

**М. М. Прокопів<sup>1, \*</sup>, О. В. Харченко<sup>1,</sup> М. Є. Чернова<sup>2, \*\*</sup>**

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет

нафти і газу, м. Івано-Франківськ, Україна

\*keramtex@ukr.net

\*\*myroslava.chernova@nung.edu.ua

## **Функціонально-градієнтна кераміка на основі ZrC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержана із екзотермічної суміші 70ZrO<sub>2</sub>–24Al–6C під час гарячого пресування в контакт з колоїдним графітом**

*Представлено структуру і властивості функціонально-градієнтної кераміки, яка одержана із екзотермічної суміші 70ZrO<sub>2</sub>–24Al–6C % (за масою) під час гарячого пресування в контакт з колоїдним графітом. Встановлено, що на поверхні зразка зі структурою, яка включає дві складнолеговані фази: карбідну на основі ZrC та оксидну на основі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зі співвідношенням 55:45 % (за об'ємом) розміром 2–15 мкм і дисперсні (1–3 мкм) включення 10Zr<sub>2</sub>Al та 5ZrO<sub>2(M)</sub> % (за масою), сформувались два шари з градієнтною структурою. Шар з градієнтною мікроструктурою, що сформувалась на межі з основною мікроструктурою товщиною 1,0–1,2 мм, включає як складні фази на основі ZrC і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так і дрібніші (0,5–2 мкм) включення круглої форми зі співвідношенням 45:55 % (за об'ємом) без дисперсних включень Zr<sub>2</sub>Al і ZrO<sub>2(M)</sub>. Мікротвердість HV15 зразка з градієнтною і основною мікроструктурами становить 19,6 і 16,6 ГПа, а тріщиностійкість K<sub>Ic</sub> = 5,5 і 6,2 МПа·м<sup>0,5</sup> відповідно. Зовнішній темний шар товщиною до 0,5 мм, що містить до 50 % (за масою) вуглецю і дисперсних (1–2 мкм) включень на основі карбиду ZrC і оксиду Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, має мікротвердість до 4 ГПа. Різальні пластини з градієнтною мікроструктурою мають перевагу в порівнянні з пластинами з основною мікроструктурою у разі сухого чистового точіння сталі ХВГ (58 HRC), яка збільшується зі збільшенням швидкості різання від 120 до 220 м/хв. Причиною утворення функціонально-градієнтної дрібнозернистої двошарової структури зі зміною хімічного складу і підвищеними різальними властивостями є градієнт температури на поверхні зразка, висока активність алюмокарботермічної хімічної взаємодії у вихідній суміші і часткова міграція під тиском за гарячого пресування розплаву Al і Zr<sub>2</sub>Al з основної мікроструктури в контактуючий шар із колоїдного графіту та їхня хімічна взаємодія в атмосфері оксигену.*

**Ключові слова:** екзотермічні суміші, діоксид цирконію, оксид алюмінію, гаряче пресування, функціонально-градієнтна кераміка, мікроструктура, властивості, різання, інтенсивність зношування.

### **ВСТУП**

Конкурентоспроможність металообробної галузі тісно пов'язана з впровадженням високопродуктивних технологій, що потребує використання нових композиційних керамічних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками і меншою ціною. Як свідчить світовий досвід

останніх десятиріч, найбільш поширеними комерційними інструментальними матеріалами для високопродуктивної сухої чистової, наполовину чистової лезової обробки вуглецевих, легованих сталей, сірих ковких чавунів та інших матеріалів з твердістю 58–64 HRC є гетерофазна кераміка на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з дисперсними включеннями до 20 %  $\text{TiC}(\text{TiN}/\text{TiCN})^1$  і до 10 %  $\text{ZrO}_{2(\text{T})}$  [1–3]. Її функціональні властивості забезпечується у матеріалознавчій моделі: використання високоякісних дрібнозернистих з вузьким інтервалом розмірів вихідних порошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і відповідних тугоплавких сполучень, формуванням щільної однорідної дрібнозернистої структури без зміни їхнього фазового та хімічного складу і реалізацією механізмів дисперсійного і трансформаційного зміцнення [3–5]. У промисловій технології виготовлення різальних пластин із сучасних видів даної кераміки здійснюють гарячим пресуванням (ГП) [3] і електроспіканням [6] у графітових прес-формах. Для ізоляції прес-форми і зразка використовують тонкий шар гексагонального нітриду бору або колоїдного графіту. Водночас на поверхні виробу формується дефектний шар, який в подальшому видаляють алмазним шліфуванням.

За допомогою даної матеріалознавчої моделі біля 20 крупних світових компаній впродовж останніх 50 років серійно випускають різні типорозміри комерційних різальних пластин.

Необхідно зазначити, що низька ( $4,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ ) тріщиностійкість і сьогодні є її основним недоліком незалежно від виробника. Це пов'язано з обмеженістю використання тільки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{TiC}$  ( $\text{TiN}$ ,  $\text{TiCN}$ ), для створення комерційної кераміки, а також фіксованим (до 20 %) вмістом останніх. Тому вона ефективна для умов сухої чистової лезової обробки сплавів на основі  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$  та ін. твердістю 58–62 HRC [7].

Міцність можна збільшити за допомогою створення градієнтної мікроструктури (ГрМС) у процесі ГП, що пов'язано з більш високим температурним градієнтом, характерним для поверхні зразка [8]. Формування ГрМС у вигляді евтектики  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{SiO}_5$  виявлено на поверхні зразка під час електроспікання суміші  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC}$  [9].

Відомий спосіб підвищення міцності на згин та ударної в'язкості алюмооксидної кераміки за допомогою створення шаруватих структур різного складу. Після спікання на межі шарів виникають залишкові напруги, спричинені відмінністю значень модулів пружності та температурного коефіцієнта лінійного розширення прилеглих шарів, що приводить до підвищення в'язкості та міцності на макрорівні [10]. Але широкої комерціалізації для виготовлення конкурентної інструментальної кераміки даний спосіб не набув через суттєве збільшення енергоємності.

Із вищенаведеного, а також з врахуванням зростаючого дефіциту матеріальних і енергетичних ресурсів, промисловий випуск висококонкурентної на глобалізованому ринку інструментальної кераміки можна реалізувати тільки за маловитратними технологіями з покращеними техніко-економічними і екологічними показниками.

Одним з таких напрямків є запропоноване в [11] використання екзотермічних сумішей.

У [12–16] вперше вдало реалізовано використання екзотермічної суміші із  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{AlN}_{\text{нано}}$  для створення інструментальної кераміки. У процесі ГП за температури 1500 °С у результаті хімічної взаємодії між її компонентами, одночасно з утворенням матричного функціонального твердого розчину

---

<sup>1</sup> Тут і далі вміст матеріалів приведено в % (за масою), якщо не вказано інше.

$(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 0,9$ ), а в ньому дисперсної фази твердого розчину на основі  $\text{Cr}_2\text{N}$ , відбувається формування щільної структури. Використання дешевого  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , зменшення енергоємності процесу ГП хімічною активацією ущільнення суміші за рахунок додаткового виділення тепла зменшило ціну готових різальних пластин у порівнянні з традиційної керамікою. На цій основі було розроблено новий різальний матеріал Біхроміт-Р, стійкість якого у разі високопродуктивного сухого точіння вуглецевих і легованих сталей твердістю 60–62 HRC перевищувала стійкість традиційної кераміки на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$  провідних світових фірм. Важливість отриманих результатів даного дослідження для подальшого його розвитку полягало в тому, що нефункціональний  $\text{Cr}_2\text{N}$ , як вихідний компонент для створення традиційної окидно-нітридної кераміки, стає функціональним, якщо він утворився в результаті екзотермічної взаємодії порошоків  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{AlN}_{\text{нано}}$  в процесі ГП.

Разом з тим, нерівномірність структури через проблему досягнення рівномірного розподілу нанорозмірного  $\text{AlN}$  у вихідній суміші доступними методами змішування, а також висока його ціна стали основною перешкодою до широкого впровадження даного матеріалу для серійного виробництва комерційних різальних пластин.

Заміна нанопорошку  $\text{AlN}_{\text{нано}}$  на його дешевший мікроаналог значно підвищує технологічність процесу одержання даного виду кераміки, але погіршує її властивості [17].

Основою подальшого розвитку даного напрямку стали алюмо- і карботермічні реакції з тугоплавкими окислами, які широко використовують у технології одержання відповідних тугоплавких сполучень [14].

З використанням екзотермічної суміші  $\text{ZrO}_{2(\text{M})}\text{--Ni}_3\text{Al}$  у [18] одержано новий композиційний металокерамічний матеріал  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_{2(\text{K})}\text{--Ni}$  конструкційного призначення.

Відомо також використання екзотермічної суміші  $\text{TiO}_2\text{--Al--C}$  для одержання аналога відомої гетерофазної кераміки на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$  як інструментального [19–22], так і конструкційного [23] призначення. Інформацію про її функціональну конкурентність з традиційними видами кераміки в наведених джерелах не приведено.

У [24, 25] для одержання інструментальної кераміки на основі  $\text{ZrC--Al}_2\text{O}_3$  було використано екзотермічну суміш із дешевих і доступних на ринку порошоків  $\text{ZrO}_{2(\text{M})}$ ,  $\text{Al}$  та лампової сажі. Під час ГП ( $T = 1500$  °С) даної суміші одночасно з багатоступеневою алюмокарботермічною реакцією між її компонентами з утворенням нових функціональних складних фаз на основі оксикарбиду  $\text{Zr}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , дисперсних включень алюмініду цирконію і оксиду цирконію відбувається формування безпористої структури.

Утворення алюмінієвого розплаву (660 °С) у вихідній суміші і новоутвореного проміжного продукту алюмініду  $\text{Zr}$  за температури ГП активують процес карбідоутворення і ущільнення структури. Внаслідок цього енергоємність процесу одержання готових виробів зеншується до 4 разів.

Присутність новоутворених  $\text{Al}_2\text{Zr}$  та інших алюмінідів цирконію у вигляді дисперсних включень у сформованій структурі обумовлює більшу ( $5,6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$  проти  $4,6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$ ) тріщиностійкість, але меншу твердість ( $HV = 16,8 \text{ ГПа}$ ), у порівнянні з твердістю комерційної імпортової змішаної кераміки  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\text{TiC--}10 \text{ ZrO}_{2(\text{T})}$  ( $HV = 20,3 \text{ ГПа}$ ). Це позитивно впливає на стійкість різальних пластин у разі наполовину чистовій обробці загартованих вуглецевих і легованих сталей твердістю 58–60 HRC, але зменшило її стійкість під час сухого високопродуктивного чистового точіння тих самих сталей [26].

Важливо зазначити, що використання даної суміші дозволило на десять операцій скоротити технологічний процес одержання різальних пластин, що суттєво вплинуло на їхню собівартість. Крім того, хімічна інертність вихідних компонентів до води надає можливість застосовувати її в якості пластифікатора для приготування суміші та виготовлення із неї пресованих заготовок виробів для операції ГП. Тому даний процес справедливо можна віднести до екологічно чистої “зеленої” технології.

Однією із особливостей технології ГП виробів із екзотермічних сумішей є формування на їхній поверхні ГрМС. Так, ГрМС на основі  $ZrO_{2(M)}$  і  $\alpha-Al_2O_3$  тощиною до 1,2 мм було виявлено також на поверхні зразка, який одержали з модельної суміші  $ZrO_{2(M)} + 22Al$  під час ГП на повітрі [27]. Її утворення пояснюють великим (до 420 К/м) градієнтом температури на поверхні та в об’ємі зразка, який виникає в індукваному полі під час швидкісного (200–300 °С/хв) нагрівання в графітовій прес-формі, а також високим хімічним потенціалом алюмінію до кисню повітря на початковій стадії нагрівання. Формування такої оболонки перешкоджає дифузії кисню в об’єм зразка, а тому ущільнення і формування його основної мікроструктури (ОМС) відбувається ізольовано в режимі алюмотермічної хімічної взаємодії з утворенням складно легovanого оксиду алюмінію і залишку непривзаємодіяного  $ZrO_{2(M)}$ . Однак в подальшому не було проведено досліджень функціональних властивостей даної ГрМС тому що її, як дефектний шар за аналогією з традиційною керамікою, видаляли алмазним шліфуванням [28].

ГрМС з функціональними термобар’єрними властивостями формується на поверхні зразка із екзотермічної суміші  $ZrO_2-Al-C-10MeO$  в контакт з термодинамічно сумісною евтектичною сумішшю  $68Al_2O_3-32ZrO_2$  в процесі вільного спікання [28].

У разі використання суміші  $ZrO_{2(M)}-Al-C$  за температури ГП ізоляційний шар із колоїдного графіту є хімічно активним середовищем. Розплавлений Al і  $Zr_2Al$  будуть частково мігрувати під тиском ГП із об’єму зразка в шар із колоїдного графіту, тим самим впливати на формування мікроструктури в його поверхневому шарі. На сьогодні авторам невідома інформація про такі дослідження. Тому метою даної роботи було дослідження структури і властивостей поверхневого шару зразка, одержаного із суміші  $ZrO_{2(M)}-Al-C$  у контакт з колоїдним графітом у процесі ГП.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дослідження готували суміш із порошку моноклінного оксиду цирконію марки ЦРО-01 (ТУ 14-10-098-99), алюмінію марки ПА-4 (ГОСТ 5494-71) і лампової сажі марки С-1 (ГОСТ 18307-78). Суміш із вихідних порошоків  $70ZrO_2-24Al-6C$  % одержували в кульовому змішувачі з використанням технічної води впродовж 6 год. Із висушеної суміші (до 1,5–2 % води) виготовляли брикети Ø20 мм холодним пресуванням під осьовим навантаженням 40 МПа. Співвідношення компонентів суміші, умови ГП ( $T = 1550$  °С, витримка  $\tau = 15$  хв, навантаження  $P = 20$  МПа) забезпечують одночасно з проходження хімічної реакції між компонентами з утворенням нових основних фаз на основі  $ZrC$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ , дисперсних включень  $Al_2Zr$  і  $ZrO_2$  і формування безпористої структури з максимальними фізико-механічними властивостями взяті із [28, 29].

Гаряче пресування зразків діаметром 20 мм здійснювали в графітовій пресформі в установці з індукційним способом нагрівання на повітрі. В якості ізоляційного шару між сумішшю і графітовою пресформою для запо-

бігання взаємодії зразка з графітовою пресформою використовували шар колоїдного графіту марки (В-1).

Мікроструктурні дослідження зразків виконували за допомогою аналітичного автоемісійного (скануючого) растрового електронного мікроскопа Zeiss EVO 50 XVP фірми “Carl Zeiss”, Німеччина. Рельєф поверхні вивчали з використанням детектора вторинних електронів SE 1 (контраст рельєфу), розподіл фаз одержували з використанням детектора SZ BSD фазового контрасту з аналізатором рентгенівських спектрів INCA450 з детектором INCA Penta FETx3 та системою HKL CHANNEL 5 для дифракції відбитих електронів виробництва фірми “Oxford”.

Мікротвердість зразків визначали за Віккерсом на твердомірі марки ПМТ-3 в умовах навантаження  $P = 2 \text{ Н}$  (ГОСТ 25172–82). Для цього на одній із поверхонь зразків як із ГрМС, так і з ОМС виготовляли шліфи.

Для дослідження процесу різання були виготовлені пластини форми RNGN 120412 ( $\varnothing = 12,7 \text{ мм}$ , висота  $h = 4,73 \text{ мм}$ ) (ISO) двох партій пластин – П1 з робочою поверхнею ГрМС і партія П2 – з ОМС. Шорсткість робочих поверхонь різальних пластин перевищувала  $0,2 \text{ мкм}$ .

Пластину для дослідження процесу різання встановлювали в прямій прохідній державці з кутами  $\alpha = \alpha_1 = 10^\circ$  за допомогою стандартного механічного кріплення.

Різальні властивості пластин оцінювали за інтенсивністю зношування  $i$ , мкм/хв, по задній робочій поверхні в залежності від швидкості різання  $v$ , м/хв за сухого чистового точіння заготовки зі сталі ХВГ(58 HRC) на токарно-гвинторізному верстаті моделі ФТ–11.

Параметри процесу точіння були наступними: подача  $s = 0,11 \text{ мм/об}$ ; глибина  $t = 0,2 \text{ мм}$ ; швидкість  $v = 120, 160, 200, 220 \text{ м/хв}$ .

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

На рис. 1 показано мікроструктуру поверхні шліфа вирізаного фрагменту зовнішньої частини зразка, одержаного із суміші  $70\text{ZrO}_2\text{--}24\text{Al--}6\text{C}$  у процесі ГП з нанесеною лінією довжиною  $1,8 \text{ мм}$  у місці, де вивчали мікроструктуру і досліджували розподіл основних хімічних елементів.

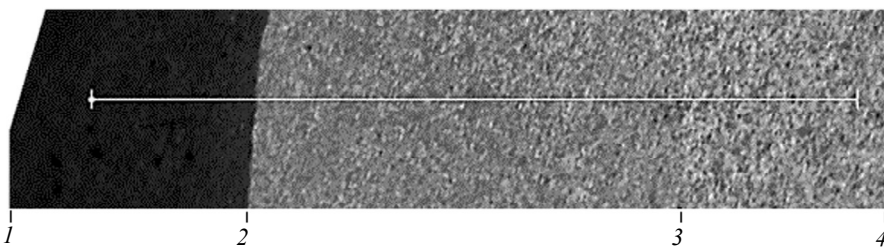


Рис. 1. Мікроструктура фрагменту поверхні зразка, одержаного із суміші  $\text{ZrO}_2\text{--}24\text{Al--}6\text{C}$  під час ГП ( $T = 1500^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 15 \text{ хв}$ ): ТШ (1–2), ГрМС (2–3), ОМС (3–4).

Із візуального аналізу знімка (див. рис. 1) видно, що на поверхні зразка під час ГП сформувалась двошарова структура: зовнішній темний шар (ТШ) і проміжний шар сірого кольору із ГрМС, наступний шар ОМС теж має сірий колір, як і ГрМС, але більш світлого відтінку.

На рис. 2 показано розподіл хімічних елементів у структурі вздовж лінії на рис. 1. З аналізу розподілу основних хімічних елементів видно, що вони є складовими компонентами (C, O, Al і Zr) вихідної суміші. Водночас залежно-

сті вмісту елементів відрізняються в різних інтервалах вздовж виділеної лінії, що вказує на різний вміст хімічних елементів.

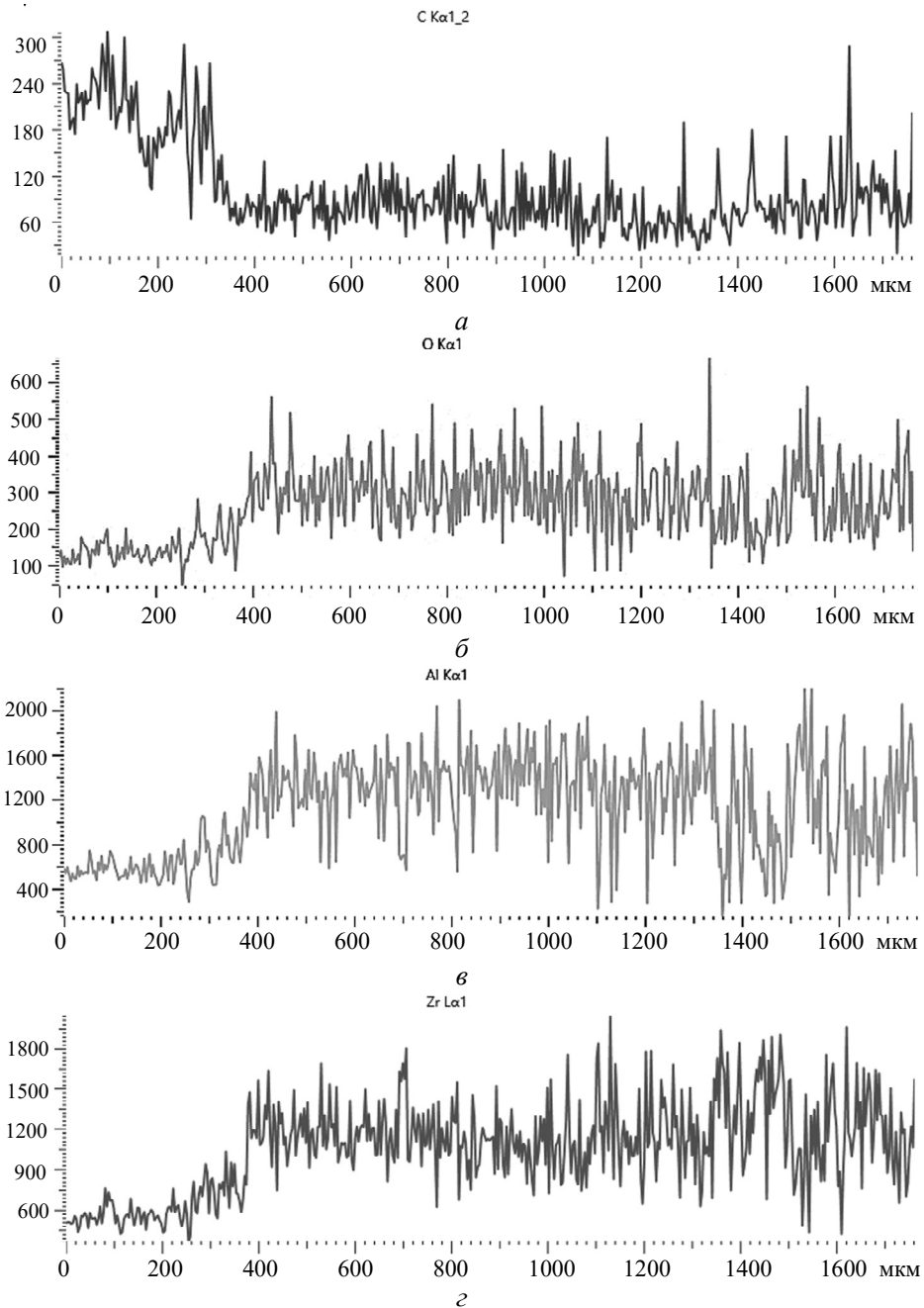


Рис. 2. Розподіл основних хімічних елементів (C (а), O (б), Al (е), Zr (з)) вздовж лінії на рис. 1.

Так, в інтервалі 0–250 мкм (див. рис. 2, а, ТШ) вміст вуглецю максимальний, що є наслідком контакту поверхні зразка з колоїдним графітом на поверхні пресформи (вуглець знаходиться як у дрібних зернах, так і в крупних (60–100 мкм) агломератах).

Присутність Al і Zr в ТШ є наслідком часткової міграції із основної структури зразка під тиском під час ГП розплаву Al ( $T_{\text{пл}} = 660 \text{ }^\circ\text{C}$ ) як вихідного компоненту суміші, так і розплаву  $\text{Zr}_2\text{Al}$ , який утворився в результаті окисно-відновної хімічної реакції між вихідними компонентами суміші. Наявність кисню (див. рис. 2, б) у цієї частині структури пояснюється тим, що процес ГП відбувався на повітрі.

Отже, ТШ є композиційним матеріалом на основі агломератів із вуглецю з невеликим вмістом O, Al і Zr. З врахуванням високої хімічної активності O і Al, а також C і Zr в даних умовах ГП, можна стверджувати, що ТШ є композитом на основі колоїдного графіту з дисперсними включеннями сполучень на основі Al–O і Zr–C.

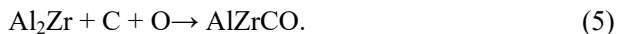
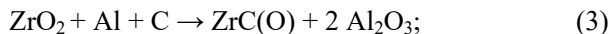
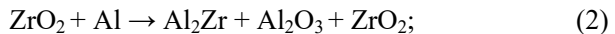
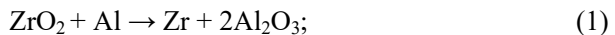
В інтервалі 250–350 мкм вміст вуглецю поступово зменшується в 3,5 рази, а вміст O, Al; і Zr збільшується в 3–4 рази. Тобто, це перехідний шар (ПШ1) зі змінним вмістом указаних компонентів між ТШ і структурою зразка.

В інтервалі 380–1180 мкм (ГрМС) розподіл всіх елементів є рівномірними. Незначна зміна максимальних і мінімальних піків вказує на незначну зміну вмісту відповідних хімічних елементів.

В інтервалі 1180–1300 мкм у перехідному шарі (ПШ2) спостерігали як збільшення різниці виступів і впадин, так і нерівномірність їхнього профілю по ширині. Збільшення нерівномірності розподілу всіх елементів в ОМС (фрагмент в інтервалі 1300–1650 мкм) вказує на збільшення вмісту сполук на їхній основі, а також нерівномірності їхнього розподілу.

На рис. 3 представлено мікроструктуру ТШ, ГрМС і ОМС з позначенням місця, де визначали вміст хімічних елементів.

У даній системі є можливими хімічні реакції, у результаті яких утворюються багато складних сполук:



Як наслідок, є можливим накладання дифракційних максимумів у разі дослідження малих частинок, що ускладнює ідентифікування їхнього хімічного складу.

На рис. 3, а видно, що в структурі ТШ є основні включення чорного кольору розміром від 1 до 40 мкм, дисперсні включення сірого кольору округлої форми розміром до 1–2 мкм та поодинокі включення – до 5 мкм.

ГрМС (див. рис. 3, б) має включення сірого і чорного кольору зі співвідношенням 55:45 % (за площею). Включення сірого кольору розміром 0,5–2,0 мкм мають звивисту форму, з'єднані (від 2 до 15 шт.) між собою тонкими перешийками в складні комплекси. Окремі включення сірого кольору складної форми мають розмір до 7 мкм і також з'єднані по декілька штук у скупчення. Загальна площа таких скупчень не перевищує 15 % (за площею).

В ОМС зразка (див. рис. 3, в) також присутні сильно розгалужені дендричного типу взаємно переплетені, взаємно дисперговані два основні включення – сірого та чорного кольору зі співвідношенням 55:45 % (за площею). Розмір основної частини включень сірого і чорного кольору, знаходиться в інтервалі 1–10 мкм, а окремі включення мають розмір до 45 мкм, що є ознакою

крупнозернистої мікроструктури зі значною неоднорідністю. Серед сірих карбідних включень містяться дисперсні світлі включення  $Al_2Zr$  складної звивистої форми розміром 0,5–2,0 мкм.

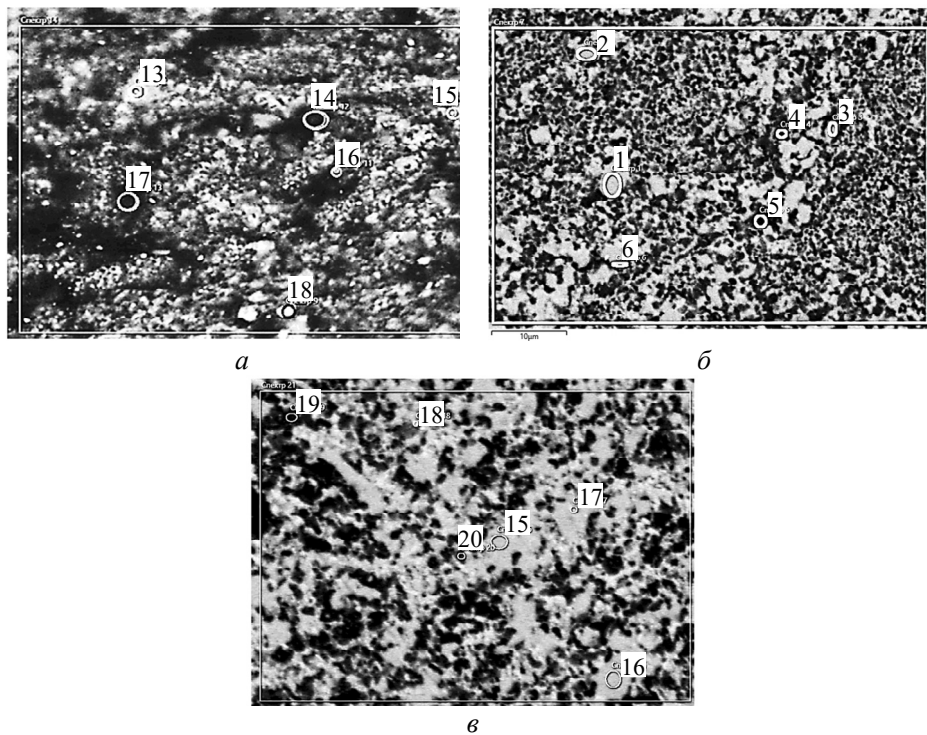


Рис. 3. Контрастне зображення мікроструктури з відміченими місцями, де визначали вміст хімічних елементів: ТШ (а), ГрМС (б), ОМС (в).

В табл. 1 приведено результати хімічного аналізу вихідної суміші  $ZrO_2-25Al-6C$  та в структурі ТШ, ГрМС і ОМС.

**Таблиця 1. Хімічний аналіз вихідної суміші  $ZrO_2-25Al-6C$  та ТШ, ГрМС і ОМС (див. рис. 3)**

Хімічний елемент	Вміст елементу, % (за масою)			
	Вихідна суміш	ТШ	ГрМС	ОМС
C	6	48,25	9,66	10,05
O	18,2	18,17	26,76	25,01
Al	24	11,78	22,73	20,82
Zr	51,8	20,44	41,04	44,01
Всього	100,0	100,0	100,0	100,0

З аналізу результатів табл. 1 видно, що в зовнішньому ТШ основним елементом є вуглець (до 50 %), що вказує на основну роль колоїдного графіту в його формуванні. Присутність Zr і Al в структурі ТШ є наслідком часткової їхньої міграції у вигляді розплаву з об'єму зразка в пористий шар колоїдного графіту на стадії ГП. Їхнє співвідношення вказує, що їхня міграція в невеликій кількості відбувається як у вигляді розплаву алюмінію, так і розплаву новоутвореного в процесі хімічної реакції (2)  $Al_2Zr$ . Про це також свідчить

менший, у порівнянні з вихідною сумішшю, їхній вміст у ГрМС і основній структурі.

Наявність кисню в даній структурі є наслідком впливу контактуючого повітря, в якому відбувається процес ГП.

Збільшений, у порівнянні з вихідною сумішшю, вміст вуглецю і кисню в ГрМС і ОМС пояснюється дифузією утвореного СМО під час окислення колоїдного графіту.

У табл. 2. приведено середні значення результатів хімічного аналізу у відмічених місцях ТШ, ГрМС і ОМС на рис. 3.

**Таблиця 2. Середні значення результатів хімічного аналізу структури ТШ, ГрМС і ОМС**

Хімічний елемент	Вміст елементу, % (за масою)					
	ТШ		ГрМС		ОМС	
	13, 15, 18	14, 16, 17	1, 2, 6	3, 4, 5	15, 16, 17	18, 19, 20
C	37,8	60,33	11,04	1,58	10,04	2,38
O	4,48	16,18	20,89	46,85	19,89	45,65
Al	3,52	9,24	2,01	50,30	1,01	49,50
Zr	54,20	14,25	65,05	1,27	68,05	2,77
Всього	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	100,0

З аналізу даних табл. 2 видно, що основними хімічними елементами як у ГрМС, так і в ОМС, є Zr, C і O.

Включення чорного кольору як у ГрМС, так і в ОМС, містить Al і O у співвідношенні, що відповідає їхньому співвідношенню в  $Al_2O_3$ . Незначний вміст Zr і C може бути також наслідком взаємного впливу іншої фази.

На рис. 4 приведено залежність мікротвердості та тріщиностійкості від відстані до центру зразка ( $\varnothing 20$  мм). Видно, що мікротвердість ТШ від поверхні до межі ПШ2 зростає від 3,5 до 4,5 ГПа, що є значно менше за необхідну твердість для інструментальної кераміки.

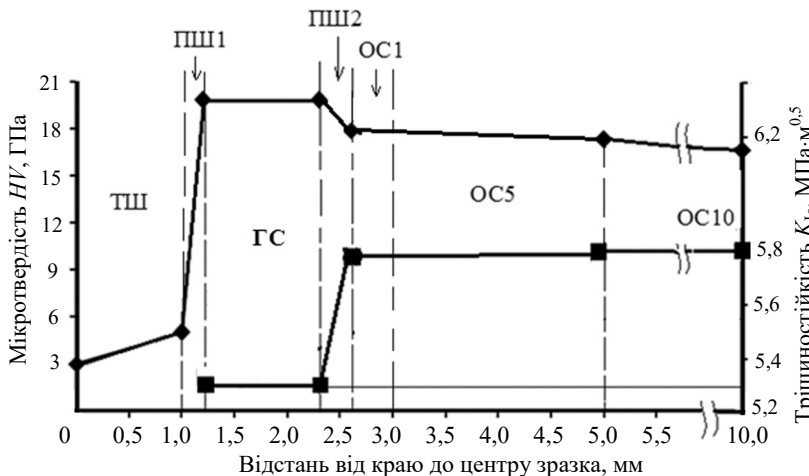


Рис. 4. Залежність мікротвердості  $HV(2H)$  (◆) і тріщиностійкості  $K_{Ic}$  (■) від зміни відстані від поверхні зразка до його центру.

Для ГрМС мікротвердість становить 19,8 ГПа, що є на рівні мікротвердості комерційної оксидно-карбідної кераміки  $Al_2O_3-TiC-ZrO_{2(T)}$  інструментальної

ного призначення (20,5 ГПа). Тобто, висока твердість ГрМС пов'язана з формуванням дрібних зерен та з відсутністю в ній дисперсних включень інтерметаліду  $Zr_2Al$  і відповідне збільшення основних функціональних карбідних і оксидних включень. Такі зміни структури є також закономірною причиною меншої, ніж в ОМС тріщиностійкості.

Мікротвердість ОМС на відстані 1 мм від ГрМС становить 17,2 ГПа, а в центрі зразка (ОС10, див. рис. 4) – 16,5 ГПа, що відповідає значенням, одержаним у [28–30], і є меншим, ніж значення мікротвердості ГрМС.

На рис. 5 показано залежність інтенсивності зношування робочої задньої поверхні пластин з різними структурами в залежності від швидкості різання під час чистового сухого точіння сталі ХВГ (58 HRC).

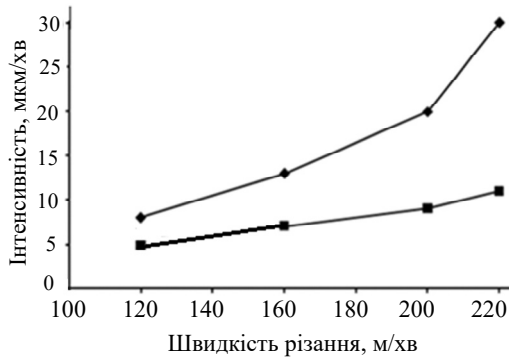


Рис. 5. Залежність інтенсивності зношування робочої задньої поверхні пластин з різними структурами від швидкості різання у разі чистового сухого точіння сталі ХВГ (58 HRC):  $s = 0,11$  мм/об;  $t = 0,2$  мм; П1 (■), П2 (◆).

Аналіз рис. 5 показав, що інтенсивність зношування пластин з основною структурою за швидкості різання 120 м/хв на 30 % більша за інтенсивність зношування пластин з ГрМС. У разі збільшення швидкості різання до 220 м/хв ця різниця збільшується більше ніж у 3 рази.

На рис. 6 показано пластини з різною структурою зі зношуванням по задній поверхні.

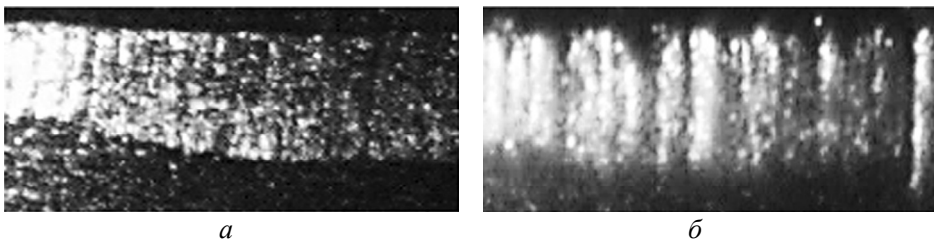


Рис. 6. Зношування по задній поверхні пластин з різною структурою у разі сухого чистового точіння сталі ХВГ (58 HRC) зі швидкістю  $v = 220$  м/хв: П1 (а), П2 (б).

Як видно на рис. 6, на поверхні зносу задньої робочої поверхні різальних пластин у даних умовах під час різання утворюється характерна стрічкова поверхня стрічки зносу. Водночас рельєфність поверхні зносу пластини із структурою ГрМС менша від рельєфності поверхні зносу пластини із ОМС, що узгоджується з їхнім зменшенням твердості.

Поверхня зношування пластини з ГрМС характерна для умов різання, де основним механізмом є абразивне стирання і, у незначній мірі, адгезійне. Збі-

льшення струмкового рельєфу на поверхні пластин з ОМС свідчить про збільшення доли адгезійного стирання, що, як відомо, є наслідком меншої твердості, а також присутністю в ній дисперсних включень металічної фази  $Zr_2Al$ .

## ВИСНОВКИ

Дослідження структури і властивостей кіраміки, одержаної із екзотермічної суміш  $ZrO_2-24Al-6C$  під час ГП на повітрі під тиском 20 МПа за температури  $T = 1500$  °С впродовж 20 хв ізотермічної витримки в контакт з ізоляційним шаром колоїдного графіту показало, що на поверхні ОМС зразка сформувалась двошарова градієнтна структура, що включає новоутворені основні сполуки – оксид цирконію, легований вуглецем і оксид алюмінію  $Al_2O_3$  у співвідношенні 55:45 % (за об'ємом), розміром 5–15 мкм, складної форми з “лабіринтним” взаємним розташуванням, дисперсними включеннями  $Zr_2Al$  (10 %) і  $ZrO_{2(M)}$  (5 %). Шар з ГрМС товщиною 1,0–1,2 мм, що прилягає до ОМС зразка, включає карбідну і оксидну сполуки, але зі співвідношенням 45:55 % (за об'ємом). Вони мають складну звивисту форму, але значно менший (0,5–2,0 мкм) розмір і відсутність дисперсних включень  $Zr_2Al$  і  $ZrO_{2(M)}$ .

Встановлено, що зовнішній ТШ включає вуглець (до 50 %), і дисперсні (до 1 мкм) округлої форми включення на основі тих самих сполук на основі  $ZrO_2$  і  $Al_2O_3$ .

Визначено, що мікротвердість поверхневого ТШ на основі колоїдного графіту становить 3–4 ГПа. Мікротвердість і тріщиностійкість ГрМС зразка становлять відповідно 19,6 ГПа і  $5,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ , що відрізняється від параметрів ОМС зразка (17,2 ГПа і  $5,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$  відповідно).

Причиною формування дрібнозернистої ГрМС зі зміною хімічного складу кіраміки, одержаної в процесі ГП суміші  $ZrO_2-24Al-6C$  у контакт з колоїдним графітом, крім високої реакційної активності її компонентів і відомого градієнта температури, є часткова міграція розплаву  $Al$ ,  $Zr_2Al$  із основної структури в пористий ізоляційний шар із колоїдного графіту та їхня взаємодія в атмосфері кисню.

Показано, що інтенсивність зношування пластин із ГрМС збільшується від 5 до 11 мкм/хв, а пластин з ОМС від 9 до 30 мкм/хв у разі збільшення швидкості різання з 120 до 220 м/хв в умовах сухого чистового точіння сталі ХВГ (58 HRC).

За своїми механічними і різальними властивостями одержаний матеріал із ГрМС є функціонально-градієнтною оксиднокарбідною кірамікою інструментального призначення, а разом із зовнішнім шаром на основі графіту може бути використаний в подальшому для створення антифрикційного матеріалу.

M. M. Prokopiv<sup>1</sup>, O. V. Kharchenko<sup>1</sup>, M. Ye. Chernova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,

Ivano-Frankivsk, Ukraine

Functionally-gradient ceramics based on  $ZrC-Al_2O_3$  obtained from an exothermic mixture of  $70ZrO_2-24Al-6C$  by hot pressing in contact with colloidal graphite

*The structure and properties of functionally gradient ceramics obtained from an exothermic mixture of  $70ZrO_2-24Al-6C$  wt % by hot pressing in contact with colloidal*

graphite are presented. It was found that on the surface of the sample with a structure that includes two complexly alloyed carbide-based ZrC and oxide-based  $Al_2O_3$  phases with a ratio of 55:45 wt % with a size of 2–15  $\mu m$  and dispersed (1–3  $\mu m$ ) inclusions (10 %) of  $Zr_2Al$  and 5 %  $ZrO_{2(M)}$ , two layers with a gradient structure were formed. The layer with a gradient structure (GS), formed at the interface with the OS with a thickness of 1.0–1.2 mm, includes, like the OS, complex phases based on ZrC and  $Al_2O_3$ , but smaller (0.5–2  $\mu m$ ) of a round shape and with a ratio of 45:55 wt % and without dispersed inclusions of  $Zr_2Al$  and  $ZrO_{2(M)}$ . The microhardness HV15 (GPa) of the sample with GS and OS is 19.6 and 16.6 GPa, respectively, and the crack resistance  $K_{Ic}$  is 5.5 and 6.2  $MPa \cdot m^{0.5}$ . The outer dark layer (TSh) with a thickness of up to 0,5 mm contains up to 50 % wt % of carbon and dispersed (1–2  $\mu m$ ) inclusions based on ZrC carbide and  $Al_2O_3$  oxide, and has a microhardness of up to 4.0 GPa. HS cutting inserts have an advantage over OS inserts in dry finishing turning of HVG steel (58 HRC), which increases with increasing cutting speed from 120 to 220 m/min. The reason for the formation of a functionally gradient fine-grained 2-layer structure with a change in chemical composition and increased cutting properties is the temperature gradient on the sample surface, the high activity of the aluminocarbothermic chemical interaction in the initial mixture, and the partial migration under the pressure of the HP melt of Al and  $Zr_2Al$  from the main structure into the contacting layer of colloidal graphite and their chemical interaction in an oxygen atmosphere.

**Keywords:** exothermic mixtures, zirconium dioxide, aluminum oxide, hot pressing, functionally gradient ceramics, microstructure, properties, cutting, wear intensity.

1. 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.
2. Скороход В.В. Порошковые материалы на основе тугоплавких металлов и соединений. Київ: Техника, 1982. 166 с.
3. Порошковая металлургия. Спеченные композиционные материалы / под ред. В. Штата. Пер. с нем. Москва: Металлургия, 1983. 520 с.
4. Jang B.-K., Enoki M., Kishi T., Oh H.-K. Effect of second phase on mechanical properties and toughening of  $Al_2O_3$  based ceramic composites. *Compos. Eng.* 1995. Vol. 5. 1275–1286.
5. Sherman D., Brandon D. Mechanical properties of hard materials and their relation to microstructure. *Adv. Eng. Mater.* 1999. Vol. 1, no. 3–4. P. 161–168.
6. Mamalis A.G., Gevorkyan E.S., Prokopiv M.M., Morozow D. Peculiarities of the formation of the structure of CMCs based on  $Al_2O_3$  micropowder and SiC nanopowder in the process of electrosintering. *Nanotechnol. Percept.* 2023. Vol. 19, no. 2. P. 68–79.
7. Aslan E., Camuşcu N., Birgören B. Design optimization of cutting parameters when turning hardened AISI 4140 steel (63 HRC) with  $Al_2O_3+TiCN$  mixed ceramic tool. *Mater. Design.* 2007. Vol. 28, no. 5. P. 1618–1622.
8. Shishkovsky I., Scherbakov V., Kakovkina N. Graded layered titanium composite structures with TiB<sub>2</sub> inclusions fabricated by selective laser melting. *Compos. Struct.* 2016. Vol. 169. P. 90–96.
9. Vovk R.V., Prokopiv N.M., Chishkala V.A., Kisliitsa M.V. Investigation of structure and properties of composite material  $Al_2O_3-SiC$  obtained by electroconsolidation process. *Functional Materials.* 2018. Vol. 25, no. 1. P. 43–47.
10. Krishnamurthy R., Sheldon B.W. Effect of Oxidation on Crack Deflection in  $SiC/Al_2O_3$  Laminated Ceramic Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88, no. 5. P. 1362–1365.
11. Merzhanov A.G. The theory of stable homogeneous combustion of condensed substances. *Combust. Flame.* 1969. Vol. 13, no. 2. P. 143–156.
12. Кислый П.С., Прокопів Н.М., Геворкян Э.С. Шихта для изготовления композиционного материала. А. с. 1759014 СССР. В35/12. Опубл. 01.05.92.
13. Прокопів Н.М., Горбань А.Е. Шихта для виготовлення композиційного матеріалу. А. с. 28622 UA. C2. Опубл. 29.12.99.
14. Прокопів Н.М., Горбань А.Е. Структурообразование при горячем прессовании шихты  $Cr_2O_3-AlN$ . *Сверхтв. материалы.* 1999. № 4. С. 36–39.
15. Siemiatkowski Z., Morozow D., Rucki M., Prokopiv M., Nerubatsy V., Voloshina L., Hevorkian E. Study in the durability of  $Cr_2O_3$ -based ceramic cutting tools. Conf.: *ERDev. Jelgava, Latvia.* 24–26 May, 2023. P. 269–274.
16. Prokopiv N., Kharchenko O., Gevorkyan E., Gutsalenko Yu. Exploring the process to obtain a composite based on  $Cr_2O_3-AlN$  using a method of hot pressing. *EEJET.* 2019. Vol. 99, no. 3/12. P. 17–21.

17. Prokopiv M.M., Harchenko O.V. Structure and properties of a tool material prepared by hot pressing from the exothermic mixture of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  micropowders. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 5. P. 302–310.
18. Прокопів Н.М., Бичевой В.Г., Кислый П.С. Взаимодействие тугоплавких оксидов с алюминием никеля. *Сверхтв. материалы.* 1991. № 3. С. 10–14.
19. Чиа Т.Д., Ванг Т.М., Жао В.Д., Лиу Т.Э. Микроструктура керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  спеченной методом СВС-синтеза. *Перспективные материалы.* 1999. № 6. С. 57–61.
20. Choi Y., Rhee S.-W. Reaction of  $\text{TiO}_2\text{-Al-C}$  in the combustion synthesis of  $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$  composite. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 78, no. 4. P. 986–992.
21. Tiandong X., Tianzuo L., Wenjun Zh., Tianmin W. The form of phases in the  $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$  composites combustion synthesized from  $\text{TiO}_2\text{-Al-C}$ . *J. Gansu Univ. Tehnol.* 1997. No. 1. P. 16–20.
22. Boudebane S., Boudebane A., Lemboub S., Mechachti S., Benchiheb O., Boutefnouchet H. The influence of additions on the self propagating high-temperature synthesis of  $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$  ceramics. *Annales de Chimie.* 2002. Vol. 27, no. 2, P. 1–15.
23. Lis J., Pampuch R., Stobierski L., Wisniewski A. Ceramic armor materials prepared by the self-propagating high-temperature synthesis (SHS). *9 Int. Conf. on Modern Materials and Technologies "Cimtec'98"*. Florence, Italy, 14–19 June, 1998. Florence: Grafiche Galeati, 1998. P. 49.
24. Прокопів Н.М., Дзелялов С.И. Металлографические и рентгеноструктурные исследование материалов, полученных при горячем прессовании смеси  $\text{ZrO}_{2(m)}\text{-Al-C}$  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.*
25. Прокопів М.М., Дзелялов С.І.. Шихта для виготовлення композиційного матеріалу: Пат. України на винахід № 81086; Заявл. 03.10.2006; Опубл. 26.11.2007. Бюл. № 12.
26. Прокопів Н.М., Якубов Ф.Я., Дзелялов С.И., Мельничук Ю.А. Стойкостные испытания керамики, горячепрессованной из смеси  $\text{ZrO}_2\text{-Al-C}$ , в условиях циклических ударных нагрузок. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* 2007. № 2. С. 82–86.
27. Прокопів Н.М., Якубов Ф.Я., Дзелялов С.И., Харченко О.В. Формирование градиентной структуры при горячем прессовании смеси  $\text{ZrO}_{2(m)}\text{-Al}$ . *Високі технології в машинобудуванні.* 2005. Вип. 2 (11). С. 316–321.
28. Prokopiv M.M., Harchenko O.V. Synthesis, structure, and properties. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 6. P. 387–397.

Надійшла до редакції 11.06.25

Після доопрацювання 13.06.25

Прийнята до опублікування 14.06.25