

УДК 621.762:666.3

Н. Ф. Гадзыра, Н. К. Давидчук, Я. Г. Тимошенко

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ПОРОШКОВОЙ ЛИГАТУРЫ В СИСТЕМЕ (SiC–C)–WO<sub>3</sub> И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

*Изучены процессы взаимодействия в системе (SiC–C)–WO<sub>3</sub> при высокотемпературном нагреве. Исследованы фазовый состав, структура и характеристики полученной высокодисперсной порошковой композиции (лигатуры). Создана горячепрессованная алюмооксидная керамика, упрочненная синтезированной лигатурой. Рассмотрено практическое использование полученного материала в качестве режущего инструмента.*

**Ключевые слова:** *нестехиометрический карбид кремния, оксид вольфрама, лигатура, горячее прессование, прочность зерен, режущие пластины.*

### Введение

В настоящее время широкое распространение находит оксидно-карбидная керамика, которую получают путем введения в состав оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) легирующих добавок карбидов хрома, титана, кремния, вольфрама, молибдена и сложных карбидов этих металлов. Такая керамика отличается высокой теплостойкостью (до 1200 °С) и износостойкостью, что позволяет использовать ее для обработки металла на высоких скоростях резки (при чистовом точении чугуна до 3700 м/мин), которые в 2 раза выше, чем для твердых сплавов [1–3]. Вместе с тем, в научной литературе отсутствуют данные о свойствах алюмооксидной керамики с добавлением одновременно карбида кремния и карбида вольфрама. Вызывает научный интерес использование для упрочнения алюмооксидной керамики лигатуры, которая представляет собой композиционный порошковый материал, образовавшийся в результате восстановления оксида вольфрама наноразмерным нестехиометрическим карбидом кремния.

Целью настоящей работы являлись исследование особенностей структурообразования нанодисперсного композиционного порошка на основе карбидов кремния и вольфрама, а также изучение возможности его использования в качестве лигатуры для упрочнения алюмооксидной режущей керамики.

### Методика эксперимента

Для получения исследуемого материала в качестве исходных компонентов использовали порошок нестехиометрического карбида кремния (твердый раствор углерода в карбиде кремния (SiC–C)) и мелкодисперсный оксид вольфрама. Синтезированный порошок нестехиометрического карбида кремния характеризуется кубическим типом структуры со сниженными параметрам решетки ( $a = 0,43528$  нм) и удельной поверхности (18–25 м<sup>2</sup>/г), которые отвечают среднему

---

© Гадзыра Николай Филиппович, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом Института проблем материаловедения (ИПМ) им. И. Н. Францевича НАН Украины; тел. 424-24-71; 543-95-47; Давидчук Надежда Константиновна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИПМ; тел. 424-24-71; 460-51-04; Тимошенко Ярослав Григорьевич, младший научный сотрудник этого же Института; раб. тел. 424-24-71; 03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3; факс: 424-21-31; e-mail: dep14@ipms.kiev.ua

размеру частиц, а именно 70–100 нм. Общее содержание примесей оксида кремния, оксинитрида и нитрида кремния не превышает 5–7 % [4].

Исходными компонентами горячего прессования выступали порошок оксида алюминия фирмы «Alcoa Alumina & Chemicals, LLC» со средним размером частиц 0,8 мкм, а также синтезированная порошковая лигатура, образованная в результате взаимодействия нестехиометрического карбида кремния с оксидом вольфрама. Смешивание смеси проводили в планетарной мельнице «Санд» в среде изопропилового спирта в течение 90 мин. Соотношение компонентов определялось тремя значениями (10, 30 и 50 %) путем введения синтезированного дисперсного продукта в состав оксида алюминия.

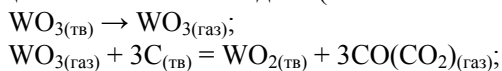
Высокотемпературный нагрев компонентов смеси проводили в модифицированной промышленной установке «СПД-120» для горячего прессования при температуре 1800 °С. Получение алюмооксидной керамики с добавлением полученной лигатуры осуществляли при температуре 1600 и 1800 °С в индукционной печи в проточном аргоне. Рентгеноструктурный анализ продуктов взаимодействия и фазового состава композиционной керамики проводили на дифрактометре «ДРОН-УМ1» (Cu K $\alpha$ -излучение). Удельную поверхность порошков определяли методом тепловой десорбции азота. Микроструктуру образованных образцов исследовали при помощи растрового электронного микроскопа «Superprobe-733». Микротвердость определяли на приборе «ПМТ-3» при нагрузке 0,2 кг, твердость по Виккерсу – при нагрузке 10 кг, по Роквеллу – при 60 кг.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Используя высокую восстановительную способность твердого раствора углерода в карбиде кремния, была синтезирована высокодисперсная порошковая лигатура, фазовый состав которой сформировался в результате восстановления оксида вольфрама карбидом кремния. Рентгеноструктурный анализ (рис. 1) показал, что в исследуемой системе процесс восстановления и формирование фазового состава проходят с существенными отличиями по сравнению с восстановлением других оксидов металлов [5], и в первую очередь следует отметить отсутствие в составе синтезированного продукта оксидных фаз и наличие фазы графита.

Также важным является то, что в составе полученной композиции отсутствуют силицидные и нитридные фазы. В составе сорбированного воздуха на поверхностях наноразмерных частиц карбида кремния и высокодисперсных зернах оксида вольфрама находится значительное количество азота – что при определенном температурном режиме делает возможным формирование азотсодержащих фаз (однако этого не происходит из-за поведения оксида вольфрама при высоких температурах). Начиная с 900 °С, оксид вольфрама уже демонстрирует свою нестабильность при наличии в системе углеродсодержащих фаз. И следует также отметить, что в составе нестехиометрического карбида кремния содержится некоторое количество свободного углерода, который принимает участие в соответствующем восстановительном процессе.

По мере развития процесса восстановления и роста температуры происходит сублимационная возгонка оксида вольфрама с образованием металлического вольфрама. В соответствии с литературными данными [6], схему химических реакций на начальных стадиях (начиная с 900 °С) можно представить так:



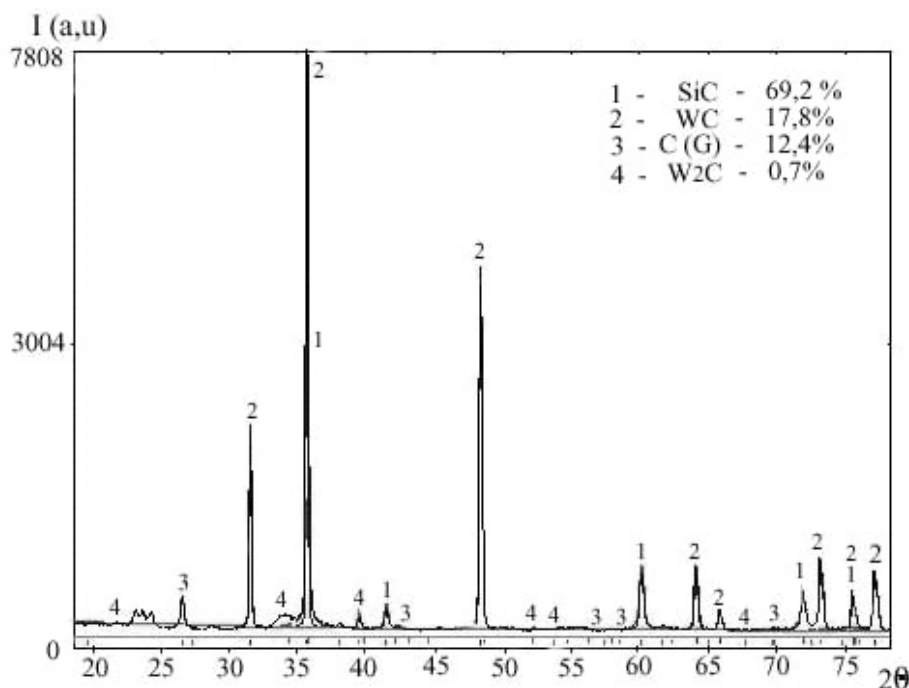
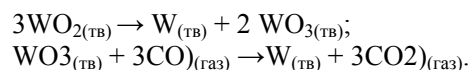
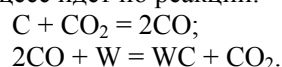


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы продукта взаимодействия в системе, в % (мас.), 70(SiC-C)-30WO<sub>3</sub> при температуре 1800 °С

Рост парциального давления газообразного оксида вольфрама на начальных стадиях процесса практически делает невозможным процессы окисления карбида кремния и формирования оксидных или оксинитридных фаз даже при повышении температуры до 1800 °С. При наличии в среде оксида углерода процесс идет по реакции:



Наличие в составе образовавшегося порошкового продукта фазы графита может быть связано с распадом образованного нестехиометрического карбида вольфрама. Согласно литературным данным, фаза  $\alpha$ -WC не имеет области гомогенности, поэтому отклонение от стехиометрического состава приводит к появлению W<sub>2</sub>C или графита. При повышении температуры  $\alpha$ -WC разлагается, образуя углерод и фазу  $\beta$ -WC [7], поэтому свободный углерод или графит могут способствовать образованию вторичного карбида кремния путем взаимодействия с монооксидом кремния – что приводит к росту доли этого карбида в конечном продукте.

Результаты многочисленных исследований системы W-C привели к заключению, что в этой системе существуют два карбида: W<sub>2</sub>C – с гексагональной плотно упакованной решеткой; монокарбид WC – с простой гексагональной решеткой [8]. При содержании 3,5 % (мас.) углерода образуется эвтектика с реликтной структурой W<sub>2</sub>C-WC. Согласно данным рентгенографического исследования, в нашем эксперименте в условиях восстановления оксида вольфрама наноразмерными частицами твердого раствора углерода в карбиде крем-

ния реализуется данная структура. Такая эвтектика характеризуется высокой дисперсностью структурных составляющих и чрезвычайно высокой твердостью, которая превышает твердость карбида вольфрама WC.

Удельная поверхность синтезированного продукта после его обработки в одноосной мельнице с участием керамических шаров составляет  $5,09 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Полученный порошковый материал, который характеризуется таким фазовым составом, в % (мас.), как  $69,2\text{SiC}-7,8\text{WC}-12,8\text{C0}-7\text{W}_2\text{C}$ , был использован в качестве лигатуры для повышения механических характеристик горячепрессованной алюмооксидной керамики. Соотношение компонентов определялось тремя значениями (10, 30 и 50 %) массовой доли дисперсного продукта, который вводили в состав порошка оксида алюминия. В качестве образца для исследований был использован образец, полученный горячим прессованием порошковой смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10 \%$  синтезированного продукта вышеупомянутого состава. Дальнейший анализ результатов рентгенографического исследования, представленный на рис. 2, показал, что при добавлении лигатуры такого состава процесс формирования плотной керамики осуществляется практически без участия аморфных фаз, так как форма рентгеновских пиков является достаточно острой и не наблюдается галло у малоугловой части спектра.

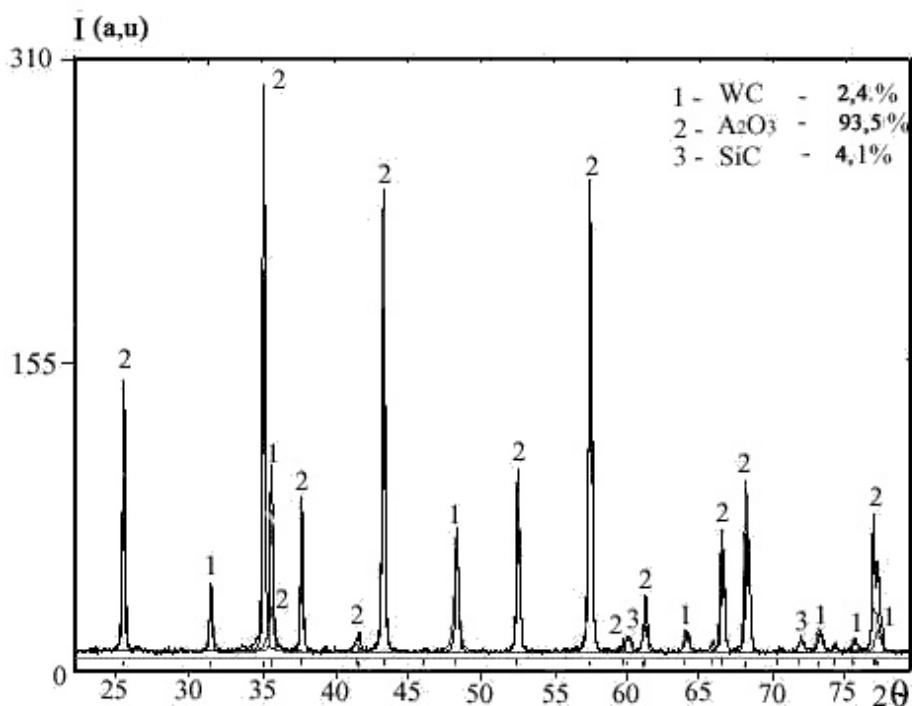


Рис. 2. Фрагмент рентнограммы горячепрессованной алюмооксидной керамики с добавлением 10 % синтезированной композиционной лигатуры

Анализ решетки оксида алюминия показал, что в процессе горячего прессования происходит формирование структуры твердого раствора. В целом сформированная структура является несильно напряженной и искаженной влиянием дисперсных частиц синтезированной композиционной порошковой лигатуры.

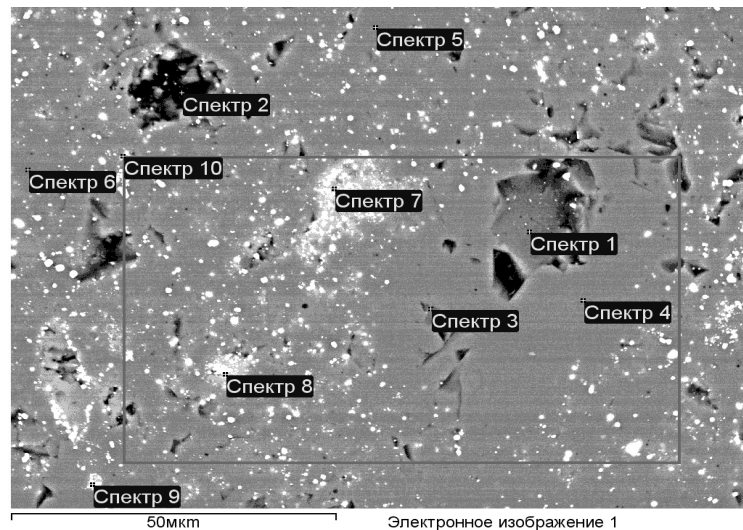


Рис. 3. Фрагмент микроструктуры горячепрессованной алюмооксидной керамики с добавлением 10 % синтезированной композиционной порошковой лигатуры состава, в % (мас.), 69,2SiC–7,8WC–12,8C–0,7W<sub>2</sub>C

Электронно-микроскопическим исследованием микроструктуры спеченного образца (рис. 3) установлено, что в его объеме содержатся высокодисперсные частицы (которые могут принадлежать фазе карбида кремния (спектры 2, 7, 8, на рис. 3) и карбида вольфрама (спектр 9 на рис. 3)), которые равномерно распределяются в теле кристаллитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Данное явление обеспечивает эффект дисперсного упрочнения керамики.

Благодаря отсутствию агломерированных состояний в исходной смеси перед горячим прессованием, распределение фаз лигатуры является достаточно однородным и только на некоторых участках структуры наблюдаются некоторая неоднородность и наличие пористости (см. черные контрасты на электронно-микроскопическом изображении), которые могут быть обусловлены наличием агломерированных состояний матричных частиц оксида алюминия. Размеры таких участков не превышают 50 мкм и практически не содержат разветвлений аморфных фаз, которые на изображениях проявляются темными контрастами.

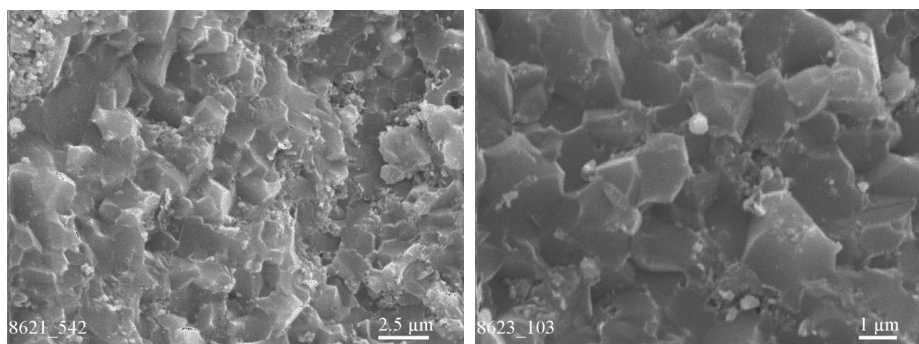
Химический состав обозначенных спектров фрагмента лигатуры представлен в табл. 1. Распределение элементов в структуре керамики показал, что белые точечные образования с размерами 3–5 мкм содержат все элементы, которые входят в состав фаз лигатуры. На изображениях с максимальным увеличением четко видно, что минимальный размер таких белых точечных образований составляет меньше одного микрона, а их средний размер не превышает 2–3 мкм.

Более крупные образования имеют размер 5–7 мкм, что может свидетельствовать о значительном повышении трещиностойкости материала. Эффект дисперсного упрочнения алюмооксидной матрицы высокодисперсными частицами вводимой лигатуры подтверждается изучением электронных изображений излома горячепрессованной керамики (рис. 4). Излом происходит по телу зерен с образованием характерного ступенчатого рельефа (высота ступени небольшая, т.е. рельеф довольно гладкий).

Таблица 1

## Химический состав выделенных спектров фрагмента микроструктуры горячепрессованной керамики

Спектр 1	Содержание химических элементов, % (мас.)				
	С 2	О 3	Al 4	Si 5	W 6
1	18,38	42,23	39,07	0,33	-
2	55,12	22,05	6,14	16,69	-
3	8,86	46,05	45,09	-	-
4	-	48,04	51,96	-	-
5	-	48,27	51,73	-	-
6	-	48,40	51,60	-	-
7	17,56	19,23	5,59	53,94	3,68
8	25,58	9,31	7,38	48,81	8,92
9	16,84	20,62	18,27	31,49	12,79
10	6,89	44,18	40,45	6,35	2,13

Рис. 4. Участки излома горячепрессованной керамики в системе 90 %  $Al_2O_3$  + 10 % лигатуры

Как следует из рис. 4, зерна с размерами 2–5 мкм относятся к фазе оксида алюминия. Высокодисперсные частицы лигатуры, которые располагаются в теле крупных зерен, имеют размеры намного меньше 1 микрона (можно предположить, что такие легированные зерна обладают высоким значением прочности).

Среднее значение показателя прочности зерен полученного керамического материала  $P = 4,04$  Н находится в пределах интервала 3,36–4,49 с доверительной вероятностью 95 %, то есть  $\Delta P^+ = +0,45$ ,  $\Delta P^- = -0,68$ .

Среднее же значение показателя прочности электрокорунда  $P = 3,52$  Н находится в пределах интервала 2,89–3,93 с доверительной вероятностью 95 %, то есть  $\Delta P^+ = +0,42$ ,  $\Delta P^- = -0,63$ . Сравнивая эти значения, можно констатировать, что прочность зерна исследуемого материала превышает прочность зерна электрокорунда на 10 %.

В процессе эксперимента были исследованы механические свойства горячепрессованных образцов на основе  $Al_2O_3$  (с содержанием в их исходной смеси, соответственно, 10 и 30 % синтезированной лигатуры).

Результаты измерений показывают, что с увеличением содержания лигатуры в составе исходной смеси при спекании возрастает плотность образца, а значения твердости и трещиностойкости отличаются незначительно. Сочетание повышенных значений твердости и трещиностойкости полученной алю-

моксидной керамики дает возможность использовать ее в качестве материала для режущих инструментов. В частности, на основе полученных образцов были изготовлены сменные многогранные пластины, которые были использованы для обработки закаленной стали ШХ15, имеющей твердость  $HRC = 62-64$ .

Таблица 2

Механические характеристики горячепрессованных образцов

№ п/п	Состав исходной смеси	Механические характеристики			
		Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Твердость HRA	Твердость HV <sub>10</sub> , ГПа	Трещиностойкость K <sub>1с</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>
1	90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10 % лигатуры	3,8	89,6	17,8	6,4
2	70 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 30 % лигатуры	4,3	91,7	17,3	6,3

Испытания проводили в следующем режиме:  $V = 55, 100$  м/мин;  $S = 0, 05$  мм/об,  $t_{рез} = 0,5$  мм,  $HRC = 62-64$  (где:  $V$  – скорость резки;  $S$  – подача резки;  $t$  – ее глубина). В начале процесса резки износ пластин практически не наблюдается, а потом возникают мелкие сколы. Согласно литературным данным [9], износ режущего керамического материала по задней грани считается критическим при достижении величины 0,4 мм. Результаты испытаний (табл. 3) показали, что лучшими характеристиками обладает керамика, содержащая 30 % лигатуры, так как в процессе горячего прессования удалось достичь более высокого значения плотности керамики (4,33 г/см<sup>3</sup>). Следует также отметить, что значения критерия износа таких марок керамики, как силинит Р, силинит Р1 и ВOK71, при аналогичных режимах резки находятся в пределах 0,05–0,08, а поэтому можно констатировать, что режущие свойства полученной керамики не уступают свойствам известных марок режущей керамики.

Керамика, содержащая 10 % лигатуры, имеет высокодисперсную структуру, но закрытая пористость образца, о которой свидетельствует невысокая плотность данной керамики (3,84 г/см<sup>3</sup>), оказала влияние на ее режущие свойства, а поэтому при одинаковых режимах резки происходит скол задней стенки образца.

Таблица 3

Результаты испытаний режущих свойств горячепрессованной алюмооксидной керамики при добавлении высокодисперсной лигатуры

№ п/п	Состав исходной смеси	Скорость резания, об/мин				
		50			100	
		1,5 мин	2 мин	15 мин	2 мин	2,5 мин
Износ h <sub>з</sub> , мм						
1.	70 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 30 % лигатуры	0,03	0,05	0,07	–	0,1

### Выводы

Композиционный порошковый продукт, полученный путем восстановления оксида вольфрама наноразмерным нестехиометрическим карбидом кремния, способствует формированию матричной алюмооксидной керамики с вы-

соким уровнем характеристик – за счет легирования зерен и образования многокомпонентных дисперсных эвтектик.

Горячее прессование оксида алюминия при добавлении синтезированных композиционных порошковых продуктов (лигатур) приводит к формированию поликристаллического состояния с высоким уровнем прочности зерен, который превышает прочность монокристаллического состояния электрокорундовых зерен.

Созданные композиты на основе оксида алюминия демонстрируют высокие режательные характеристики при обработке закаленных легированных сталей, причем эти характеристики превышают свойства режущего инструмента на основе нитрида кремния.

*Вивчено процеси взаємодії в системі (SiC–C)–WO<sub>3</sub> при високотемпературному нагріванні. Досліджено фазовий склад, структуру та характеристики отриманої високодисперсної порошкової композиції (лігатури). Створену гарячепресовану кераміку зміцнено синтезованою лігатурою. Розглянуто практичне застосування отриманого матеріалу в якості ріжучого інструменту.*

**Ключові слова:** нестехіометричний карбід кремнію, оксид вольфраму, лігатура, гаряче пресування, міцність зерен, ріжучі пластини.

*The processes of interaction in the system (SiC–C)–WO<sub>3</sub> at high temperature have been studied. The phase composition, structure and characteristics of the prepared finely divided powder composition (ligatures) have been investigated. Created hot-pressed alumina ceramic was reinforced by synthesized ligature. Practical using the material obtained as a cutting instrument have been reviewed.*

**Keywords:** non-stoichiometric silicon carbide, tungsten oxide, ligature, hot pressing, grain strength, cutting inserts.

1. Самсонов Г. В. Свойства, методы получения и области применения тугоплавких карбидов и сплавов на их основе / Г. В. Самсонов, Т. Я. Косолапова, Л. Т. Домасевич. – К.: Наук. думка, 1974. – 208 с.
2. *Высокотемпературные карбиды*: сб. статей. – К.: Наук. думка, 1975. – 192 с.
3. *Карбиды и сплавы на их основе*: сборник. – К.: Наук. думка, 1976. – 121 с.
4. 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.
5. Давидчук Н. К. Получение композиционного порошкового материала восстановлением оксида хрома нестехиометрическим карбидом кремния и его практическое применение // Современные проблемы физического материаловедения: сб. тр. ИПМ НАН Украины. – 2013. – № 22. – С.16–34.
6. Скороход В. В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов / В. В. Скороход, Ю. М. Солонин, И. В. Уварова. – К.: Наук. думка, 1990. – 246 с.
7. Лебухова Н. Ф. Углетермическое восстановление вольфраматов кобальта и никеля / Н. Ф. Лебухова, Н. В. Карпович // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 357–362.
8. Курлов А. С. Карбиды вольфрама: структура, свойства и применение в твердых сплавах / А. С. Курлов, А. И. Гусев. – Springer: Ser. «Materials Science», 2013. – 253 с.
9. Гнесин Г. Г. Керамические инструментальные материалы / Г. Г. Гнесин, И. И. Осипова, Г. Д. Ронталь и др. – К.: Техника, 1991. – 388 с.