



УДК 621.762

Я. Г. Тимошенко, М. П. Гадзира,
член-кореспондент НАН України **Г. Г. Гнесін, Н. К. Давидчук,**
В. Б. Галямін

Створення наноструктурованої перлітної сталі шляхом легування заліза наноконпозиційним порошком на основі нестехіометричного карбїду кремнію

Вивчено процеси формування композиційних матеріалів на основі заліза при використанні синтезованих дисперсних порошкових продуктів у системі SiC — Fe₂O₃ як лігатури. Виявлено, що отримані сплави мають структуру нанорозмірного перліту. Встановлено, що введення синтезованих дисперсних порошкових продуктів у розплав заліза сприяє високому рівню механічних характеристик, зокрема, показника межі плинності (1420–1790 МПа). Розглянуто вплив різних стадій термічної обробки на механічні характеристики створеного сплаву.

Одним із перспективних напрямів в області порошкової металургії є отримання матеріалів та виробів з субмікрокристалічною структурою для досягнення в них високих показників фізико-механічних та експлуатаційних властивостей [1]. Підвищення механічних властивостей конструкційних матеріалів здійснюється за рахунок формування в них ультрадрібнозернистої структури з розміром зерна до 1 мкм [2]. Корозійностійка аустенітна сталь 12X18H10T після рівноканального кутового пресування при кімнатній температурі з розміром зерна 100 нм має межу плинності 1340 МПа, що фактично в 6 разів перевищує межу плинності цієї сталі після термообробки. При цьому пластичність зберігається на достатньо високому для такої міцності рівні $\delta = 27\%$ [3]. Тому мета даної роботи полягала у вивченні процесів формування структури високоміцного сплаву на основі заліза при використанні синтезованих дисперсних порошкових продуктів у системі SiC — Fe₂O₃ як лігатури, а також дослідження їх механічних характеристик.

Методика експерименту. Для формування металокомпозиційного матеріалу як вихідних компонентів використовували порошок залізо марки ПЖР4М3 Броварського казенного заводу порошкової металургії (питома поверхня порошку 0,03–0,072 м²/г) та синтезований дисперсний порошок продукт у системі SiC — Fe₂O₃. Порошковий матеріал отримували з порошку нанорозмірного нестехіометричного карбїду кремнію (твердий розчин вуглецю в карбїді кремнію (SiC–C)) [3, 4], залізоокисного червоного пігменту (α -Fe₂O₃)

© Я. Г. Тимошенко, М. П. Гадзира, Г. Г. Гнесін, Н. К. Давидчук, В. Б. Галямін, 2013

(ТУ 6-10-2029-86) та дисперсного порошку спеченого концентрату залізної руди (СКЗР) Полтавського ГЗК у вигляді котунів (ТУ 14-9-385-92). Порошкові компоненти SiC–C, Fe₂O₃ та СКЗР змішували на установці “Санд” в керамічних барабанах з твердосплавними кульками (WC–Co), у середовищі дистильованої води впродовж 1 год. Співвідношення маси шихти до маси розмелювальних тіл становило 1 : 6.

Термічну обробку порошкових сумішей системи $x\text{SiC} - (100 - x)\text{Fe}_2\text{O}_3$, де $x = 10-90\%$, проводили в індукційній печі в середовищі проточного аргону при 1400 °С впродовж 1 год. Отриманий порошок матеріал гомогенізували на установці “Санд” 30 хв.

Формування металевих композитів здійснювали шляхом змішування порошкового заліза та синтезованого дисперсного порошкового матеріалу на вказаній установці впродовж 30 хв. Отримані порошкові суміші системи Fe – 3% лігатура (продукт взаємодії в системі SiC–C – Fe₂O₃ та (SiC–C) – СКЗР) плавлять в індукційній печі при 1700 °С 40 хв без захисного середовища, використовуючи шліф порошок оксиду алюмінію як засипку. Отримані сплави кували при 900 °С та прокатували на двохвалковому стані ИМ-3 до загальної деформації понад 80%. Відпал зразків проводили в печі опору при 700 °С впродовж 2 год з подальшим охолодженням разом з піччю.

Аналіз отриманих результатів. З даних рентгеноструктурного аналізу (табл. 1) випливає, що термічна обробка порошкових сумішей системи SiC–C – Fe₂O₃ призводить до формування гетерофазного складу. Закономірним є зменшення вмісту залишкового високодисперсного карбиду кремнію в порошкових продуктах, що пов'язано з відновлювальними процесами оксиду заліза.

При заміні оксиду заліза дисперсним порошком СКЗР (ТУ 14-9-385-92) істотних змін у формуванні фазового складу не відбувається (табл. 2) – термічна обробка того самого ступеня. Також реалізується процес повного відновлення заліза. Звертає на себе увагу значне збільшення вмісту SiO₂ у порівнянні з композиціями, отриманими з використанням порошку оксиду заліза (див. табл. 1). Підвищений вміст фази α-кристобаліту пояснюється складом СКЗР, який містить до 20% за масою оксиду кремнію (ТУ 14-9-385-92).

Таблиця 1. Фазовий склад продуктів взаємодії в системі SiC–C – Fe₂O₃ після термічної обробки

Номер складу лігатури	Вихідний масовий склад композитів, %	Вміст фаз, %					
		SiC	SiO ₂	β-Si ₃ N ₄	Si ₂ N ₂ O	Fe ₂ Si	Fe ₅ Si ₃
1	90 SiC–C – 10 Fe ₂ O ₃	62,1	–	26,4	4,5	5,1	1,9
2	80 SiC–C – 20 Fe ₂ O ₃	60,3	–	14,5	7,3	12,9	5,0
3	70 SiC–C – 30 Fe ₂ O ₃	56,4	–	8,1	9,2	19,0	7,3
4	60 SiC–C – 40 Fe ₂ O ₃	43,6	–	6,4	9,3	27,2	13,5
5	50 SiC–C – 50 Fe ₂ O ₃	33,8	14,7	–	–	33,1	18,4
6	40 SiC–C – 60 Fe ₂ O ₃	14,1	23,2	–	–	37,2	25,5

Таблиця 2. Фазовий склад продуктів взаємодії в системі SiC–C – СКЗР після термічної обробки

Номер складу лігатури	Вихідний масовий склад композитів, %	Вміст фаз, %							
		SiC	SiO ₂	Si ₂ N ₂ O	Fe ₂ Si	Fe ₅ Si ₃	FeO	Fe ₃ Si	Fe ₇ C ₃
1*	90 SiC–C – 10 СКЗР	80,1	4,0	9,5	2,8	3,6	–	–	–
2*	80 SiC–C – 20 СКЗР	74,2	9,3	–	9,6	6,9	–	–	–
3*	70 SiC–C – 30 СКЗР	58,3	11,8	–	12,9	11,7	5,3	–	–
4*	60 SiC–C – 40 СКЗР	42,0	22,2	–	14,0	16,1	5,7	–	–
5*	50 SiC–C – 50 СКЗР	31,1	25,4	–	14,5	22,3	6,7	–	–
6*	40 SiC–C – 60 СКЗР	23,8	28,3	–	15,3	25,9	6,7	–	–

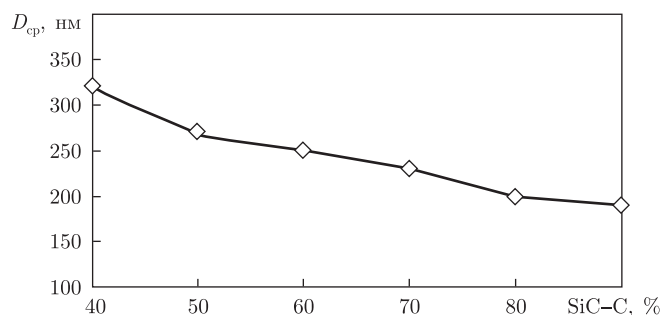


Рис. 1. Залежність середнього розміру диспергованих частинок продуктів взаємодії в системі SiC–C – Fe₂O₃ після термічної обробки від масового вмісту порошку (SiC–C)

Подрібнення продуктів взаємодії після термічної обробки в планетарному млині призводить до формування дисперсного стану (рис. 1). Як видно з рисунку, зменшення середнього розміру частинок спостерігається в порошкових продуктах із зростанням вмісту SiC–C.

Сформовані з порошкового заліза та синтезованого дисперсного порошкового продукту в системі SiC–C – Fe₂O₃ та SiC–C – СКЗР суміші брикетувались у сталій прес-формі для їх подальшого розміщення в графітовому тиглі з використанням засипки із шліф порошку оксиду алюмінію. Завдяки такій методиці вдалося отримати однорідні за структурою злитки з гладкою поверхнею.

Для виявлення впливу частки карбіду кремнію в складі лігатури на формування властивостей сплавлених зразків було проведено дослідження з використанням продукту, утвореного в системі $x(\text{SiC–C}) - (100 - x)\text{Fe}_2\text{O}_3$, де $x \geq 40\%$.

Як видно з рис. 2, *a* показник межі плинності композиційних матеріалів, що пройшли стадії гарячого кування та холодного прокатування, прямо пропорційний масовому вмісту SiC в лігатурі (див. табл. 1). Початок графіка (крива 1) свідчить про майже однаковий вміст SiC–C у складі лігатури № 1 й № 2. Різкий хід кривої вниз спостерігається з 3 до 6 складу включно. Це пов'язано зі зниженням вмісту SiC–C в складі лігатур. Залежно від складу лігатури межа плинності змінюється в інтервалі 1420–1790 МПа. Відомо, що при холодній прокатці сталі зі збільшенням ступеня деформації підвищуються всі характеристики міцності: межа плинності, міцності та твердість [5].

Аналогічна залежність показника межі плинності від вмісту SiC у складі лігатур, що утворені в системі SiC–C – СКЗР, проявляється ходом кривої 2 на рис. 2, *a*. Більш високий показник межі плинності для зразка № 2* відносно зразка № 1* зумовлений меншим вмістом оксидних фаз (див. табл. 2). Для зразка № 1* загальний вміст оксидних фаз становить 13,5%, а для зразка № 2* – 9,3%. Незважаючи на 80,1% вміст карбіду кремнію у складі лігатури № 1*, що на 6% більше, ніж у складі лігатури зразка № 2*, все ж таки рівень межі плинності поступається за рахунок ефективнішого сприйняття розплавом заліза без оксидних складових лігатури. Загальний вміст таких фаз різний для зразків № 1* й № 2* і становить 86,5 й 90,7% відповідно. Це може бути причиною переваги значення межі плинності.

Рентгенофазовий аналіз сплавлених зразків показав, що вони складаються з однієї фази фериту $\alpha\text{-Fe}$. Значення параметра ґратки цієї фази ($a = 0,28716 \text{ нм}$) на 0,3% більше за параметр ґратки нормального фериту (0,28620 нм), що свідчить про формування твердого розчину вуглецю та кремнію в залізі. Як відомо, навіть при швидкому нагріві зразків чистого Fe до 1400–1500 °C ще до його розплавлення в місці контакту з SiC утворюється рідка

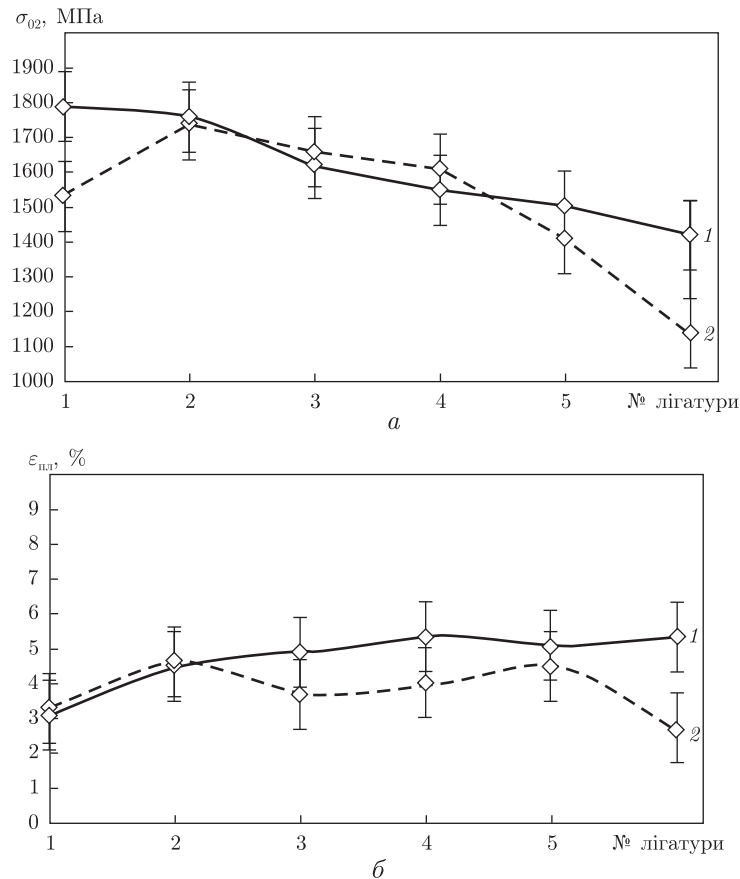


Рис. 2. Залежність межі плинності (а) та коефіцієнта пластичності (б) зразків системи Fe — 3% лігатура від вмісту SiC у складі лігатури:
Система: SiC—C — Fe₂O₃ (1); SiC—C — СКЗР (2)

фаза в результаті дифузійного насичення металу кремнієм і вуглецем. Ця рідка фаза добре змочує поверхню SiC. При повному розплавленні металу відбувається енергійне розчинення карбиду кремнію [6]. В процесі формування злитку відбувається повна розчинність усіх складових фаз лігатури, що в подальшому спричинює формування зародків кристалізації з одночасним утворенням високодисперсного евтектоїдного структурного стану. Саме такий стан обумовлений вмістом вуглецю і його розподілом у структурі зразків.

Значення коефіцієнта пластичності холоднокатаних зразків системи Fe — 3% лігатура (див. б на рис. 2) зростає зі зменшенням показника межі плинності. Як відомо, при деформації металів відбувається їх зміцнення за рахунок створення розгалуженої сітки дислокацій або стінок в результаті чого показники міцності підвищуються, а показники пластичності знижуються [7]. Найбільше значення коефіцієнта пластичності становить 5,4% для зразка, що характеризується межею плинності 1550 МПа. Менші показники коефіцієнта пластичності (крива 2) (див. б на рис. 2) для зразків, що були утворені з використанням лігатури з участю меленого СКЗР, пов'язані із вмістом оксиду кремнію до 20% у вихідному складі (ТУ 14-9-385-92).

Проведення холодної ущільнюючої прокатки композиційних матеріалів системи Fe — 3% лігатура підвищує показники межі плинності майже на 400 МПа у порівнянні зі зразками

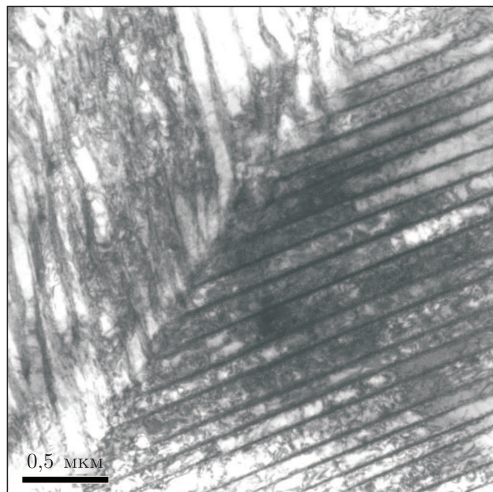


Рис. 3. Фрагмент мікроструктури (ПЕМ) кованиго та холоднокатаного зразка з вмістом 3% лігатури, утвореного за участю складу лігатури № 1

після гарячого кування. Відпал кованих та холоднокатаних зразків при температурі 700 °С впродовж 2 год призводить до значного зниження межі плинності. Згідно табл. 3, таке зниження відбувається майже вдвічі в порівнянні до значень межі плинності для зразків, що не проходили стадію відпалу. Слід зазначити, що температура відпалу не перевищувала температуру переходу α -Fe у γ -Fe, тобто всі релаксаційні процеси у структурі проходили в умовах стабільності фази фериту. За даними [8], межа плинності перлітної сталі 60Г після відпалу з тонкопластинчастою структурою становить 790 МПа, що майже вдвічі перевищує межу плинності сталі з грубопластинчастою (400 МПа) структурою.

Дослідження мікроструктури кованих та холоднокатаних металокомпозитів системи Fe — 3% лігатура (рис. 3) з різним складом лігатури істотних відмінностей у структурі зразків не виявило. Загальною характеристикою є прояв типового контрасту, що пов'язаний із структурою високодисперсного перліту. Карбідні пластинчасті утворення спостерігаються на всіх ділянках структури. Також виявлена їх переважна орієнтація в межах малих за розміром об'ємах, які для зразка з вищим значенням межі плинності є дещо меншими (див. рис. 3).

Холодне прокатування попередньо кованих зразків призводить до утворення на зображеннях характерного контрасту, що зумовлений наявністю в структурі дислокаційних сіток та стінки. Також є прояв високодисперсної перлітної структури (рис. 4).

Таблиця 3. Межа плинності зразків системи Fe — 3% лігатура після різних стадій термічної обробки (гаряче кування, холодна прокатка та відпал)

Склад сплавлених зразків	Ковані композиц. матеріали	Ковані та холоднокатані	Ковані, холоднокатані та відпалені
3% (лігатура № 1) — 97% Fe	1387	1790	912
3% (лігатура № 3) — 97% Fe	1217	1626	750
3% (лігатура № 4) — 97% Fe	1177	1542	640
3% (лігатура № 2*) — 97% Fe	1330	1738	757
3% (лігатура № 3*) — 97% Fe	1251	1650	652
3% (лігатура № 4*) — 97% Fe	1139	1640	631

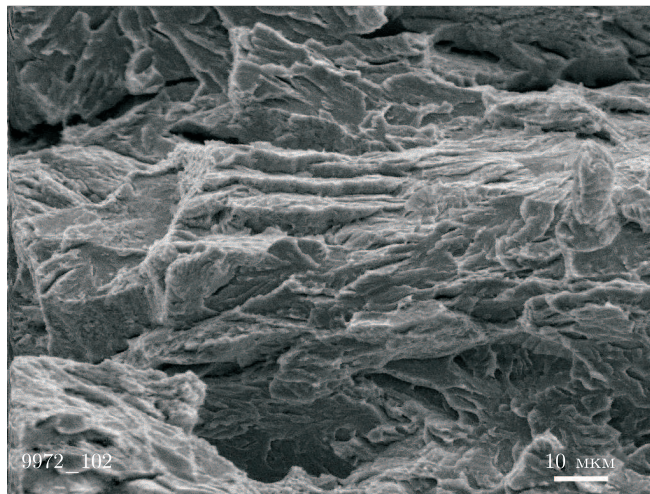


Рис. 4. Фрагмент мікроструктури (РЕМ злому поверхні) кованого та холоднокатаного зразка з вмістом 3% лігатури, утвореного за участю складу лігатури № 1

Проведення холодної ущільнюючої прокатки кованих композиційних матеріалів системи Fe — 3% лігатура сприяє підвищенню механічних характеристик майже в 2 рази в порівнянні з промисловою тонколистовою вальцьованою конструкційною вуглецевою сталлю звичайної якості Ст3сп (див. табл. 4). За міцністю створені композити не поступаються високоміцній арматурній сталі, що проходить стадію спеціальної термічної обробки.

Таким чином за результатами дослідження можна зробити такі висновки.

Формування композиційних матеріалів на основі заліза з використанням синтезованих дисперсних порошкових продуктів у системі SiC — Fe₂O₃ як лігатури проходить з повним розчиненням легуючих компонентів та формуванням однорідної феритної структури.

Механічні характеристики композиційних матеріалів системи Fe — 3% лігатура залежать від масового вмісту SiC у лігатурі. Проведення холодного прокатування кованих композиційних матеріалів Fe — 3% лігатура сприяє підвищенню показників межі плинності від 1420 до 1790 МПа залежно від складу лігатури. Відпал цих зразків призводить до зниження межі плинності майже вдвічі.

Композиційні матеріали системи Fe — 3% лігатура мають структуру нанорозмірного перліту. Холодне прокатування попередньо кованих зразків призводить до утворення на зображеннях злому характерного контрасту, що зумовлений наявністю в структурі дислокаційних сіток та текстурованих зерен фериту.

Таблиця 4. Порівняльні характеристики механічних властивостей промислових листових, арматурних сталей та металокомпозитів, отриманих шляхом введення в залізну матрицю порошкової лігатури складу № 2 та № 6

Сплав, % за масою	Межа плинності, МПа	Межа міцності, МПа	Мікротвердість, ГПа
Ст3сп	235	530	1,32
Ст5сп	255	680	—
В500С	600	700	—
Ат1000	1000	1250	—
97% Fe — 3% лігатура (№ 2)	1760	2000	4,90
97% Fe — 3% лігатура (№ 6)	1420	1653	3,94

1. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – Москва: Физматлит, 2001. – 224 с.
2. Meyers M. A., Mishra A., Benson D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials // Progr. Mater. Sci. – 2006. – **51**. – P. 427–556.
3. Gadzyra M. P., Gnesin G. G., Mykhaylyk O. O., Andreyev O. V. Synthesis and structural peculiarities of nonstoichiometric β – SiC // Diamonds and Related Materials. – 1998. – **7**. – P. 1466–1470.
4. Гадзыра Н. Ф., Гнесин Г. Г., Михайлик А. А. Механизм образования твердого раствора углерода в карбиде кремния // Порошк. металлургия. – 2001. – № 9./10. – С. 15–18.
5. Диомидов Б. Б., Литовченко Н. В. Технология прокатного производства. – Москва: Металлургия, 1979. – 488 с.
6. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. – Москва: Металлургия, 1977. – 216 с.
7. Виноградов Г. А., Семенов Ю. Н., Катрус О. А., Каташинский В. П. Прокатка металлических порошков. – Москва: Металлургия, 1969. – 382 с.
8. Изотов В. И., Поздняков В. А., Лукьяненко Е. В. и др. Влияние дисперсности перлита на механические свойства, деформационное поведение и характер разрушения высокоуглеродистой стали // Физика металлов и металловедение. – 2007. – **13**, № 5. – С. 549–560.

Інститут проблем матеріалознавства
і.м. І. М. Францевича НАН України, Київ

Надійшло до редакції 08.04.2013

Я. Г. Тимошенко, Н. Ф. Гадзыра,
член-корреспондент НАН України **Г. Г. Гнесин, Н. К. Давидчук,**
В. Б. Гальямин

**Создание наноструктурной перлитной стали путем легирования
железа нанокпозиционным порошком на основе
нестехиометрического карбида кремния**

Изучены процессы формирования композиционных материалов на основе железа при использовании синтезированных дисперсных порошковых продуктов в системе SiC – Fe₂O₃ в качестве лигатуры. Обнаружено, что полученные сплавы имеют структуру наноразмерного перлита. Установлено, что введение синтезированных дисперсных порошковых продуктов в расплав железа способствует высокому уровню механических характеристик, в частности, показателя предела текучести (1420–1790 МПа). Рассмотрено влияние различных стадий термической обработки на механические свойства созданного сплава.

Ya. G. Tymoshenko, M. P. Gadzyra,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **G. G. Gnesin, N. K. Davydchuk,**
V. B. Galyamin

**Creation of nanostructured pearlitic steel by the alloying of iron by a
nanocomposite powder on the base of non-stoichiometric silicon carbide**

The processes of formation of Fe-based composite materials with the use of synthesized dispersed powder products in the system SiC – Fe₂O₃ as alloy are studied. It is found that the obtained alloys have structure of nanosized pearlite. It is established that the introduction of the synthesized dispersed powder products to melted iron favors a high level of the mechanical characteristics, in particular, the yield strength (1420–1790 MPa). The influences of the various stages of heat treatment on the mechanical properties of the alloy are examined.