

УДК 621. 762

Н. К. Давидчук, М. П. Гадзира, Я. Г. Тимошенко, І. Д. Гнилиця

**ВПЛИВ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ КАРБІДІВ
З ОКСИДАМИ МЕТАЛІВ НА СТРУКТУРУ ТА МІЦНІСТЬ ЗЕРЕН
СПЕЧЕНОЇ АЛЮМООКСИДНОЇ КЕРАМІКИ**

ДАВИДЧУК Надія Костянтинівна — кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, вул. Кржижановського 3, Київ, 03142, Україна, т. д. (044) 460-51-04, т. р. (044) 424-24-71, факс. (044) 424-21-31, e-mail: dep14@ipms.kiev.ua; **ГАДЗИРА Микола Пилипович** — доктор технічних наук, завідувач відділу, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, вул. Кржижановського 3, Київ, 03142, Україна; **ТИМОШЕНКО Ярослав Григорович** — молодший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, вул. Кржижановського 3, Київ, 03142, Україна; **ГНИЛИЦЯ Ігор Дмитрович** — кандидат технічних наук, доцент, Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська 15, м. Івано-Франківськ, Україна, e-mail: igorgn@nung.edu.ua.

Встановлені параметри спікання та фізико-механічні характеристики кераміки на основі Al_2O_3 при додаванні багатofазних порошкових продуктів взаємодії карбідів з оксидами заліза, хрому, титану та вольфраму (лігатури). Досліджено мікроструктуру спечених зразків. Встановлено вплив розроблених лігатур на міцність зерен кераміки на основі оксиду алюмінію.

***Ключові слова:** оксид алюмінію, карбіди, лігатура, мікроструктура, твердість, міцність зерен*

ВСТУП

Оксид алюмінію — один із найбільш перспективних керамічних матеріалів для широкого спектру застосування в екстремальних умовах експлуатації завдяки поєднанню високої твердості, термостійкості, хімічної інертності при його доступності і економічності. Велика кількість наукових досліджень присвячена зміцненню алюмооксидної кераміки високодисперсними частинками карбіду кремнію. Так, в роботі [1] було встановлено, що ріжучий інструмент на основі композиційного матеріалу Al_2O_3 -10 мас.% SiC показав найдовший термін служби при обробці загартованої сталі, а композитний інструмент з 5 мас.% SiC показав найдовший термін служби інструменту для обробки сірого чавуну.

Згідно даних [2], Al_2O_3 - SiC композити, що містили до 30% мас. дисперсних частинок (~ 280 нм), були виготовлені гарячим пресуванням і застосовувались як ріжучі інструменти. Найчастіше матеріалом для ріжучих інструментів на основі оксиду алюмінію виступають системи Al_2O_3 – Ti, Al_2O_3 – ZrO₂, і Al_2O_3 , зміцнений «вусами» карбіду кремнію. Дослідження показали, що кожна частинка матеріалу з оксидом алюмінію являє собою композицію Al_2O_3 з включенням відповідної тугоплавкої сполуки. Так, наприклад, в композиції TiB₂ - Al_2O_3 твердість на 40% перевищує твердість

вільного дибориду титану [3]. Відомо використання кераміки V_4C і $\alpha-Al_2O_3$ [4], а також мінералокерамічного сплаву на основі глинозему і складного карбіду [5]. Кераміка із оксиду алюмінію для отримання твердих розчинів також може бути легована субоксидами або титаном чи хромом. В роботі [6] встановлено, що в результаті введення до алюмооксидної матриці дисперсних частинок Cr_3C_2 міцність матеріалу на згин у порівнянні з монокристалічним Al_2O_3 підвищується від 599 до 785 МПа, а тріщиностійкість від $5,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ до $8,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Механічні характеристики оксидної кераміки прямо зв'язані з розміром зерен і кількістю введених добавок. Введення в оксид алюмінію 15-30% карбідів (TiC , WC , Cr_2C_3 , Mo_2C) дозволяє підвищити механічні характеристики за рахунок високого рівня подрібнення структури. Частіше за все для зміцнення оксидної кераміки використовують карбід титану. Дані порівняльного дослідження кінетики росту зерен чистого оксиду алюмінію з добавками MgO (0,6%) і TiC (30%) показали, що введення обох добавок скорочує ріст зерна при гарячому пресуванні [7]. Найкращі результати були отримані при введенні в матеріал зміцнюючих фаз в кількості 5-25%, які за рахунок об'ємних ефектів фазових перетворень утворюють тріщиновату структуру.

Метою даної роботи є дослідження впливу порошкових продуктів, утворених в результаті високотемпературної взаємодії карбідів кремнію, титану, хрому з оксидами металів, на формування структури та властивості вільно спеченої алюмооксидної кераміки.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В якості вихідних компонентів вільного спікання використовували порошок оксиду алюмінію фірми Alkoa Alumina & Chemicals, LLC з середнім розміром частинок 0,8 мкм і синтезовані порошкові продукти різного складу, утворені в результаті взаємодії карбідів кремнію, титану та хрому з оксидами титану хрому, вольфраму та заліза.

Високодисперсні карбіди синтезували в лабораторних умовах. В якості вуглецевої компоненти синтезу використовували терморозширений графіт (ТРГ), який був отриманий експериментально із графіту марки ГАК-2. Раніше було встановлено, що завдяки специфіці структури ТРГ значно зростає його реакційна здатність при нагріванні [8]. Процес взаємодії між компонентами суміші проводили у модифікованій промисловій установці СПД-120. Оптимальним режимом було встановлена нагрівання до температури 1550°C і витримка при цій температурі на протязі 1 години в середовищі аргону. Питому поверхню порошоків визначали методом теплової десорбції азоту. Рентгеноструктурний аналіз фазового складу продуктів взаємодії проводився на дифрактометрі ДРОН – УМ1 (CuK_α – випромінювання). Спікання алюмооксидної кераміки з додаванням 10% утвореного порошку при взаємодії карбідів з оксидами металів проводили при температурі 1800°C і 1850°C з витримкою 30 хвилин в середовищі аргону. Мікроструктуру утворених зразків досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу. Мікротвердість визначали на приладі ПМТ-3 при навантаженні 0,2 кг. Показник статичної міцності зерен спеченої кераміки визначали за допомогою приладу ДДА-33А у відповідності з ДСТУ 3292–95 в ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Отримані порошкові продукти взаємодії карбідів з оксидами металів характеризуються значною пористістю, тому в процесі розмелу можна досягти високого ступеню дисперсності. Для вивчення впливу часу диспергування на величину питомої поверхні розмел проводили 30 і 60 хвилин, після чого визначали питому поверхню порошоків кожного складу. Вимірювання (табл.1) показали, що збільшення часу розмелу не призводить до значного зростання питомої поверхні отриманих порошкових продуктів.

Таблиця 1

Питома поверхня синтезованих порошкових продуктів взаємодії

№ п/п	Склад вихідних суміші, % мас.	Питома поверхня, $S \text{ м}^2/\text{г}$	
		Час гомогенізації, хв	
		30	60
1.	40SiC - 60WO ₃	0,90	1,56
2.	30SiC - 70 TiO ₂	0,84	1,66
3.	50Cr ₇ C ₃ - 50TiO ₂	0,61	0,42
4.	40 Cr ₇ C ₃ - 60 WO ₃	0,56	0,65
5.	40Cr ₇ C ₃ - 60Fe ₂ O ₃	0,32	0,85
6.	40TiC - 60Cr ₂ O ₃	0,19	0,24
7.	40TiC - 60WO ₃	1,30	1,60
8.	50TiC - 50Fe ₂ O ₃	0,57	0,56

Згідно даних рентгенографічного аналізу (табл..2), при взаємодії карбідів з оксидами металів утворюються багатокомпонентні композити, які містять карбідні і оксидні сполуки.

Таблиця 2

Рентгенографічні дослідження фазового складу порошкових продуктів, які утворились при взаємодії карбідів з оксидами металів при високотемпературному нагріванні

№ п/п композита	Склад вихідних сумішей	Фазовий склад синтезованого порошку мас. %
1	40(SiC-C) - 60WO ₃	30SiC 53WC 2W ₂ C 15W ₅ Si ₃
2	30SiC - 70TiO ₂	90TiO 10SiO ₂ (крист)
3	50Cr ₇ C ₃ - 50TiO ₂	67(Ti,Cr) ₂ O ₃ 15Cr ₇ C ₃ 18CrTi ₂ O ₅
4	40Cr ₇ C ₃ - 60WO ₃	15(Cr,W) ₂₃ C ₆ 57Cr ₂ O ₃ 28W
5	40Cr ₇ C ₃ - 60Fe ₂ O ₃	72Cr ₂ O ₃ 24Cr ₇ C ₃ 4Fe ₃ O ₄
6	40TiC - 60Cr ₂ O ₃	35Ti ₃ O ₅ 4TiO 27Cr ₇ C ₃ 13(Ti,Cr) ₂ O ₃ 20CrTi ₂ O ₅
7	40TiC - 60WO ₃	24W ₂ C 13TiO ₂ (rutil) 21W 6Ti(C,O) 36Ti ₃ O ₅
8	50TiC - 50Fe ₂ O ₃	21Fe 33TiO (rutil) 46Ti ₆ O ₁₁

До високодисперсного порошку Al₂O₃ додавали 10% порошкового продукту (лігатури), отриманого при взаємодії карбідів з оксидами металів. Процес спікання зразків, спресованих в сталій пресформі, проводили в індукційній печі при температурі 1800°C і 1850°C в середовищі аргону.

Таблиця 3

Параметри спечених зразків системи Al_2O_3 – порошкові продукти (лігатура), які утворені при взаємодії карбідів кремнію, хрому та титану з оксидами металів

№	Склад вихідних сумішей	Температура спікання, °С; час, хв.	Властивості	
			Густина ρ , г/см ³	Мікротвердість HV _{0,2} , ГПа
1	90 Al_2O_3 – 10(30SiC 53WC 2W ₂ C 15W ₅ Si ₃)	1800, 30	3,36	4,8
		1850, 30	3,78	19,1
2	90 Al_2O_3 - 10 (90TiO 10SiO ₂ (крисст))	1800, 30	3,08	5,7
		1850, 30	3,80	15,9
3	90 Al_2O_3 -10 [(67(Ti,Cr ₂)O ₃ 15Cr ₇ C ₃ 18CrTi ₂ O ₅)]	1800, 30	3,70	7,2
		1850, 30	3,84	17,6
4	90 Al_2O_3 -10 [15(Cr,W) ₂₃ C ₆ 57Cr ₂ O ₃ 28W]	1800, 30	3,45	10,2
		1850, 30	3,84	17,6
5	90 Al_2O_3 - 10 (72Cr ₂ O ₃ 24Cr ₇ C ₃ 4Fe ₃ O ₄)	1800, 30	3,31	8,5
		1850, 30	3,65	19,4
6	90 Al_2O_3 - 10 (35Ti ₃ O ₅ 4TiO 27Cr ₇ C ₃ 13[(Ti,Cr) ₂ O ₃ 20CrTi ₂ O ₅])	1800, 30	3,40	7,5
		1850, 30	3,65	19,4
7	90 Al_2O_3 - 10 [(24W ₂ C 13TiO ₂ rutil 21W 6Ti(C,O) 36Ti ₃ O ₅)]	1800, 30	3,59	9,3
		1850, 30	3,85	19,6
8	90 Al_2O_3 - 10 (21Fe 33TiO rutil 46Ti ₆ O ₁₁)	1800, 30	3,64	9,5
		1850, 30	3,86	18,2

Встановлено, що густина та мікротвердість отриманих зразків залежать від співвідношення карбідних і оксидних фаз в складі лігатури. Це підтверджується результатами електронномікроскопічних досліджень мікроструктури злому зразка.

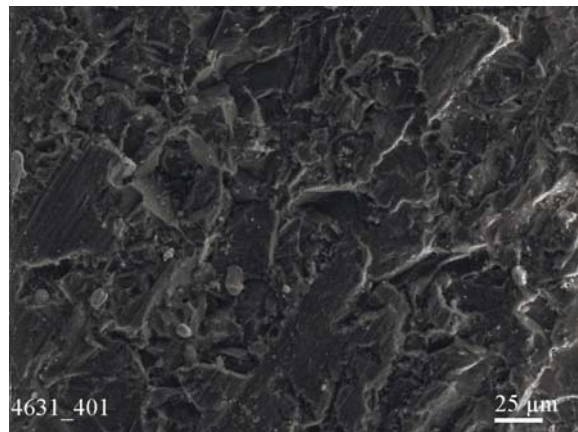


Рис. 1. Фрагменти мікроструктури злому кераміки Al_2O_3 - 10% лігатури, утвореної в системі 40(SiC-C) - 60WO₃ та спеченої при температурі 1850°C

Вивчення мікроструктури злому показало, що в процесі спікання формується крупнозерниста однорідна структура. Ріст зерен відбувається за рахунок рекристалізації матричних зерен з частковим розчиненням компонентів лігатури. Як видно з рисунку, в об'ємі зразку переважають зерна подовженої форми та високодисперсні частинки по границях.

Дослідженням фрагментів мікроструктури злому кераміки, утвореної з додаванням порошкового продукту, утвореного в системі $40\text{Cr}_7\text{C}_3 - 60\text{WO}_3$ (рис.2), встановлена її суттєва відмінність. Завдяки присутності значної кількості оксидної фази Cr_2O_3 в складі лігатури, при температурі 1850°C відбувається їх розчинення в матричних зернах Al_2O_3 . При цьому відбувається процес рекристалізації і значний ріст зерен. Зерна мають форму багатогранників з розмірами $60 - 70$ мкм з чітко вираженими границями. При високій ступені однорідності мікроструктури спостерігається незначна присутність дисперсних частинок як в тілі зерен, так і по їх границях. Мікроструктури злому даного зразку близька до мікроструктури злому промислового електрокорунду.

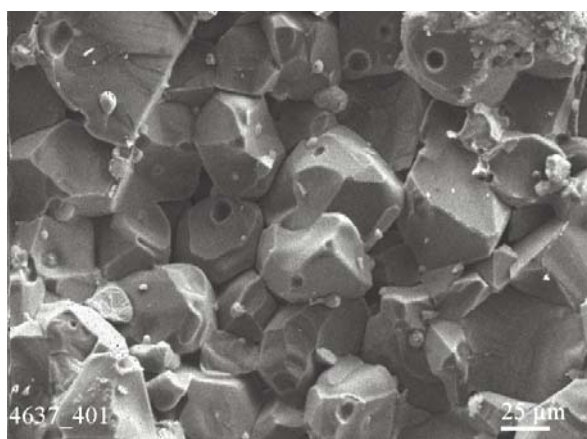


Рис. 2. Фрагменти мікроструктури злому кераміки $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\%$ лігатури, утвореної в системі $40\text{Cr}_7\text{C}_3 - 60\text{WO}_3$ та спеченої при температурі 1850°C

Аналіз мікроструктури злому кераміки на основі оксиду алюмінію з додаванням лігатури, утвореної в системі $40\text{TiC} - 60\text{Cr}_2\text{O}_3$, в складі якої переважають оксидні фази (рис. 3) показав, що значна кількість оксидних сполук титану не сприяють формуванню однорідної структури рекристалізованих зерен. Спостерігається висока розбіжність зерен за розмірами від 25 до 150 мкм.

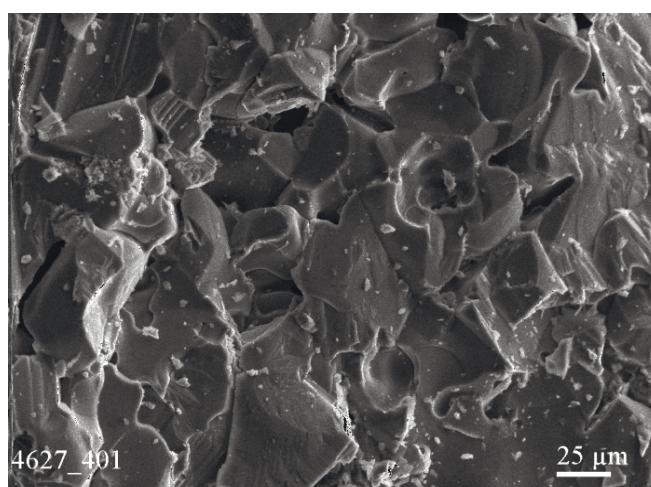


Рис. 3. Фрагменти мікроструктури кераміки $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\%$ лігатури, утвореної в системі $40\text{TiC} - 60\text{Cr}_2\text{O}_3$ та спеченої при температурі 1850°C

Для визначення показника статичної міцності зерен зразки кераміки всіх складів подрібнювали на пресі з подальшим відсівом частинок з розмірами від 100 до 125 мкм. Для визначення показника міцності використовували порошки зернистістю 125/100. Згідно з ДСТУ 3292–95, за руйнівне навантаження приймається досягнуте максимальне зусилля стиску безпосередньо в момент руйнування одиничного зерна.

Були розраховані довірчі інтервали та параметри розподілу для порошоків. Для опису міцності матеріалу використовували функцію розподілу Вейбулла.

Результати вимірювань представлені в таблиці 4, показали, що міцність зерен майже всіх досліджуваних керамічних зразків перевищує міцність промислового електрокорунду. Кращі значення міцності мають частинки подрібненої кераміки, що була спечена з додаванням лігатури, до складу якої входять фази тугоплавких карбідів (зразок 1) та прості оксидні сполуки (зразок 2).

Таблиця 4

Показник міцності зерен, довірчі інтервали та параметри розподілу вільно- спечених матеріалів системи Al_2O_3 + лігатура

№п/п	Вихідний склад композитів, мас. %	Показник міцності, P_{cp} , Н	Інтервал $(\bar{P}, \bar{\bar{P}})$	ΔP^+ , Н ΔP^- , Н
1	2	3	4	5
1	90 Al_2O_3 – 10 (30SiC 53WC 2W ₂ C 15W ₅ Si ₃)	4,6	(3,22; 4,15)	+ 0,37 – 0,56
2	90 Al_2O_3 – 10 (90TiO 10SiO ₂ (крист))	4,1	(3,18; 4,26)	+ 0,43 – 0,65
3	90 Al_2O_3 -10[(67(Ti,Cr ₂)O ₃ 15Cr ₇ C ₃ 18CrTi ₂ O ₅)]	3,9	(3,83; 3,97)	-0,1 +0,07
4	90 Al_2O_3 -10 [15(Cr,W) ₂₃ C ₆ 57Cr ₂ O ₃ 28W]	3,6	(2,89; 3,86)	+ 0,39 – 0,59
5	90 Al_2O_3 - 10 (72Cr ₂ O ₃ 24Cr ₇ C ₃ 4Fe ₃ O ₄)	3,8	(2,97; 3,78)	+0,32 -0,49
6	90 Al_2O_3 - 10 (35Ti ₃ O ₅ 4TiO 27Cr ₇ C ₃ 13[(Ti,Cr) ₂ O ₃ 20CrTi ₂ O ₅])	3,2	(3,67; 3,32)	+0,25 -0,39
7	90 Al_2O_3 - 10[(24W ₂ C 13TiO ₂ rutil 21W 6Ti(C,O) 36Ti ₃ O ₅)]	3,6	(2,79; 3,56)	+0,30 -0,47
8	90 Al_2O_3 - 10 (21Fe 33TiO rutil 46Ti ₆ O ₁₁)	3,9	(3,33; 4,31)	+0,39 -0,60
9	Електрокорунд	3,5	(2,89; 3,93)	+ 0,42 – 0,63

ВИСНОВКИ

1. Фазовий склад розроблених лігатур, які додавали до порошку Al_2O_3 в процесі вільного спікання при температурі 1850°C суттєво впливає на формування полікристалічного, крупнозернистого структурного стану, який забезпечує високі значення густини та мікротвердості спечених зразків.
2. Вільне спікання оксиду алюмінію з додаванням синтезованого композиційного порошкового продукту (лігатури) призводить до утворення кераміки з високим рівнем міцності зерен, що перевищує міцність монокристалічного стану електрокорунду

Установлены параметры спекания и физико-механические характеристики керамики на основе Al_2O_3 при добавлении многофазных порошковых продуктов взаимодействия карбидов с оксидами железа, хрома, титана и вольфрама (лигатуры). Исследовано микроструктуру спеченных образцов. Установлено влияние разработанных лигатур на прочность зерен керамики на основе оксида алюминия.

Ключевые слова: оксид алюминия, карбиды, фазовый состав, лигатура, микроструктура, твердость, прочность зерен

The parameters of the sintering and physico-mechanical characteristics of ceramics based on Al_2O_3 powder adding multiphase reaction products of carbides with iron oxides, chromium, titanium and tungsten (ligatures). The microstructure of the sintered samples. The influence of the developed master alloys for strength ceramic grains based on aluminum oxide.

Keywords: alumina, carbides, phase composition, ligatures, microstructure, hardness, grain strength

1. Mok Ko Young. Development of Al_2O_3 – SiC composite tool for machining application / Young Mok Ko, Won Tae Kwon, Young-Wook Kim // Ceramics International. –2004.– Vol. 30, # 8. – P. 2081-2086.
2. Borsa C. E.. Processing and properties of Al_2O_3/SiC nanocomposites/ C. E. Borsa, S. Jiao, R. I. Todd and R. J. Brook // Journal of Microscopy. –1995. —Vol. 177, # 3. – P. 305–312.
3. Meyers M. A. Combustion synthesis/densification of an $Al_2O_3-TiB_2$ composite. / M.A. Meyers, E.A. Olevsky // Materials Science and Engineering. 2001. –Vol. 11. #1.– P 83–99.
4. Kim Hae-Won. Densification and Mechanical/ Properties of B_4C with Al_2O_3 as a Sintering Aid/ Hae-Won Kim, Young-Hag Koh, Hyoun-Ee Kim // Journal of the American Ceramic Society. –2000. –Vol. 83, # 11. – P.–2863–2865.
5. *Современные композиционные материалы*: Пер. с англ. / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. М.: Мир. –1970. - 672 с.
6. Lin Hao Tung. $Al_2O_3-Cr_2O_3/ Cr_3C_2$ Nanocomposit Hao Tung Lin et al //Engineering Materials. –2007. –Vol. 351. P.–93-97.
7. Исследование кристаллизации горячепрессованной инструментальной керамики/ А. Максимов, Т. Г. Тихонова, А. И. Кулик и др. // Исследование и разработка твердых сплавов.- М.: Металлургия, 1988.- С. 138-140.
8. Гадзыра Н. Ф. Механизм образования твердого раствора углерода в карбиде кремния / Н. Ф. Гадзыра, Г. Г. Гнесин, А. А. Михайлик // Порошковая металлургия. – 2001. – № 9/10. – С. 15–18.