

**М. М. Прокопів\*, О. В. Харченко\*\***

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

\*keramtex@ukr.net

\*\*injenner214@bigmir.net

## **Структура і властивості інструментального матеріалу з екзотермічної суміші мікропорошків $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – $\text{AlN}$ , одержаного гарячим пресуванням**

*Приведено результати дослідження структури матеріалів з максимальними значення твердості і тріщиностійкості, одержаних гарячим пресуванням сумішей з мікропорошків  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , і 15, 25, 35 % (за масою)  $\text{AlN}$ . Показано, що незалежно від складу вихідної суміші їхня структура є гетерофазною дисперснозміцненого типу. Вона включає нові фази – матричну з твердого розчину перемінного складу типу  $(\text{Cr}_{1-x}\text{--Al}_x)_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 0,9$ ) і дисперсних включень на основі  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Вміст і розміри останніх збільшується зі збільшенням вмісту нітриду алюмінію у вихідній суміші. Співвідношення  $\text{Al}$  і  $\text{Cr}$  в твердому розчині залежить від складу вихідної суміші. В дисперсних включеннях на основі  $\text{Cr}_2\text{N}$  присутній алюміній, вміст якого збільшується від 1,8 до 4 % (за масою) зі збільшенням від 15 до 35 % (за масою) нітриду алюмінію у вихідній суміші. При цьому твердість і тріщиностійкість матеріалу зменшуються відповідно на 2,4 ГПа і 1,1 МПа·м<sup>1/2</sup>. Показано, що різальні пластини, виготовлені з суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – $15\text{AlN}$ , за критерієм ціна–якість є конкурентними до найбільш поширених на сьогодні пластин із традиційної кераміки  $\text{CC650}$  в умовах чистового точіння вуглецевої сталі марки  $\text{ШХ15}$  ( $\text{HRC } 62$ ).*

**Ключові слова:** суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ , мікропорошки, гаряче пресування, нітрид хрому, твердий розчин.

### **ВСТУП**

Інтенсивне впровадження нових високозностійких конструкційних матеріалів в машинобудівну галузь, а також процес їх високопродуктивної механічної обробки потребують відповідного суттєвого підвищення різальних властивостей кераміки. Відомо, що функціональні властивості сучасних видів різальної кераміки забезпечується в першу чергу фізико-хімічними і механічними властивостями тугоплавких сполук, які входять до її складу. В [1, 2] показано, що оксид алюмінію за коефіцієнтом відносної стійкості займає найвищу позицію серед тугоплавких сполук, а тому є основою трьох із чотирьох сучасних товарних видів різальної кераміки [3, 4]. Обмеженість видів мікропорошків тугоплавких сполук, а також технологій одержання на їх основі інструментальних матеріалів, унеможливають вирішення проблем підвищення їх ефективності.

Недавні сподівання на застосування нанотехнології порошкових матеріалів не знайшов широкої практичної реалізації в розробці нових наноконпози-

тів [5–7], які за критерієм ціна–якість були б конкурентними традиційним видам різальної кераміки.

Одним із перспективних напрямків є одержання композиційних матеріалів в процесі гарячого пресування (ГП) термореакційних сумішей [8–13].

Вдалою практичною реалізацією даної технології є розробка матеріалу ГП суміші мікропорошку  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і 15 % нанопорошку  $\text{AlN}^*$  [13]. Формування високощільної, дрібнодисперсної структури даного матеріалу під дією термобаричного впливу процесу ГП супроводжується хімічною взаємодією її компонентів з утворенням нових функціональних фаз – матричної з твердого розчину  $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$  перемінного складу і дисперсної фази  $\text{Cr}_2\text{N}$ , в якій присутній Al до 1,8 % [14]. До того ж площини [110], [112] дисперсної фази на основі  $\text{Cr}_2\text{N}$  відповідно паралельні площинам [110] і [116] матричній фазі твердого розчину  $(\text{Cr}_x\text{N}_x\text{–Al}_x)_2\text{O}_3$  [15].

Як виявилось, така структура забезпечує новоутвореному матеріалу висококонкурентні експлуатаційні властивості при чистовій обробці загартованої сталі марки ШХ15 (HRC60) [13].

Важливим також є те, що компоненти вихідної суміші, як і продукти її реакції, при нагріванні до 1500 °С знаходяться в активному стані, це додатково, крім термобаричної дії при ГП, активує процес формування високощільної структури матеріалу і, як наслідок зменшується його енергоємність [14].

Недоліком даного процесу є низька технологічність і висока вартість. Це, а також неоднорідність структури і пов’язана з нею нестабільність властивостей, є наслідком використання в якості компоненту вихідної суміші високоагломерованого дорогого нанопорошку AlN [14]. Тому одержаний матеріал не знайшов практичного використання для промислового виробництва різальних пластин.

Очевидно, що для підвищення конкурентності даного матеріалу необхідно перш за все в якості компоненту вихідної суміші використовувати більш дешевий і більш технологічний мікропорошок AlN.

Метою роботи було одержання гарячим пресуванням конкурентного інструментального матеріалу з дешевих і доступних на ринку технологічних мікропорошків  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і AlN.

Задачі дослідження:

– одержання щільного матеріалу з порошкових сумішей  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  з 15, 25 і 35 % AlN з максимальним рівнем твердості і тріщиностійкості, дослідження їх мікроструктури і властивостей.

– визначення конкурентності за критерієм якість–ціна різальних пластин із одержаного матеріалу при чистовому точінні загартованої вуглецевої сталі.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Для дослідження використовували порошок оксиду хрому марки “ч” ГОСТ 2912–79 виробництва Первоуральського заводу “Хромпик” (Росія). Готували суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  з 15, 25 і 35 % AlN в кульових млинах за стандартною методикою. Процес гарячого пресування здійснювали на повітрі в графітовій прес-формі в установці з індукційним нагріванням струмом з частотою 2,4 кГц.

Параметри процесу ГП у даному дослідженні були аналогічними ГП суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{–AlN}_{\text{нано}}$  в [14].

Мікроструктуру поверхні шліфів зразків і фрактограми досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу (РЕМ). Для порівняння при-

\*Тут і далі склад матеріалів наведено у % (за масою).

ведено дослідження структури матеріалу, одержаного з суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-AlN}_{\text{нано}}$  [14] і матеріалу пластин СС650 фірми “Сандвік Коромант” (Швеція). Твердість (150 Н) і мікротвердість (2 Н) визначали за стандартними методиками, коефіцієнт тріщиностійкості  $K_{Ic}$  – по методу Палмквісту.

Різальні пластини з матеріалу з максимальними механічними властивостями для дослідження експлуатаційних характеристик виготовляли алмазним шліфуванням. Експлуатаційні характеристики досліджували при точінні сталі ШХ15 (HRC60–62). Параметри процесу точіння наступні: швидкість різання  $v = 120$  м/хв; глибина різання  $t = 0,25$  мм; подача  $s = 0,11$  мм/об. Для порівняння аналогічні дослідження було проведено також на пластинах із матеріалу  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}_{\text{нано}}$  [14] і матеріалу марки СС650 фірми “Сандвік Коромант”.

В якості критерію зношування пластини було взято розмір  $h_3$  стрічки зносу по задній поверхні. Топографію зношених поверхонь робочої крайки пластин досліджували на оптичному мікроскопі “Ломо” (Росія). Шорсткість поверхні деталі після обробки вимірювали приладом “Профилограф-профилометр 205” (завод “Калибр”, Росія).

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

В результаті комплексного дослідження процесу ГП при  $T = 1500$  °С сумішей  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  з 15, 25 і 35 % AlN було визначено умови, при яких одержували щільні матеріали з максимальними властивостями.

В табл. 1 наведено максимальні значення твердості і тріщиностійкості щільних матеріалів, одержаних у процесі ГП сумішей з різним співвідношенням компонентів.

**Таблиця 1. Значення твердості і тріщиностійкості матеріалів, одержаних із сумішей  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  з 15, 25 і 35 % AlN**

Матеріал	$HV$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$	18,8±0,2	4,8±0,21
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-25AlN}$	17,6±0,2	3,9±0,21
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-35AlN}$	16,4±0,22	3,2±0,25
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}_{\text{нано}}$	18,7±0,2	6,1±0,34
СС650 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ )	20,1±0,15	4,7±0,20

Примітка. Для порівняння приведено аналогічні характеристики матеріалу  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}_{\text{нано}}$  [4] і СС65.

Твердість  $HV$  і тріщиностійкість  $K_{Ic}$  матеріалу із суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$  дорівнювала відповідно 18,7 ГПа і 4,7 МПа·м<sup>1/2</sup> (див. табл. 1). Значення твердості матеріалу із суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$  таке, як із суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}_{\text{нано}}$ , а його тріщиностійкість на 1,3 МПа·м<sup>1/2</sup> менша, але мало відрізняється від тріщиностійкості кераміки СС650. Збільшення до 25 і 35 % вмісту AlN у вихідній суміші приводить до відповідного зменшення цих характеристик ГП матеріалу.

Таким чином, за твердістю і тріщиностійкістю тільки матеріал, одержаний із суміші мікропорошків  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$  відповідає вимогам інструментального керамічного матеріалу для високопродуктивної чистової лезової обробки важкооброблюваних матеріалів.

На рис. 1 представлено зображення мікроструктури зразків СС650 (а), із сумішей  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}_{\text{нано}}$  [14] (б),  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$  (в) і  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-35AlN}$  (г) з максимальними значеннями твердості і тріщиностійкості.

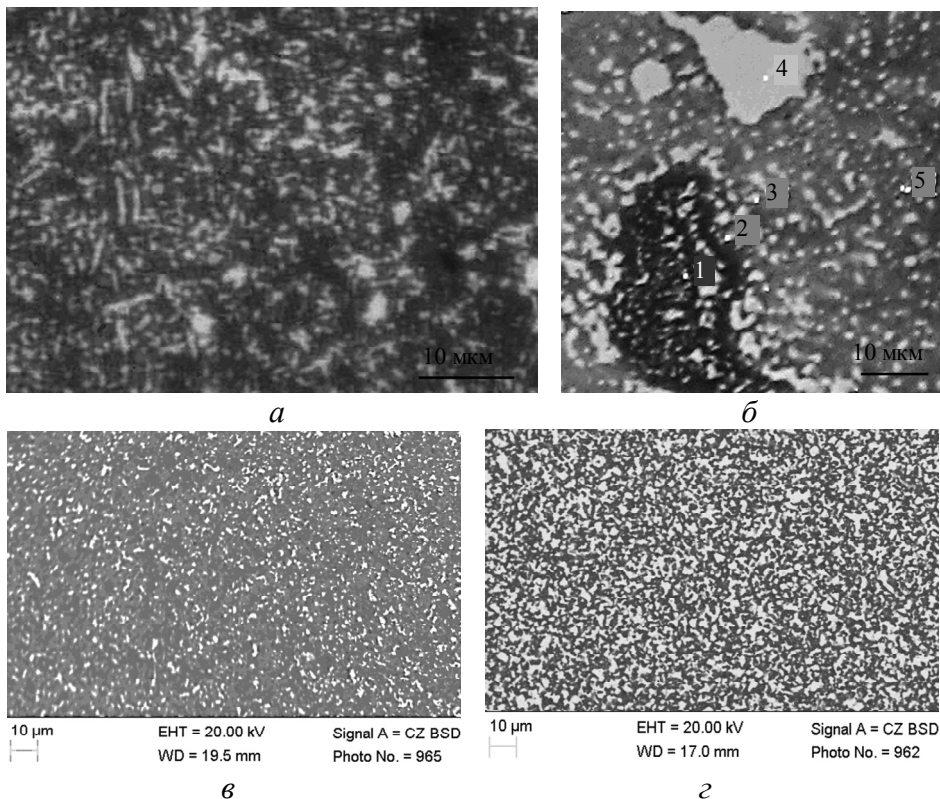


Рис. 1. Мікроструктура зразків CC650 (а),  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}_{\text{нано}}$  (б),  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$  (в),  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-35AlN}$  (г), оптичний мікроскоп (а), ПЕМ (б-г).

Як видно на рис. 1, а, структура кераміки CC650 є дисперснозміцненого типу, в якій матричною фазою є оксид алюмінію, а дисперсними включеннями – карбід титану [3]. Останні є полідисперсними з розмірами в інтервалі 0,5–3,0 мкм, а одиничні їх включення мають максимальний розмір до 5 мкм. Розподіл їх стохастичний, нерівномірний, що характерно для гетерофазних структур сучасних керамічних матеріалів, які одержують за традиційною технологією з використанням операції механічного змішування сумішей вихідних компонентів [1, 2].

Структура матеріалу  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}_{\text{нано}}$  (див. рис. 1, б) також є дисперснозміцненого типу. Матричною фазою в ній є новоутворений в процесі реакції твердий розчин змінного складу  $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 0,5$ ), а дисперсними включеннями – фаза на основі  $\text{Cr}_2\text{N}$  з домішками Al. Її особливістю є присутність окремих макроструктурних утворень різної форми з розмірами до 30 мкм (див. рис. 1, б). В цих включеннях матрична фаза є темнішою, ніж матрична фаза основної структури. Дисперсні включення на основі нітриду хрому в даному макровключенні мають розміри, які в 2 рази менші за розміри таких же включень основної структури. На межі даного утворення і основної структури дисперсні включення мають переважно витягнуту форму і більший (2–10 мкм) розмір. Важливо також відзначити, що при навантаження 0,5 Н всього матеріалу мікротвердість  $HV$  в середині цих макроутворень була більша за мікротвердість матеріалу за його межею. Таким чином, при ГП суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-5AlN}_{\text{нано}}$  формується структура типу “композит в композиті”. Недоліком даної структури є присутність в ній окремих одиничних включень

на основі нітриду хрому розміром до 10 мкм (див. рис. 1, б, точка 4), що є причиною нестабільності її характеристик.

Структура матеріалів, які одержали із сумішей  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}15\text{AlN}$  (див. рис. 1, в) і  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}35\text{AlN}$  (див. рис. 1, г) є також дисперснозміщеного типу – присутня матрична фаза (темне поле) і стохастично розподілені в ній дисперсні включення (світлі поля). Дисперсні включення в структурі матеріалу із суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}15\text{AlN}$  займають 14–15 % її площі, мають глобулярну форму і розміри в інтервалі 0,3–2,0 мкм, що дорівнює розміру порошоків у вихідній структурі. Окремі одиничні частинки мають видовжену форму і розмір до 5 мкм в результаті об'єднання декількох окремих частинок глобулярної форми.

Важливо відмітити про відсутність в ній макровключень композитного типу і крупної дисперсної фази, на відміну від структури  $15\text{AlN}_{\text{нано}}$  (див. рис.1, б).

В структурі матеріалу із суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}35\text{AlN}$  вміст дисперсних включень збільшився до 43–45 %, а їх розміри (1,0–10 мкм) в 5 разів перевищили розміри аналогічних включень в структурі матеріалу із суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}15\text{AlN}$ . До того ж їх форма стала більш розгалуженою.

Хімічний склад матричної фази (точки 4–6) і дисперсних включень (точки 1–3) приведено в табл. 2.

**Таблиця 2. Результати хімічного аналізу матеріалів  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}15\text{AlN}$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}35\text{AlN}$ ,**

Вихідна суміш	Хімічний склад	
	матрична структура (темне поле)	дисперсні включення (світле поле)
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}15\text{AlN}$	$(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ , $0 < x < 0,4$ %, домішки вуглецю – до 0,3 %	$\text{Cr}_2\text{N}$ , домішки Al (21,8 %), і C (до 0,3 %), O (до 0,35 %)
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}35\text{AlN}$	$(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ , $0,5 \% < x < 1,0$ %, домішки N (0,5–2,1 %), C (до 0,3 %)	$\text{Cr}_2\text{N}$ , домішки Al (4 %) і C (до 0,3 %)

В результаті досліджень встановлено, що матричною фазою в їх структурі є новоутворений в процесі реакції твердий розчин змінного складу  $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 1,0$ ). При цьому для  $15\text{AlN}_{\text{мікро}}$  ( $0 < x < 0,5$ ), а для  $35\text{AlN}_{\text{мікро}}$  ( $0,5 < x < 1,0$ ).

В твердому розчині  $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$  матеріалу із суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}35\text{AlN}$  виявлено також від 0,3 до 2,1 % N.

За співвідношенням вмісту Cr і N, незалежно від складу сумішей, дисперсними включеннями є  $\text{Cr}_2\text{N}$ , в якому присутній Al. При цьому вміст його в дисперсних включеннях в структурі матеріалу  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}15\text{AlN}$  не перевищує 1,8 %, а в структурі тих же включень в матеріалі  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}35\text{AlN}$  збільшився до 4 %. Вміст вуглецю (0,3 %) є на рівні похибки виявлено як в матричній фазі, так і в дисперсних включеннях обох зразків. В окремих включеннях  $\text{Cr}_2\text{N}$  виявлено також до 1,5 % кисню.

Таким чином, на склад твердого розчину  $(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$  і фази на основі  $\text{Cr}_2\text{N}$  впливає вміст нітриду алюмінію у вихідній суміші.

На рис. 2, а приведено електронне зображення фрактограми зразка з 15 % AlN. Зміна освітленості на даному зображенні вказує на різні висоти частин структури. Дзеркальне контрастне її зображення представлено на

рис. 2, б, на рис. 2, в показано збільшений фрагмент структури, який обведено квадратним контуром на рис. 2, а.

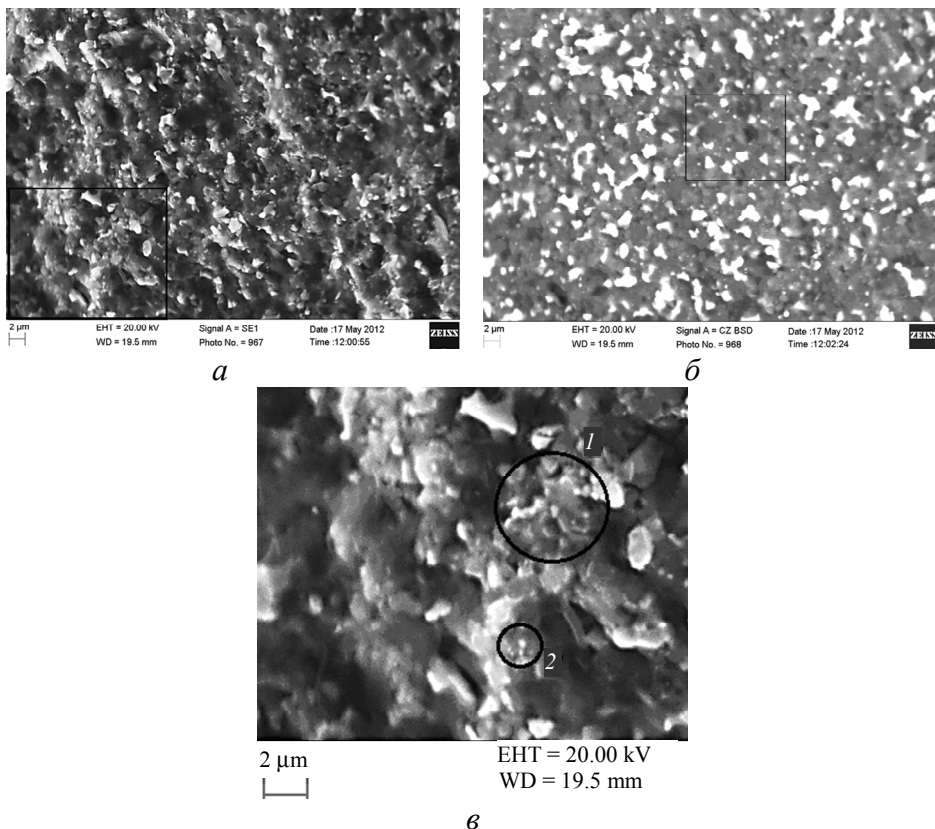


Рис. 2. Електронне (а, б) і контрастне (в) зображення фрактограми мікроструктури матеріалу із суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ –15AlN. PEM.

Електронне зображення поверхні фрактограм вказує на її розвинутий хвилястий характер. При цьому є місця (див. рис. 2, б) у вигляді ямок і виступів з гладкими поверхнями (контур 1) і місця (контур 2), на яких присутні дрібні (розміром 0,1–2 мкм) з різною густиною розподілу виступи. Мінімальний розмір в указаному інтервалі, згідно [16], класифікує ці частинки як нанометричні.

Зі співставлення електронного (див. рис. 2, а) і дзеркального йому контрастного зображення структури (див. рис. 2, б) видно, що хвилясту поверхню мають як матрична фаза, так і включення. Це свідчить про те, що в процесі формування даної структури відбулося внутрішньозеренне і міжзеренне легування на нано- і мікрорівні. Візуально розвиток руйнування даного матеріалу відбувся переважно за інтеркристалітним механізмом.

Відомо [12], що хвилявий вид поверхні руйнування виникає, коли траєкторія тріщини порушуються вбудованими в матричну фазу дисперсними включеннями. Чим більший хвилявий шлях тріщини, тим більша тріщиностійкість матеріалу. Приведене зображення поверхні руйнування вказує на складну будову новоутвореної в процесі реакції структури матеріалу із  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ –15AlN.

Особливо важливо звернути увагу на результати дослідження поверхневого шару зразка  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$  товщиною 200 мкм.

Як видно на рис. 3, мікротвердість поверхневого шару на глибині до 60 мкм складає 19,5 ГПа, а в інтервалі 60–140 мкм знижується до 18,7 ГПа і в подальшому не змінюється. Вміст вуглецю на поверхні зразка максимальний і складає 2,4 %. На глибині 20 мкм вміст вуглецю зменшився до 1,82 %, і залишився незмінним до глибини 100 мкм, а від 100 до 200 мкм вміст вуглецю зменшився до рівня похибки (0,2–0,3 %) вимірювання і в подальшому залишався постійним.

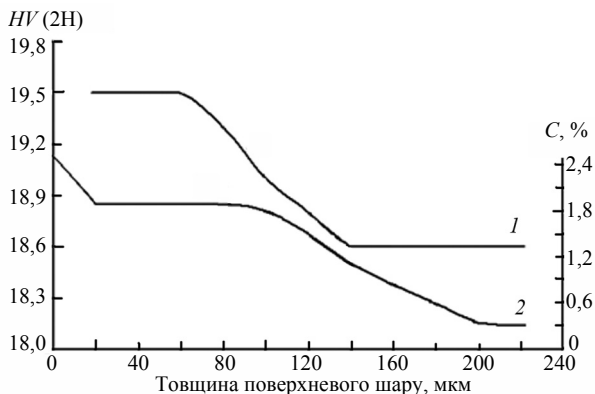


Рис. 3. Узагальнені криві розподілу значень мікротвердості HV (1) і вмісту (2) вуглецю в поверхневому шарі зразка  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$ .

При дослідженні процесу точіння загартованої сталі ШХ15 встановлено, що поверхня деталі після обробки одержаними пластинами мала шорсткість  $Ra = 1,6$  мкм. При цьому для пластини СС650 шорсткість була на рівні мінімального (1,35 мкм), а для пластин  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$  на рівні максимального (2,48 мкм) значення  $Ra$ .

Фотознімки поверхонь робочих кромek різальних пластин після різання приведено на рис. 4.

На рис. 4 видно, що зношування поверхонь робочих крайок досліджуваних пластин в процесі різання відбулося так само, як для традиційної кераміки в умовах чистового точіння. Знос  $h_3$  стрічки по задній поверхні, що дорівнював 0,21 мкм, для пластини СС650 (див. рис. 4, а) було досягнуто на 35-й хвилині процесу точіння. Поверхня зносу на її задній робочій частині крайки візуально є відносно гладкою.

Для пластини  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$  такого ж розміру  $h_3$  було досягнуто вже на 30-й хвилині. Поверхня її зносу (див. рис. 3, б), в порівнянні з поверхнею зносу пластини СС650, має ядро виражений “струмковий” рельєф.

Розміри і форма стрічки зносу на передніх поверхнях крайок пластин СС650 (див. рис. 4, в) і  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$  (див. рис. 4, г) є однаковими, що характерно для класичного процесу зношування в процесі чистового точіння загартованих вуглецевих сталей. Це свідчить також про їх однакову міжмолекулярну взаємодію з оброблюваним матеріалом. Відсутність зміни кольору поверхонь робочої крайки на межі з їх зношеними поверхнями вказує на відсутність високотемпературного окислення.

На рис. 5 приведено діаграми відносної стійкості й ціна різальних пластин із одержаного матеріалу  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15AlN}$  у порівнянні з пластинами СС650.

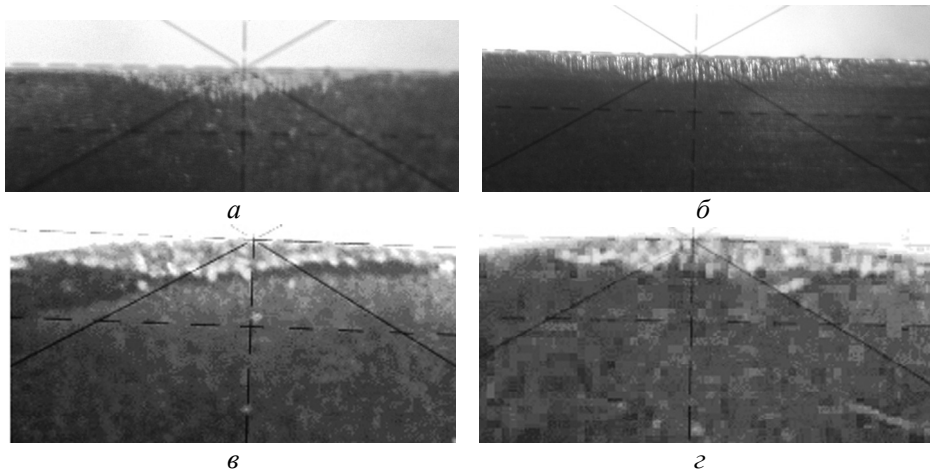


Рис. 4. Знос поверхні робочих кромки різальних пластин форми RNUM12004 при обробці сталі ХВГ (*HRC* 58): CC650 (*a, в*), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–15AlN (*б, г*), задня (*a, б*) і передня (*в, г*) поверхні; інструментальний мікроскоп.

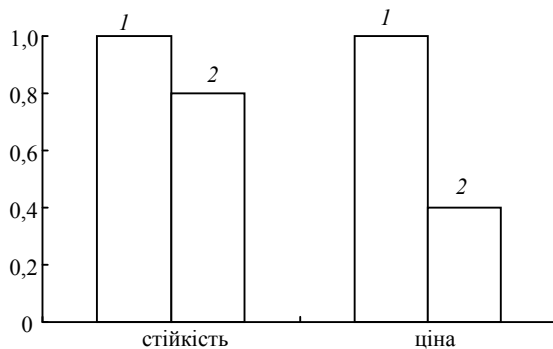


Рис. 5. Діаграми відносної стійкості і ціни різальних пластин CC650 (1), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–15AlN (2).

Як видно, стійкість пластини Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–15AlN на 18 % менша від стійкості пластини CC650. При цьому ціна пластини Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–15AlN в 2 рази менша за ціну пластини CC650.

Отримані результати свідчать про конкурентність за критерієм ціна–якість розробленого матеріалу Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–15AlN відомим маркам імпортованих пластин.

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

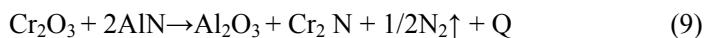
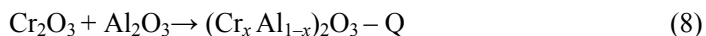
Мікрорентгеноспектральні дослідження хімічного складу гетерофазних дрібнозернистих композиційних матеріалів є складною задачею. Це пов'язано з можливим перекриттям рентгенівським пучком розміром до 2 мкм принаймні двох різних фаз.

Утворення твердих розчинів перемінного складу – матричної фази типу (Al<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і дисперсної фази на основі Cr<sub>2</sub>N, в якому присутні домішки до 2 % C і Al, при високотемпературній взаємодії Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і AlN узгоджується з результатами [13–15]. Вміст C в них обумовлено тим, що графітова прес-форма при 600 °C починає окислюватися до CO, який ймовірно проникає в пористу заготовку, абсорбуючись на поверхні порошоків і бере участь в хімічних реакціях. Наявність Al в нітриді хрому може бути наслідком того, що він, як і хром, є продуктами окисно-відновної реакції між Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та AlN. Крім того присутність його можна пояснити також взаємним розчиненням нітриду алюмінію і новоутвореного в процесі реакції нітриду хрому [17–19]. Співвід-



ношення кисню і алюмінію в окремих включеннях на основі нітриду хрому (див. табл. 1) можливо є наслідком перекриття рентгенівським променем також і матричної оксидної фази.

Враховуючи термохімічні властивості порошків  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{AlN}$ , середовище і умови нагрівання до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  (на повітрі в графітовій прес-формі) процесу ГП, їх перетворення може відповідати наступним хімічним реакціям:



Із аналізу ймовірних хімічних реакцій (1–9) між  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{AlN}$  в наведених умовах ГП видно, що на їх перебіг можуть впливати багато чинників. Необхідно також врахувати виділення вільного азоту при взаємодії компонентів по реакції (9), кількість якого буде збільшуватись при збільшенні вмісту  $\text{AlN}$  у вихідній суміші. Тому реальний хімічний склад новоутворених фаз одержаного матеріалу є значно складнішим.

Чіткі границі між дисперсними включеннями і основною фазою вказують на те, що між ними в процесі ГП відсутня хімічна взаємодія. Тому вони повинні обмежувати дифузію довгого порядку між гомологічними зернами матриці. Зважаючи на невеликий (до 15 %) вміст дисперсних частинок, домінуючий вплив такого механізму на дифузійні процеси між зернами матричної фази є малоімовірними.

Відомо, що  $\text{Cr}_2\text{N}$  за комплексом властивостей не входить до групи сполук інструментального призначення. Також  $\text{Cr}_2\text{N}$ , у порівнянні з  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{C}_3$ , малоефективний як зв'язка при створенні під високим тиском інструментальних композитів на основі кубічного нітриду бору [20]. Висока тріщиностійкість одержаного авторами матеріалу з  $15\text{AlN}$  пояснюється за теорією Мізеса утворенням матричної фази твердого розчину перемінного складу  $(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$  і твердого розчину на основі  $\text{Cr}_2\text{N}$ , а також їх взаємним самолегванням новоутворених фаз на атомному, нано- і мікрорівнях.

Високі різальні властивості матеріалу із суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – $15\text{AlN}$  пояснюється також присутністю в його структурі матричної фази твердого розчину на основі найбільш інертних до сплавів на основі заліза оксидів алюмінію і хрому. Різниця в топографії зношених задніх поверхонь пластин в процесі різання узгоджується з твердістю і механічною міцністю матеріалів. Так, відносно гладка поверхня зносу різальних пластин  $\text{CC650}$  (див. рис. 3, а) свідчить про достатню твердість матеріалу для даних умов точіння. Натомість “струмковий” рельєф зношеної поверхні пластини із суміші  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – $15\text{AlN}$  (див. рис. 3, б) пов'язано з недостатньою його тріщиностійкістю. Можливо причиною є також значно менша ( $\text{HV}13$ ) твердість  $\text{C}_2\text{N}$  [14] в порівнянні з високотвердими ( $\text{HV}32$ – $36$ ) включеннями карбиду титану в структурі матеріалу пластини

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC. Це узгоджується з твердженням [21], що інтенсивність зношування поверхні інструменту в процесі лезової обробки корелює зі співвідношенням міцності адгезійних зв'язків на зріз і мікротвердості матеріалу.

Однотипність поверхонь зносу на передній поверхні досліджуваних пластин є свідченням однакової адгезійної активності їх матеріалів до сталі ШХ15 в даних умовах точіння. Важливо мати також на увазі те, що нітриди хрому при температурі 1100 °С в середовищі кисню окислюються з утворенням щільної плівки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з високою зносостійкістю й інертністю до більшості конструкційних матеріалів [22].

## ВИСНОВКИ

В процесі ГП суміші з мікропорошків Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і AlN разом з ущільненням матеріалу і формуванням його структури відбувається одночасно і хімічна взаємодія між її компонентами з утворення нових фаз – матричної з твердого розчину (Cr<sub>1-x</sub>–Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і дисперсних включень на основі Cr<sub>2</sub>N легованого Al.

Збільшення вмісту AlN у вихідній суміші впливає на хімічний склад новоутворених фаз, погіршує механічні і експлуатаційні властивості одержаного матеріалу.

За критерієм ціна–якість різальні пластини з розробленого матеріалу Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–15AlN можуть конкурувати з пластинами з кераміки “змішаного” типу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC фірми “Сандвік Коромант”, яка на сьогодні має найбільш широке практичне застосування при чистовій, напівчистовій лезовій обробці високотвердих сплавів на основі залізу.

M. M. Prokopiv, O. V. Harchenko  
Bakul Institute for Superhard Materials,  
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
Structure and properties of tool material from exothermic  
mixture of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–AlN micropowders during hot pressing

*The results of the study of the structure of materials with maximum values of hardness and fracture toughness obtained by hot pressing of mixtures of commercial Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro powders and 15, 25, 35 wt % AlN are presented. It is shown that, regardless of the composition of the initial mixture, their structure is a heterophase dispersion-strengthening type. It includes new phases – a matrix of a solid solution of variable composition of type (Cr<sub>1-x</sub>–Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 < x < 0.9) and dispersed inclusions based on Cr<sub>2</sub>N. The content and size of the latter increases with the content of aluminum nitride in the original mixture. The ratio of Al and Cr in the solid solution depends on the composition of the original mixture. In dispersed inclusions based on Cr<sub>2</sub>N aluminum is present, the content of which increases from 1.8 to 4 wt % with an increase from 15 to 35 wt % of the amount of aluminum nitride in the original mixture. The hardness and fracture toughness of the material are reduced by 2.4 GPa and 1.1 MPa·m<sup>1/2</sup>, respectively. It is shown that the cutting plates obtained from the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–15AlN mixture by the criterion price–quality are competitive to the most widespread today the plates of traditional CC650 ceramics in the conditions of fine grinding of carbon steel of the SHH15 (HRC 62) mark.*

**Keywords:** mixtures of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, micropowders, hot pressing, chromium nitride, solid solution.

1. Gruss W.W. Ceramic tools improve cutting performance. *Amer. Soc. Bull.* 1988. Vol. 67, no. 6. P. 993–996.
2. Whitney E. Ceramic cutting tools. *Powd. Met. Int.* 1974. Vol. 6, no. 2. P. 73–76.
3. Гнесин Г.Г., Осипова И.И., Ронталь Г.Д. и др. Керамические инструментальные материалы / под ред. Г. Г. Гнесина. Киев: Тэхника, 1991. 338 с.
4. Kumar A.S., Durai A.R., Sornakumar T. Wear behaviour of alumina based ceramic cutting tools on machining steels. *Tribol. Int.* 2006. Vol. 39, no. 3. P. 191–197.

5. Панов В.С. Малочкин О.В. Ультрадисперсный оксид циркония как основа металлообрабатывающего инструмента. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2003. Вып. 3. С. 245–246.
6. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 1–29.
7. Vovk R.V., Prokopiv N.M., Chishkala V.A, Kislytska M.V. Investigation of structure and properties of composite material  $Al_2O_3$  obtained by elektroconsolidation process. *Funct. Mater.* 2018. Vol. 25, no. 1. P. 43–47.
8. Прокопів Н.М., Бичевої В.Г., Кислий П.С. Взаємодія тугоплавких оксидів с алюмінідом нікеля. *Сверхтв. матеріали.* 1991. № 3. С. 10–14.
9. Прокопів М.М., Горбань А.Є. Шихта для виготовлення композиційного матеріалу. А. с. 28622 UA. С2. Опубл. 29.12.99.
10. Кислий П.С., Прокопів Н.М., Геворкян Э.С. Шихта для изготовления композиционного материала. А. с. 1759014 СССР. В35/12. Опубл. 01.05.92.
11. Xia Tiandong, Liu Tianzuo, Zhao Wenjun, Wang Tianmin. The form of phases in the TiC –  $Al_2O_3$  composites combustion synthesized from  $TiO_2$ –Al–C. *J. Gansu Univ. Tehnol.* 1997. No. 1. P. 16–20.
12. Прокопів Н.М., Дзелялов С.И. Металлографические и рентгеноструктурные исследование материалов, полученных при горячем прессовании смеси  $ZrO_{2(m)}$ –Al–C с различным содержанием углерода. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. Вып. 10. С. 494–497.
13. Вовк Р.В., Геворкян Е.С., Нерубацький В.П. та ін. Нові керамічні композиційні матеріали інструментального призначення: монографія. Харків: Харк. нац. ун-т ім. В.Н. Каразіна, 2017. 248 с.
14. Prokopiv N., Charchenko O., Gevorkyan E., Gutsalenko Yu. Exploring the process to obtain a composite based on  $Cr_2O_2$ –AlN using a method of hot pressing. *East-Eur. J. Enterprise Technol.* 2019. Vol. 99, no. 3/12. P. 17–21.
15. Boudebane S., Boudebane A., Lemboub S., Mechachti S., Benchiheb O., Boutefnouchet H. The influence of additions on the self propagating hightemperature synthetis of TiC– $Al_2O_3$  ceramics. *Annales de chimie.* 2002. Vol. 27, no. 2. P. 1–15.
15. Прокопів Н.М., Горбань А. Е. Структурообразование при горячем прессовании шихты  $Cr_2O_3$ –AlN. *Сверхтв. материалы.* 1999. № 4. С. 36–39.
16. Thostenson E.T., Li C., Chou T.-W. Nanocomposites in context. *Compos. Sci. Technol.* 2005. Vol. 65. P. 491–516.
17. Гугля А.Г. Структурно-фазовые и электрофизические характеристики  $Cr_{1-x}Al_xN$ – и  $Cr_{1-x}V_xN$ –покрытий. *Вопросы атомной науки и техники.* 2008. № 2. С. 155–158.
18. Morozow D., Narojczyk J., Rucki M., Lavrynenko S. Wear resistance of the cermet cutting tools after aluminum (Al+) and nitrogen (N+) ion implantation. *Adv. Mater. Sci.* 2018. Vol. 18. P. 92–99.
19. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
20. Беженар Н.П. Получение, структура и свойства поликристаллических и композиционных материалов на основе кубического нитрида бора. *Сверхтвердые материалы: Моногр.* в 6. т. Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов. Киев: ИСМ, ИПЦ “АЛКОН” НАНУ, 2003. С. 234–258.
21. Кабалдин Ю.Г. Структура, прочность и износостойкость композиционных материалов. Владивосток: Дальнаука, 1996. 183 с.
22. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. Киев: Наук. думка, 1981. 192 с.

Надійшла до редакції 22.07.19

Після доопрацювання 17.10.19

Прийнята до опублікування 18.10.19