

УДК 666.798.621.762.4

М. М. Прокопів^{1,*}, О. В. Харченко¹, І. В. Цап², І. Д. Гнилиця²

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

²Івано-Франківський національний технічний університет

нафти і газу, м. Івано-Франківськ, Україна

*keramtex@ukr.net

Кермет $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}22\text{Cr}$ інструментального призначення, одержаний методом електроспікання за тиску до 800 МПа

Показано, що структура кермету $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}22\%$ (за масою)Cr, одержаного із суміші оксиду хрому і хрому методом електроспікання за температури 1520 °C і за тиску 40–300 МПа, має матрицю з оксиду хрому, в якій присутні включення Cr глобулярної форми розмірами 0,5–20 мкм, аналогічними розміру частинок вихідній суміші. За тиску від 300 до 800 МПа в структурі з'являються включення видовженої форми, вміст яких збільшується зі збільшенням тиску під час електроспікання за рахунок зменшення глобулярних зерен. Максимальні значення твердості за Віккерсом і тріщиностійкості, визначеної методом Палквіста, одержаного кермету є відповідно 20,2 ГПа і 7,6 МПа·м^{1/2}, а стійкість в умовах лезової перервної сухої обробки сталі 9X12Ф (HRC 58–60) – на рівні стійкості кераміки на основі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ фірми “Sandvik Coromant” (Швеція).

Ключові слова: кермет, Cr_2O_3 , Cr, структура, тиск, властивості.

ВСТУП

Висока інертність, низька ціна і доступність на ринку оксиду алюмінію є основними критеріями використання його для створення широкої номенклатури керамічних інструментальних матеріалів [1]. Недостатня механічна міцність обмежує застосування його тільки на операціях чистової і наполовину чистової обробки загартованих (HRC 58–62) вуглецевих і легованих сталей.

Ідея вирішення даної проблеми через поєднання в одному матеріалі оксиду алюмінію (Al_2O_3) і оксиду хрому (Cr_2O_3) була реалізована в [2] за допомогою методу гарячого пресування за невисокого (40 МПа) тиску. Однак відсутність між ними рідкої фази під час спікання, як у випадку твердих сплавів [3, 4],

стала перешкодою одержання щільної структури з високою міцністю міжфазного зв'язку і матеріалу в цілому.

Відомо, що Cr_2O_3 має більшу твердість, ніж Al_2O_3 , і менший коефіцієнт тертя в парі зі сплавами на основі заліза [5]. Але його дисоціація за температури $1200\text{ }^\circ\text{C}$ з утворенням CrO_3 [6] є основною перешкодою для одержання безпористого кермету з високими показниками механічних властивостей [7, 8]. З іншого боку, Cr_2O_3 активніше, ніж Al_2O_3 , взаємодіє з хромом за високих температур. Тому, у разі подолання його дисоціації, можна спрогнозувати одержання перспективного інструментального матеріалу.

В [9] для вирішення даної проблеми використовували алюмотермічні суміші $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}$ [10], $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Ni}_3\text{Al}$ [11]. У разі гарячого пресування між їхніми компонентами відбуваються окисно-відновні реакції з утворенням нових функціональних фаз – основної зі складного оксиду типу $\text{Al}_2\text{Cr}_{2-x}\text{O}_y$, і дисперсних металевих частинок хрому або сполучень на його основі. Одночасно з цим відбувається їхня консолідація і формування структури кераміки в цілому. Тепло, що виділяється в процесі екзотермічних реакцій додатково активує процес ущільнення структури і зменшує енергоємність технології одержання виробів.

Тріщиностійкість таких керметів в 1,5 разів перевищує тріщиностійкість кермету, який одержували із суміші $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr}$ [2]. Натомість їхня твердість не перевищувала $14,2\text{ ГПа}$, що є недостатнім для важких умов різання.

Вирішити проблему дисоціації оксиду хрому, а також формування кермету $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr}$ з високими показниками властивостей можна за умови надшвидкого його ущільнення в процесі електроспікання під тиском [12]. Однак інформація про його застосування для одержання композита $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr}$ авторам невідома.

Метою роботи є дослідження структури і властивостей кермету $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr}$ одержаного електроспіканням за тиску в інтервалі $40\text{--}800\text{ МПа}$.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дослідження використовували порошок Cr_2O_3 марки “ч” ГОСТ 2912-7 і порошок хрому марки ПХМ-2.

Вміст порошку хрому у вихідній суміші становив 22 \%^1 , що відповідає вмісту дисперсних фаз в матричних композиційних матеріалах і більше його вмісту (20 \%) в евтектичному складі даної системи. Брикети із суміші діаметром 20 мм , висотою 10 мм зі щільністю 50 \% одержували холодним пресуванням за тиску 80 МПа . Температура процесу електроспікання зразків становила $1520\text{ }^\circ\text{C}$, що на $120\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ нижче за температуру плавлення евтектики $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr}$ [5].

Дослідження впливу тиску на формування структури і властивостей кермету $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}25\text{Cr}$ здійснювали на експериментальній установці за тиску в інтервалі $40\text{--}800\text{ МПа}$. Тиск 40 МПа відповідає тиску процесу електроспікання, а 800 МПа – робочому тиску в установках високого тиску. Нагрівання зразків здійснювали прямим пропусканням електричного струму через графітовий нагрівник з одночасним його вакуумуванням ($p = 70\text{ Па}$). Якість одержаного матеріалу оцінювали твердістю за Віккерсом $H_V(15)$, тріщиностійкістю K_{Ic} , $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ за Палмквістом і стійкістю під час сухого точіння сталі 9Х12Ф ($HRC\ 58\text{--}60$).

¹ Тут і далі вміст елементів і склад композиційних матеріалах приведено в $\%$ (за масою).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

На рис. 1 представлено характерні структури зразків, які одержали у разі електроспінання за тиску 300 і 800 МПа.

На рис. 1, *а* видно, що мікроструктура зразка, одержаного за тиску 300 МПа представляє собою класичну будову, характерну для металокерамічних матеріалів дисперсно-зміцненого типу. Матричною фазою (темне поле) в ній є оксид хрому, а дисперсні включення (світлі поля) близькі до глобулярної форми з розмірами в інтервалі 0,5–20 мкм. Такі форми і розміри мають зерна хрому у вихідній суміші $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}22\text{Cr}$, приготовленій за допомогою кульового млина. Водночас в структурі за тиску 300 МПа присутні вже окремі поодинокі включення видовженої форми (показано маркерами), вміст яких збільшується по мірі підвищенні тиску під час електроспінання до 800 МПа. Так, в структурі зразка, одержаного за тиску 800 МПа (див. рис. 1, *б*), до 85 % включень Cr мають видовжену форму довжиною 5–25 мкм і товщиною 2–5 мкм без закономірного взаємного зв'язку. Решта 15 % включень розміром 0,5–1,5 мкм залишилися глобулярної форми, тобто їхній розмір зменшився порівняно з розміром частинок Cr в структурі (див. рис. 1, *а*). За такої умови поодинокі включення залишилися глобулярної форми розміром до 7 мкм (показано маркерами), що є наслідком подрібнення поодиноких зерен розміром 20 мкм.

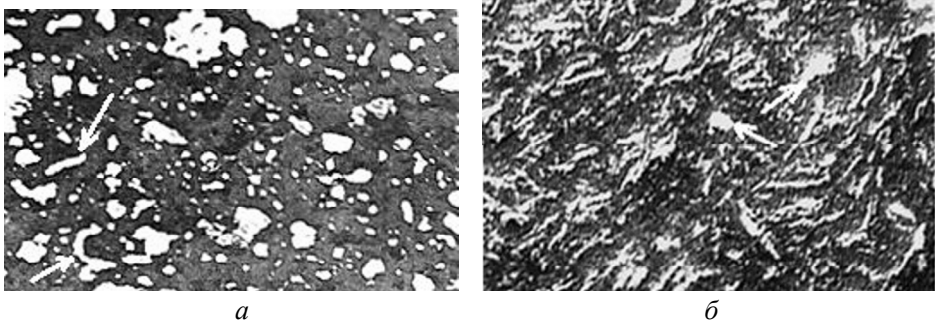


Рис. 1. Зображення мікроструктури зразків $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}22\text{Cr}$, одержаних під час електроспінання за тиску 300 (*а*) і 800 (*б*) МПа.

Отже, в структурі, одержаній за тиску в інтервалі 300–800 МПа, глобулярні частинки хрому розміром < 2 мкм залишаються без змін, а частинки хрому > 2 мкм мають видовжену форму без закономірного зв'язку їхніх розмірів. Водночас спостерігали прямий зв'язок довжини їхніх розмірів з розмірами частинок у вихідній суміші.

Як видно на рис. 2, підвищення тиску з 20 до 200 і 300 МПа приводить до збільшення твердості зразків відповідно до 14,4 до 18,6 і 19,7 ГПа. Максимальної (20,2 ГПа) твердості зразків досягали за тиску 400 МПа. Подальше збільшення тиску до 800 МПа не вплинуло на їхню твердість.

Підвищення тиску під час електроспінання до 400 МПа привело до збільшення з 4,1 до 5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ тріщиностійкості, а його максимальне (7,6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) значення одержано за тиску 800 МПа. Таке підвищення тріщиностійкості обумовлено в першу чергу формуванням частинок хрому видовженої голкоподібної форми (див. рис. 1, *б*), частковим його подрібненням, а також якісними змінами структури, характерними для фаз високого тиску.

Дослідженнями встановлено, що стійкість кермету $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}25\text{Cr}$ з максимальними показниками механічних властивостей під час чистої напівсухої перервної обробки сталі 9Х12Ф (HRC 58–60) за швидкості $v = 65$ м/хв, глиби-

ни $t = 0,5$ мм, подачі $s = 0,2$ мм/об була на рівні стійкості пластини зі змішаної кераміки типу $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ фірми “Sandvik Coromant”, Швеція. Зі збільшенням глибини і подачі під час різання переваги розробленого кермету збільшуються.

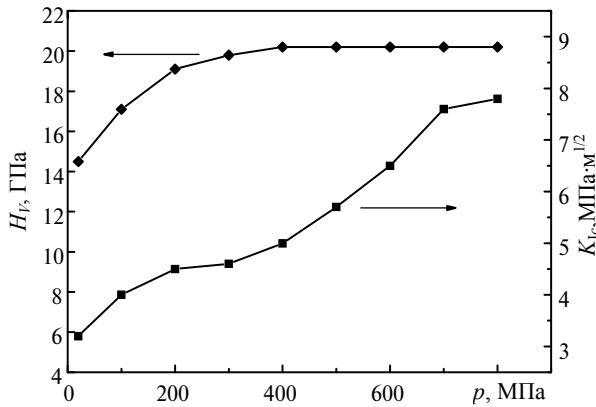


Рис. 2. Залежність твердості $H_V(15)$ (♦) і тріщиностійкості K_{IC} (■) зразків кермету $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}22\text{Cr}$ від тиску p під час електроспінання.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що під час електроспінання суміші $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}22\text{Cr}$ за тиску до 300 МПа формується матрична структура з оксиду хрому з дисперсними частинками хрому без зміни їхнього форморозміру. За тиску в інтервалі 300–800 МПа відбувається часткова трансформація крупних зерен хрому з глобулярної у видовжену форму та часткове їхнє подрібнення і, як наслідок, підвищення з 5,1 до 7,6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ тріщиностійкості, а також стійкості під час сухого перервного різання сталі 9X12Ф (HRC 58–60).

М. М. Prokopiv¹, О. V. Kharchenko¹, I. V. Zap², I. D. Gnylyuca²

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,

Ivano-Frankivsk, Ukraine

Cermet $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}22\text{Cr}$ for instrumental purposes, obtained

by the method of electric sintering at a pressure of up to 800 MPa

It is shown that the structure of cermet $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}22$ wt % Cr, obtained from a mixture of chromium oxide and chromium by the electric sintering method at a temperature of 1520 °C and a pressure of 40–300 MPa, has a matrix of chromium oxide in which there are inclusions Cr is of globular form with dimensions of 0.5–20 μm , similar to the particle size of the original mixture. At a pressure of 300 to 800 MPa, elongated inclusions appear in the structure, the content of which increases with increasing pressure during electric sintering due to the reduction of globular grains. The maximum values of Vickers hardness and Palmqvist crack resistance of the obtained cermet are 20.2 GPa and 7.6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively, and the resistance under the conditions of blade intermittent dry processing of steel 9X12F (HRC 60–62) is at the level of the resistance of ceramics on based on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ company “Sandvik Coromant” (Sweden).

Keywords: metal ceramic, Cr_2O_3 , Cr, structure, pressure, properties.

1. Senthil Kumar A., Raja Durai A., Sornakumar T. The effect of tool wear on tool life of alumina-based ceramic cuttingtools while machining hardened martensitic stainless steel. *J. Mater. Proc. Technol.* 2006. Vol. 173. P. 151–156.
2. Керметы / под ред. Дж.Р. Тинккло, У.Б. Крэндалл. Москва: Изд-во иностр. литер., 1962. 367 с.
3. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковський В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. Москва: МИСиС, 2004. 464 с.
4. Prokopiv M.M., Ushchapovskiy Yu.P., Kharchenko O.V., Kramar H.M., Bodrova L.H., Kysla H.P. Influence of the rate of gas pressure growth during vacuum compression sintering on the structure and properties of the VK6M hard alloy. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 2. P. 118–125.
5. Hart P.E. New class of ceramic composites. *Cerame. Age.* 1972. Vol. 88, no. 33. P. 29–30.
6. Физико-химические свойства окислов: Справ. / под ред. чл.-кор. АН УССР. Г.В. Самсонова. Москва: Металлургия, 1969. 354 с.
7. Белых А.Д., Кузнецова М.А., Кислый П.С. Некоторые закономерности спекания кермета окись хрома–хром. *Порошковая металлургия.* 1972. № 10. С. 19–24.
8. Gracham H.C., Devis H.H. Oxidation/vaporization kinetics of Cr₂O₃. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1971. Vol. 54, no. 2. P. 89–93.
9. Прокопів М.М., Горбань А.Є. Шихта для виготовлення композиційного матеріалу. А. с. 28622 UA. С2. Опубл. 29.12.99.
10. Вовк Р.В., Геворкян Е.С., Нерубацький В.П., Прокопів М.М., Чишкала В.О., Мельник О.М. Нові керамічні композиційні матеріали інструментального призначення: Монографія. Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2018. 200 с.
11. Прокопів Н.М., Бичевой В.Г., Кислый П.С. Взаимодействие тугоплавких оксидов с алюминием никеля. *Сверхтв. материалы.* 1991. № 3. С. 10–14.
12. Vovk R.V., Prokopiv N.M., Chishkala V.A., Kislitsa M.V. Investigation of structure and properties of composite material Al₂O₃–SiC obtained by electroconsolidation process. *Funct. Mater.* 2018. Vol. 25. no. 1. P. 43–47.

Надійшов до редакції 25.03.23

Після доопрацювання 03.04.23

Прийнятий до опублікування 12.04.23