendorf // *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 1999. – Vol. 17. – P. 141-152.
163. Roy W. Rice. Hot forming of ceramics «Ultrafine-grain ceramics» / Roy W. Rice. – Syracuse University Press, 1970. – P. 203-249.
164. Rummler D. R. Vacuum hot-pressing of magnesium aluminate / D. R. Rummler // Presented at the basic science Div. Meeting Am. Ceram. Soc. at Univ. Park, Penn. – October 1966.
165. Sakai T. Ceramic nanopowders sintering / T. Sakai, M. Itabashi // *Inst. Industr. Sci.* – 1996. – V. 18. – № 2. – P. 35-40.
166. Schaefer H. E. Interfaces and physical properties of nanostructured solids. Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultrafine Microstructure / H. E. Schaefer // *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute*. – Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1993. – 81 p.
167. Schneider J. A. Surface Effects in Field-Assisted Sintering / J. A. Schneider, J. R. Groza // *Mater. Res.* – 2001. – № 6. – P. 286-292.
168. Schneidkeramik auch für rauhere. – Bearbeitung : *Technica*, 1978. – № 1. – 1404 p.
169. Spriggs R. M. Microstructure and its influence on strength in strengthening mechanisms – metals and ceramics / R. M. Spriggs. – Syracuse University Press, 1967. – P. 181-218.
170. Stanciu L. A. Effects of heating rate on densification and grain growth during field activated sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoSi}_2$  / L. A. Stanciu, V. Y. Kodash, J. R. Groza // *Mat. Metal. Trans.* – 2001. – № 32. – P. 2633-2638.
171. Suryanarayanan S. M. Consolidation of nanoparticles – development of a micromechanistic model / S. M. Suryanarayanan, K. N. Sastry // *Acta Material*. – 1998. – Vol. 47. – № 10. – P. 3079-3098.

172. Tok A. I. Y. Hydrothermal synthesis of  $\text{CeO}_2$  nano-particles / A. I. Y. Tok, F. Y. G. Boey, Z. Dong et al. // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2007. – V. 190. – № 1-3. – P. 217-222.
173. Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering / M. Tokita // *J. Material Science*. – 2004. – Vol. 5. – № 45. – P. 78-82.
174. Vasilkiv O. Low-Temperature Processing and Mechanical Properties of Zirconia and Zirconia-Alumina Nanoceramics / O. Vasilkiv, Y. Sakka, V. Skorokhod // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2003. – V. 86. – № 2. – P. 299-304.
175. Vissokov G. P. Structural, phase and morphological features of plasma-chemically synthesized ultradispersed particles / G. P. Vissokov // *Journal of Materials Science*. – 1992. – V. 27. – № 20. – P. 5561-5568.
176. Voevodin A. A. Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin / A. A. Voevodin, J. P. O'Neill // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – P. 116-119.
177. What's new in tooling / Browne Maureen «*Prod. Eng.*» *G. Brit.* – 1986. 65. – № 1. – P. 29-30.
178. Wiederhorn S. M. Brittle fracture and toughening mechanisms in ceramics / S. M. Wiederhorn // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 1984. – 373 p.
179. Wilkinson D. S. Pressure sintering by powder law creep / D. S. Wilkinson, M. F. Ashby // *Acta met.* – 1975. – Vol. 23. – № 11. – P. 1277-1285.
180. Zhao C. Miscibility of amorphous  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  binary alloy / C. Zhao, O. Richard, O. Bender et al. // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 80. – № 13. – P. 2374-2376.



Наукове видання

Бовк Руслан Володимирович  
Геворкян Едвін Спартакович  
Нерубацький Володимир Павлович  
Прокопів Микола Михайлович  
Чишкала Володимир Олексійович  
Мельник Ольга Михайлівна

## НОВІ КЕРАМІЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ІНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Монографія

Коректор *О. В. Анцибора*  
Комп'ютерне верстання *Н. О. Ваніна*  
Макет обкладинки *М. В. Правик*

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 12,18. Наклад 300 пр. Зам. № 161/17.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,  
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09

Надруковано з готових оригінал-макетів у ФОП Білетченко В. В.  
Єдиний державний реєстр юридичних осіб та фізичних осіб-підприємців.  
Запис № 24800170000033936 від 20.03.2001.  
Україна, 61136, м. Харків, вул. Героїв Праці, 6.33, кв. 209.