

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

ТИМОШЕНКО ЯРОСЛАВ ГРИГОРОВИЧ



УДК 621.762:669.1.004.12

**ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ НАНОРОЗМІРНОГО КАРБІДУ КРЕМНІЮ З
ОКСИДОМ ЗАЛІЗА ПРИ ТЕРМІЧНОМУ СИНТЕЗІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ
МОДИФІКАТОРІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ КОМПЗИТІВ З КЕРАМІЧНОЮ
ТА МЕТАЛЕВОЮ МАТРИЦЕЮ**

Спеціальність 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ.

Науковий керівник:

доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Гадзира Микола Пилипович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ,
завідувач лабораторії наноструктурованих матеріалів
на основі тугоплавких сполук відділу неоксидних
тугоплавких матеріалів та функціональної кераміки

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Фесенко Ігор Павлович,
Інститут надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ,
провідний науковий співробітник відділу передових
технологій високих тисків, дисперсних матеріалів і
спікання кераміки

кандидат технічних наук, професор
Степанчук Анатолій Миколайович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського» МОН України,
професор кафедри високотемпературних матеріалів і
порошкової металургії Інженерно-фізичного
факультету

Захист відбудеться «20» березня 2017 р. о 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 при Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3 у залі засідань вченої ради (корпус Б, к. 208).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розісланий « 4 » лютого 2017 р.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03
кандидат технічних наук



О. В. Хоменко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Карбід кремнію має широке застосування у металургії, виробництві вогнетривів, абразивних матеріалів та кераміки. У вогнетривах карбід кремнію входить як складова шихти динасових, глиноземних, шамотних та інших матеріалів, основними компонентами яких є SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO та інші, з якими він не взаємодіє при високих температурах та забезпечує тривале використання при виробництві сталі. Оксиди заліза, які містяться у шлаку, при взаємодії з карбідом кремнію утворюють облямівки з феросиліцію, які захищають вогнетриви від розмивання. Відомо, що при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ оксиди заліза мають слабку взаємодію з вогнетривами на основі карбіду кремнію.

В даний час нанорозмірний карбід кремнію є складовою частиною наповнювачів порошкових дротів, що застосовуються для розкислення сталі та чавуну, зварювання та наплавлення. Порошкові дроти мають багатофазний склад, основними компонентами якого є феросплави для легування, карбідні сполуки для самозахисту від окиснення та оксидні сполуки для очищення границь зерен від оксидів, кращого сплавлення шлаку і видалення його з наплавленого металу. Карбід кремнію може бути використаний як самофлюсівна компонента для забезпечення захисту металу від окиснення та формування наплавки без оксидів. Відомо, що використання карбіду кремнію підвищує стійкість наплавленого металу проти абразивного зношування.

Сучасний напрямок металургії пов'язаний з технологією виробництва губчастого заліза, або заліза прямого відновлення DRI (Direct Reduced Iron), яке використовують при виплавці сталі здебільшого електродуговим способом, що дає змогу отримувати високоякісний метал. Виробництво високоякісної сталі забезпечується введенням багатофазних шлакоутворюючих, розкиснюючих та легуючих лігатур. І саме такі багатофазні порошкові продукти, які містять нанорозмірний SiC та оксидні сполуки, поряд з традиційними феросплавами потребують більш широкого дослідження в зв'язку з розвитком нанотехнології спеціальних лігатур для високоміцних та високотвердих метало-матричних композитів.

Використання нанорозмірного порошку карбіду кремнію як відновника оксиду заліза може сприяти створенню високодисперсних порошкових продуктів, придатних до використання їх як лігатур, модифікаторів при створенні перспективних композитів. Однак, інформація щодо взаємодії оксиду заліза чи збагаченої залізної руди з карбідом кремнію, включаючи його нанорозмірні форми, в літературі є досить обмеженою, що обумовлює необхідність більш широких досліджень. Тому актуальним є дослідження закономірностей взаємодії нанорозмірного карбіду кремнію з дисперсним оксидом заліза і подрібненим спеченим концентратом залізної руди (СКЗР) в широкому концентраційному інтервалі та формування композитів з керамічною та металевою матрицею на основі оксиду алюмінію та порошкового заліза за участю синтезованих високодисперсних порошкових продуктів (лігатур).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України та виконана в рамках

держбюджетних науково-дослідних тем: 0110U000139 «Дисперсні порошкові лігатури, утворені шляхом відновлення оксидів металів нанодисперсним порошком твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію та їх роль в структуроутворенні перспективних керамік та металевих композитів» (2010–2012 рр.); 0113U000480 «Розробка високодисперсних композиційних керамічних матеріалів для металевих матриць, зварних швів, наплавов та склокераміки, що сприяють реалізації високої ступені зміцнення в умовах як швидкісного, так і повільного затвердіння, а також холодної та гарячої пластичної деформації» (2013–2015 рр.).

Мета і задачі дослідження. Мета – виявлення закономірностей проходження процесів відновлення заліза з його оксидів карбідом кремнію і дослідження впливу новоутвореного синтезованого високодисперсного порошкового продукту на особливості формування композитів з керамічною та металевою матрицею.

Задачі дослідження:

1. Дослідження взаємодії нанорозмірного карбіду кремнію з оксидом заліза та спеченим концентратом залізної руди (СКЗР) в широкому концентраційному інтервалі, середовищах і температурних режимах.

2. Встановлення структурних особливостей синтезованого порошкового продукту та дослідження його впливу на умови консолідації керамічних композитів на основі оксиду алюмінію та металевих композитів на основі порошкового заліза.

3. Дослідження фізико-механічних властивостей створених композитів з керамічною та металевою матрицею.

Об'єкт дослідження. Закономірності створення високодисперсних порошкових продуктів, синтезованих у системах $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{SiC} - \text{СКЗР}$ та процес формування за їх участю композитів на основі заліза та оксиду алюмінію.

Предмет дослідження. Сформований фазовий склад у системах $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{SiC} - \text{СКЗР}$, металеві композити на основі порошкового заліза та кераміка на основі оксиду алюмінію.

Методи дослідження. Рентгенографічний аналіз; растрова та просвічуюча електронна мікроскопія; низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту (метод БЕТ); визначення середнього розміру частинок; вимірювання густини гідростатичним зважуванням; твердості, мікротвердості та критичного коефіцієнта в'язкості руйнування (K_{Ic}) за методом індентування (метод Віккерса), значення K_{Ic} розраховували за формулою Нііхари. Показник статичної міцності зерен кераміки визначали при стиску; зносостійкість визначали при точінні загартованої сталі на токарно-гвинторізному верстаті. Механічні властивості металевих композитів визначали при статичному випробуванні. Статистична обробка даних здійснювалася за критерієм Граббса (коефіцієнт надійності 0,95).

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше встановлено, що в процесі нагрівання порошкових сумішей в системах $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{SiC} - \text{СКЗР}$ відбувається повне відновлення оксиду заліза з формуванням фаз вторинного карбіду кремнію, силіцидів і карбідів заліза, а також оксиду та оксинітриду кремнію. Показано, що взаємодія нанорозмірного карбіду кремнію з $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при певному їх масовому співвідношенні у середовищі аргону супроводжується утворенням цементиту (Fe_3C), а при заміні оксиду заліза

диспергованим порошком СКЗР – формуванням високовуглецевого карбіду заліза (Fe_7C_3).

2. Вперше виявлено, що в процесі взаємодії нанорозмірного карбіду кремнію з $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у вакуумі відбувається поряд з відновленням оксиду заліза синтезування вторинного SiC з параметром ґратки, що відповідає стандартному значенню кубічного $\beta\text{-SiC}$. Така ж взаємодія в середовищі аргону супроводжується синтезом вторинного SiC зі зниженим параметром ґратки.

3. Вперше встановлено, що формування високих показників міцності до 1790 МПа у сформованих композитах з металевою матрицею на основі заліза відбувається шляхом реалізації структури нанорозмірного перліту (карбід заліза + ферит) за рахунок використання, як лігатури, синтезованих високодисперсних порошкових продуктів, які утворюються при відновленні оксиду заліза нанорозмірним карбідом кремнію.

4. Встановлено, що формування композитів з керамічною матрицею на основі оксиду алюмінію з використанням синтезованих високодисперсних порошкових продуктів при вільному спіканні відбувається з частковим розчиненням компонентів і формуванням однорідної структури твердого розчину та утворенням фаз стішовіту, оксиду та нітриду заліза. Підвищена міцність зерен зумовлюється трансформацією гексагональної структури оксиду алюмінію у кубічну модифікацію $(\text{AlN})_x \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, де $0,30 \leq x \leq 0,37$.

Практичне значення одержаних результатів.

Виготовлення композитів з металевою матрицею шляхом сплавлення порошкового заліза з використанням синтезованих у системах $x\text{SiC} - (100-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ та $x\text{SiC} - (100-x)\text{СКЗР}$, де $x = 40\text{--}90$ мас.% високодисперсних порошкових продуктів (лігатур) підвищує механічні характеристики одержаного металевого композиту. Після процесів гарячого кування та холодного прокатування параметри міцності більш ніж на 50 % перевищують характеристики промислової конструкційної низьколегової сталі марки 22Х2Г2Р, що відповідає високоміцній арматурній сталі марки А1000. Галузь застосування створених сплавів – виготовлення композитів з металевою матрицею, конкурентоздатних за механічними властивостями по відношенню до промислових листових, арматурних сталей таких відомих марок як Ст3сп, Ст5сп, В500С та А-VI.

Отриманий в роботі високодисперсний порошковий продукт, синтезований в системі SiC – Fe_2O_3 , був використаний на підприємстві ТОВ «Полтавський завод кварцового скла» (АКТ від 25.02.2016 р.) на ділянці ливарного виробництва як модифікатор складу та структури чавунних лопаток машин з укладання асфальтових покриттів доріг. Встановлено зростання стійкості модифікованих лопаток до абразивного зношування в умовах сухого тертя у 1,7 разів у порівнянні з характеристиками немодифікованих лопаток за рахунок зменшення середнього розміру зерен.

Спікання оксиду алюмінію з додаванням високодисперсних порошкових продуктів (лігатур), синтезованих у системах SiC – Fe_2O_3 та SiC – СКЗР, призводить до формування полікристалічного стану з високим рівнем міцності зерен, що на 12–28 % перевищує міцність зерен промислового плавленого електрокорунду. Галузь застосування розроблених композитів з керамічною матрицею – виготовлення

абразиву, який використовується як робочий шар інструменту для шліфування важкооброблюваних жароміцних, конструкційних і кислототривких легованих сталей і сплавів.

Виготовлені прототипи різальних пластин із створених композитів з керамічною матрицею на основі оксиду алюмінію з додаванням 15 мас.% високодисперсного порошкового продукту (лігатури) складу $(42,7\text{SiC}27,7\text{Fe}_2\text{Si}13,9\text{Fe}_5\text{Si}_36,4\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O})$ (мас.%), що синтезований в системі $60\text{SiC} - 40\text{Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%), при обробці загартованих легованих сталей продемонстрували кращі характеристики, ніж різальний інструмент марки Силініт Р на основі нітриду кремнію. Інтенсивність стійкості до зношування пластин при швидкості різання 50 м/хв покращується на 20 %. Галузь застосування розроблених композитів з керамічною матрицею – виготовлення лезового інструменту підвищеної зносостійкості, призначеного для обробки загартованих легованих сталей.

Особистий внесок здобувача. Вибір напрямку досліджень, постановка мети і задач досліджень проведено автором разом з науковим керівником – д.т.н. Гадзирою М. П. Дисертантом самостійно виконано огляд і аналіз літературних джерел, експериментальні випробування та обробку результатів. Здобувачем особисто проведено диспергування та гомогенізацію вихідних компонентів; виявлено закономірності взаємодії карбіду кремнію з оксидом заліза та спеченим концентратом залізної руди при високотемпературному нагріві та розглянуто термодинамічну вірогідність реакцій між карбідом кремнію та оксидом заліза; подрібнення синтезованих порошкових продуктів; формування керамічних композитів на основі оксиду алюмінію та металевих композитів на основі порошкового заліза за участю синтезованого високодисперсного порошкового продукту; підготовку зразків для вивчення їх структури та властивостей; визначення зміни маси, середнього розміру частинок, густини, мікротвердості, твердості, тріщиностійкості, статистичну обробку даних. Здобувач брав безпосередню участь в одержанні всіх представлених у дисертації результатів. Рентгенографічний аналіз виконано спільно з д.ф.-м.н. Карпецем М. В. (ІПМ НАН України); мікроструктурні дослідження – спільно з к.ф.-м.н. Ковалем О. Ю. (ІПМ НАН України); визначення питомої поверхні – спільно з інженером 2-ї кат. Білаш Л. Д. (ІПМ НАН України); показник статичної міцності зерен композиційної кераміки – спільно з м.н.с. Чернієнко О. І. (ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України); випробування різальних пластин при точінні – спільно з головним технологом Федосєєвим В. В. (ІПМ НАН України); визначення механічних характеристик металевих композитів – спільно з к.ф.-м.н. Євичем Я. І. та обговорено з д.ф.-м.н. Подрезовим Ю. М. (ІПМ НАН України).

Одержані результати обговорено з науковим керівником д.т.н. Гадзирою М. П.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи представлені на 8 міжнародних наукових конференціях та одній всеукраїнській: 3-я Міжнародна конференція «HighMatTech», Київ (Україна), 2011; II Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології», Київ (Україна), 2011; III-я, V-а Міжнародна Самсонівська конференція «Матеріалознавство тугоплавких сполук», Київ (Україна), 2012, 2016; IV Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих

тілах», Вінниця (Україна), 2012; Міжнародна конференція «Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра», Київ (Україна), 2012; Всеросійська молодіжна наукова конференція з міжнародною участю «Инновации в материаловедении», Москва (Росія), 2013; Міжнародна конференція «Порошковая металлургия: современное состояние и будущее», Київ (Україна), 2014; Дев'ята міжнародна конференція «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», Київ (Україна), 2016.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано **14** наукових праць, в тому числі **5** статей у провідних фахових виданнях України, в галузі технічних наук, з яких **2** статті у журналах, що індексуються у міжнародних наукометричних базах даних та **9** тез доповідей на науково-технічних конференціях.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел з 167 найменувань та додатку. Роботу викладено на 215 сторінках, що включає 188 сторінок основного тексту, 55 таблиць та 41 рисунок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність вибраної теми дисертації, сформульовано мету та завдання роботи, вказано методи, об'єкт та предмет дослідження, а також показано наукову новизну одержаних результатів та їх практичну цінність, вказано особистий внесок автора, наведені дані щодо апробації роботи та кількості публікацій, а також описано структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** представлено аналітичний огляд літературних джерел за темою дисертаційної роботи. Розглянуто особливості будови, методи отримання та властивості карбиду кремнію, нанорозмірного карбиду кремнію (твердий розчин вуглецю в карбіді кремнію), оксиду заліза у вигляді червоного залізоокисного пігменту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) та спеченого концентрату залізної руди (СКЗР).

У цьому розділі проведено аналіз літературних даних про загальні уявлення взаємодії карбиду кремнію з оксидами металів. Проаналізовано дослідження на основі термодинамічних розрахунків механізму протікання хімічних реакцій між оксидами металів та карбідом кремнію. Показано, що в результаті реакції між оксидами металів та карбідом кремнію існує можливість формування як карбідів, так і силіцидів металів. Відомо, що карбід кремнію при високих температурах відновлює багато оксидів до металів. З оксидом заліза карбід кремнію реагує при температурах вище 1000 °С. При цих умовах оксид заліза прискорює окиснення карбиду кремнію на повітрі за рахунок свого кисню, але сповільнює його при 1200 °С через утворення захисних плівок залізовмісного силікатного розплаву. Зроблено висновок, що інформація щодо взаємодії та впливу оксиду заліза чи збагаченої залізної руди з карбідом кремнію, включаючи його нанорозмірні форми, в літературі є досить обмеженою, що обумовлює необхідність більш глибоких та детальних досліджень.

В сучасних наукових дослідженнях існує багато різноманітних способів і технологій, випробувано велику кількість елементів і сполук для зміцнення керамічних і металевих матеріалів на основі оксиду алюмінію та заліза відповідно.

Незважаючи на великий обсяг доступної інформації по металевим матричним композитам, існує обмежена кількість інформації щодо композитів на основі заліза, зміцнених частинками SiC. Також практично відсутні результати модифікування алюмооксидної кераміки нанорозмірними сполуками, за виключенням досліджень впливу нанорозмірних карбідів кремнію та титану на механічні характеристики. Практично не зустрічаються дані про використання високодисперсних порошкових матеріалів (лігатур) на основі карбідів і силіцидів металів, які отримують шляхом взаємодії оксиду заліза або збагаченої залізної руди з карбідом кремнію.

Тому необхідно дослідити особливості взаємодії нанорозмірного карбиду кремнію з оксидом заліза відповідно до мети та завдань, сформульованих вище.

У **другому розділі** описано методи підготовки вихідних компонентів, синтезу порошкових продуктів у системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР, розглянуто методи, які використано для дослідження властивостей синтезованих порошкових продуктів та сформованих композитів з керамічною та металевою матрицею за їх участю.

Порошок нанорозмірного карбиду кремнію (твердий розчин вуглецю в карбіді кремнію), залізоокисний червоний пігмент (α -Fe₂O₃) (ТУ 6-10-2029-86) та спечений концентрат залізної руди (СКЗР) у вигляді котунів (ТУ 14-9-385-92) використовували як вихідні компоненти. Порошок карбиду кремнію характеризується кубічним типом структури із заниженим параметром ґратки ($a = 0,43528$ нм) та питомою поверхнею 18–25 м²/г, що відповідає середньому розміру частинок 70–100 нм (рис. 1). Вихідний порошок SiC, згідно даних хімічного аналізу, містить домішки азоту, загальний вміст яких не перевищує 5,4 мас.%. Згідно даних рентгенофазового аналізу, в порошку SiC загальний вміст фаз Si₃N₄ та Si₂N₂O не перевищує 3,5 мас.%. У СКЗР вміст оксиду заліза (α -Fe₂O₃) становить 79 мас.%, решта належить оксиду кремнію.

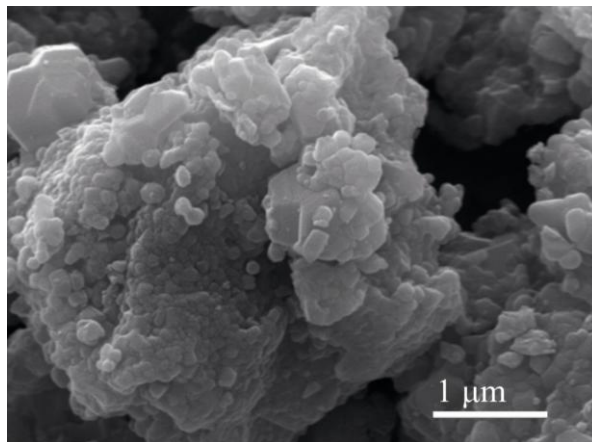


Рисунок 1 – Фрагмент мікроструктури (РЕМ) частинок нанорозмірного порошку карбиду кремнію

Суміші готували в широкому концентраційному інтервалі, з додаванням порошку карбиду кремнію з масовою часткою 10–90 % до порошку оксиду заліза та СКЗР. Диспергування та гомогенізацію вихідних компонентів проводили на двовалковому млині типу «рольганг» з твердосплавними кульками (WC-Co), у середовищі дистильованої води. Отримані суміші порошоків масою по 15 г брикетували в сталевій прес-формі.

Для порівняльної оцінки процесів взаємодії порошкових компонентів у системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР термічну обробку (ТО) сформованих брикетів проводили у двох режимах: I режим – в індукційній печі в середовищі аргону при 1400 °С впродовж 1 год; II – у печі опору в вакуумі середнього ступеню (ДСТУ 2758-94) при 1200 °С – 1 год. Отримані продукти диспергували та гомогенізували на двовалковому млині типу «рольганг» 10 год.

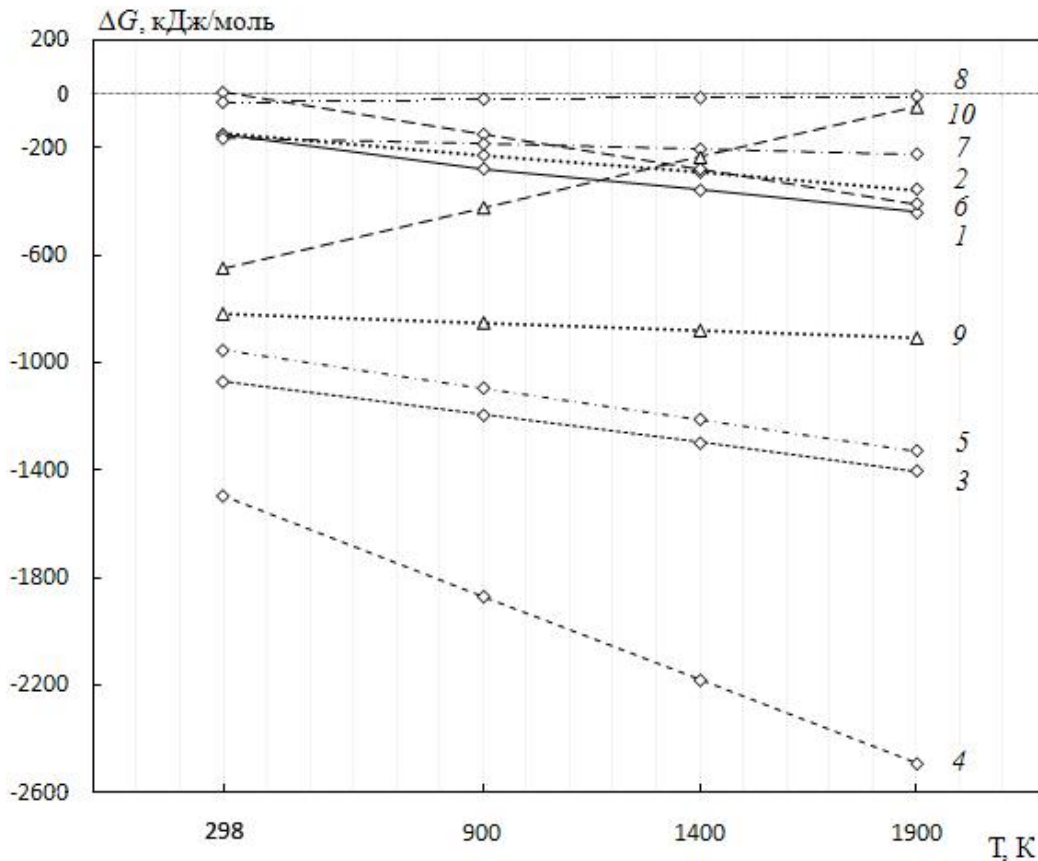
Для дослідження складу і структури синтезованих високодисперсних порошкових продуктів та композитів за їх участю застосовано рентгенографічний аналіз на дифрактометрі ДРОН-УМ1 (CuK_α- випромінювання в інтервалі кутів 2θ від 18° до 88°). Електронно-мікроскопічні дослідження проведено за допомогою растрового електронного мікроскопу (РЕМ) Superprobe-733 та просвічуючого електронного мікроскопа (ПЕМ) на приладі JEM-100CX. Визначення питомої поверхні синтезованих порошкових продуктів проведено на сорбтометрі МРР 2. Розрахунок середнього розміру частинок D_{cp} синтезованих продуктів здійснено за відомим співвідношенням між питомою поверхнею речовини порошку $S_{пит}$ та густиною речовини порошку ρ за формулою $D_{cp} = 6/\rho \cdot S_{пит}$. Мікротвердість, твердість та тріщиностійкість вимірювали методом дюротрії на твердомірі ТП-73-1 і приладі ПМТ-3. Густина визначали гідростатичним зважуванням на аналітичних вагах ВЛР-200. Міцність зерен спеченої композиційної кераміки визначали при стиску на приладі ДДА-33А. Механічні властивості металевих композитів визначали при одновісному розтягу, стиску та статичному згині на універсальних розривних машинах «УТМ-100» і «Cerامتest system». При опрацюванні результатів вимірів були застосовані методи математичної статистики.

У **третьому розділі** досліджено умови утворення порошкового продукту взаємодії нанорозмірного карбїду кремнію з оксидом заліза.

Було проведено диспергування спеченого концентрату залізної руди (СКЗР) для взаємодії з нанорозмірним карбїдом кремнію в широкому концентраційному інтервалі та температурних режимах в інертному середовищі. В ході дослідження встановлено, що розмелювання спечених залізних котунів з використанням масової частки дистильованої води 40–50 % дозволяє отримати нанодисперсний порошок з мінімальним розміром частинок 100 нм. Гомогенізація сумішей системи SiC – СКЗР впродовж 1 доби призводить до подальшого зменшення середнього розміру частинок до 70 нм.

Встановлено, що формування реакційних сумішей порошку нанорозмірного карбїду кремнію та залізоокисного пігменту (α -Fe₂O₃) призводить до утворення однорідних високодисперсних систем з середнім розміром частинок від 60 до 100 нм.

Були розглянуті можливі реакції взаємодії в системі SiC – Fe₂O₃ з метою визначення термодинамічної вірогідності їх проходження (рис. 2). Встановлено, що майже всі реакції являються екзотермічними і з точки зору термодинаміки (за енергією Гіббса) мають місце в нашому експерименті. З підвищенням температури вірогідність протікання досліджуваних реакцій суттєво зростає. Було встановлено, що в результаті вивчених хімічних реакцій і перетворень при нагріванні утворюється порошкова композиція з певним співвідношенням фаз силіцидів, карбїдів заліза, оксиду та оксинітриду кремнію.



1 – $\text{SiC} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{CO}$; 2 – $3\text{SiC} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Si} + 2\text{C} + 2\text{SiO} + \text{CO}$;
 3 – $6\text{SiC} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{Si} + 5\text{C} + 4\text{SiO}_2 + \text{CO}$; 4 – $12\text{SiC} + 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_5\text{Si}_3 + 9\text{C} + 6\text{SiO}_2 + 3\text{CO}$;
 5 – $4\text{SiC} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{C} + \text{C} + 4\text{SiO}_2 + \text{CO}$; 6 – $\text{SiC} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{FeO} + \text{SiO} + \text{CO}$;
 7 – $\text{SiC} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} + \text{SiO}$; 8 – $2\text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$;
 9 – $3\text{SiO} + 3\text{C} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{CO}$; 10 – $2\text{SiO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

Рисунок 2 – Температурна залежність зміни вільної енергії Гіббса реакцій в системі $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Встановлено, що в процесі нагрівання порошкових сумішей систем $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{SiC} - \text{СКЗР}$ відбувається зміна маси зразків за рахунок протікання хімічних реакцій, що призводять до формування багатофазного стану. Збільшення вмісту SiC призводить до зменшення втрати маси отриманих продуктів. Виявлено, що режими нагрівання значно впливають на кінетику утворення продуктів взаємодії. Взаємодія порошкових сумішей системи $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ у вакуумі призводить до значної втрати маси в порівнянні з даними, отриманими в індукційній печі при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в середовищі аргону. Заміна оксиду заліза на СКЗР призводить до подібної зміни маси при цих режимах.

Досліджено особливості фазоутворення між нанорозмірним SiC та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. За даними рентгеноструктурного аналізу, термічна обробка порошкових сумішей системи $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в індукційній печі при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в середовищі аргону з витримкою 1 годину призводить до формування гетерофазного складу (табл. 1). Для певних складів можливе формування фази $\alpha\text{-Fe}$ (зразки 8 і 9) (20 і 10 мас.% SiC). В процесі взаємодії нанорозмірного SiC (первинного карбїду кремнію) з залізоокисним пігментом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) поряд з відновленням оксиду заліза відбувається синтезування вторинного карбїду кремнію. Вторинний карбїд кремнію може

формуватися на частинках первинного карбїду кремнїю. Закономїрним є зменшення вмісту вторинного високодисперсного карбїду кремнїю в порошкових продуктах при зменшенні масової частки SiC у вихідній сумїші до 7 складу (30 мас.% SiC) включно. Відсутність фази вторинного карбїду кремнїю у складї зразків 8 і 9 (20 і 10 мас.% SiC) свідчить про повне використання первинного карбїду кремнїю, як відновника оксиду залїза.

Таблиця 1 – Фазовий склад порошкових продуктів, синтезованих у системї SiC – Fe₂O₃ в індукційній печі при 1400 °C у середовищі аргону впродовж 1 год

№ зразка	Вихідний склад сумїші перед ТО, мас. %	Вміст фаз, мас. %										
		SiC	SiO ₂	β-Si ₃ N ₄	Si ₂ N ₂ O	Fe ₂ Si	Fe ₅ Si ₃	α-Fe	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ C	Fe ₂ SiO ₄	(FeSi ₂)O ₄
1	90 SiC – 10 Fe ₂ O ₃	64,6	–	22,5	4,5	5,8	2,6	–	–	–	–	–
2	80 SiC – 20 Fe ₂ O ₃	61,9	–	9,4	7,3	14,6	6,8	–	–	–	–	–
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	55,2	–	8,1	9,2	19,6	7,9	–	–	–	–	–
4	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	42,7	–	6,4	9,3	27,7	13,9	–	–	–	–	–
5	50 SiC – 50 Fe ₂ O ₃	33,9	14,7	–	–	33,0	18,4	–	–	–	–	–
6	40 SiC – 60 Fe ₂ O ₃	14,0	23,2	–	–	37,2	25,6	–	–	–	–	–
7	30 SiC – 70 Fe ₂ O ₃	4,3	35,0	–	–	56,8	3,9	–	–	–	–	–
8	20 SiC – 80 Fe ₂ O ₃	–	60,5	–	–	–	–	22,7	10,1	6,7	–	–
9	10 SiC – 90 Fe ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	16,2	–	–	58,4	25,4

Встановлена певна відмінність у формуванні оксидних та нітридних фаз та розглянуті можливі механізми їх появи. Виявлено, що зниження вмісту нітриду кремнїю відбувається одночасно зі зростанням оксинїтриду кремнїю до 4 складу (60 мас.% SiC) включно. Утворення низькотемпературного α-крїстобалїту спостерігається лише у зразках 5–8 (50–20 мас.% SiC), найбільший вміст якого виявлено у 8 складї (20 мас.% SiC).

Тенденція зростання силїцидних фаз спостерігається із збільшенням вмісту оксиду залїза у початковій сумїші до 7 складу (30 мас.% SiC) включно. Як відомо, кремнїй має більше хїмічне спорїднення до залїза, порівняно з вуглецем. Тому зразки 1–7 (90–30 мас.% SiC) характеризуються появою у своєму складї таких силїцидів як Fe₂Si та Fe₅Si₃. Найбільший вміст багатих залїзом силїцидів виявлено у зразку 6 (40 мас.% SiC) і становить 62,8 мас.%.

У складї зразків 8 і 9 (20 і 10 мас.% SiC), на відміну від 1–7, утворюється

α -залізо. При такому співвідношенні компонентів реалізується процес повного відновлення оксиду заліза до чистого заліза та шлаку у вигляді оксидів кремнію та заліза. Такі процеси у металургійній промисловості реалізуються в технологіях виробництва губчатого заліза, або заліза прямого відновлення. Також зразок 8 (20 мас.% SiC) характеризується появою незначної кількості цементиту (Fe_3C) орторомбічної модифікації. У зразку 9 (10 мас.% SiC) виявлено фази фаяліту та оксиду феросиліцію (FeSi_2O_4). Варто зазначити, що 9-й зразок в процесі нагрівання до 1400 °С розплавляється. Оксид кремнію, що утворюється внаслідок окиснення карбиду кремнію, реагує з оксидами заліза, утворюючи розплав, а потім новоутворення: фаяліт та оксид феросиліцію. Такі процеси та новоутворення відбуваються при використанні вогнетривів на основі карбиду кремнію при контакті з розплавом чавуну у металургійній промисловості.

Термообробка порошкових сумішей системи SiC – Fe_2O_3 у вакуумі при 1200 °С до значних відмінностей у формуванні фазового складу не призводить. Також реалізується процес повного відновлення заліза (Fe_2O_3) та спостерігаються подібні зміни фазового складу. Проте при нагріванні даної системи у вакуумі фаза карбиду заліза (Fe_3C) не виявлена.

При заміні оксиду заліза дисперсним порошком СКЗР суттєвих змін у формуванні фазового складу не відбувається (табл. 2). Також реалізується процес повного відновлення оксиду заліза (Fe_2O_3).

Таблиця 2 – Фазовий склад порошкових продуктів, синтезованих у системі SiC – СКЗР в індукційній печі при 1400 °С у середовищі аргону впродовж 1 год

№ зразка	Вихідний склад суміші перед ТО, мас. %	Вміст фаз, мас. %										
		SiC	SiO ₂	Si ₂ N ₂ O	Fe ₂ Si	Fe ₅ Si ₃	FeO	Fe ₃ Si	Fe ₇ C ₃	α -Fe	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ SiO ₄
1*	90 SiC – 10 СКЗР	76,7	4,0	9,5	4,5	5,3	–	–	–	–	–	–
2*	80 SiC – 20 СКЗР	70,8	9,3	–	11,3	8,6	–	–	–	–	–	–
3*	70 SiC – 30 СКЗР	56,3	11,8	–	13,9	12,7	5,3	–	–	–	–	–
4*	60 SiC – 40 СКЗР	40,7	22,2	–	14,7	16,7	5,7	–	–	–	–	–
5*	50 SiC – 50 СКЗР	28,2	25,4	–	14,8	24,9	6,7	–	–	–	–	–
6*	40 SiC – 60 СКЗР	22,1	26,3	–	15,6	29,3	6,7	–	–	–	–	–
7*	30 SiC – 70 СКЗР	6,7	31,0	–	–	22,3	–	28,6	11,4	–	–	–
8*	20 SiC – 80 СКЗР	–	76,2	–	–	–	–	–	8,2	15,6	–	–
9*	10 SiC – 90 СКЗР	–	–	–	–	–	–	–	–	3,3	27,5	69,2

Встановлено значне збільшення вмісту SiO_2 у порівнянні зі зразками, отриманими з використанням порошку оксиду заліза (див. табл. 1). Причиною цього є склад СКЗР, який містить до 20 мас.% оксиду кремнію. У зразках 1*–7* (90–30 мас.% SiC) спостерігається поява багатих залізом силіцидів Fe_2Si , Fe_5Si_3 та Fe_3Si . Однак масова частка цих фаз є меншою, ніж при використанні оксиду заліза. Найбільший вміст силіцидних фаз спостерігається у зразку 7* (30 мас.% SiC) і становить 50,9 мас.%. Наявність оксидів із нижчою валентністю заліза свідчить про те, що процес відновлення заліза відбувається не в повній мірі, на відміну від системи SiC – Fe_2O_3 .

Суттєва відмінність використання СКЗР полягає в появі фази високовуглецевого карбіду заліза (Fe_7C_3) орторомбічної модифікації.

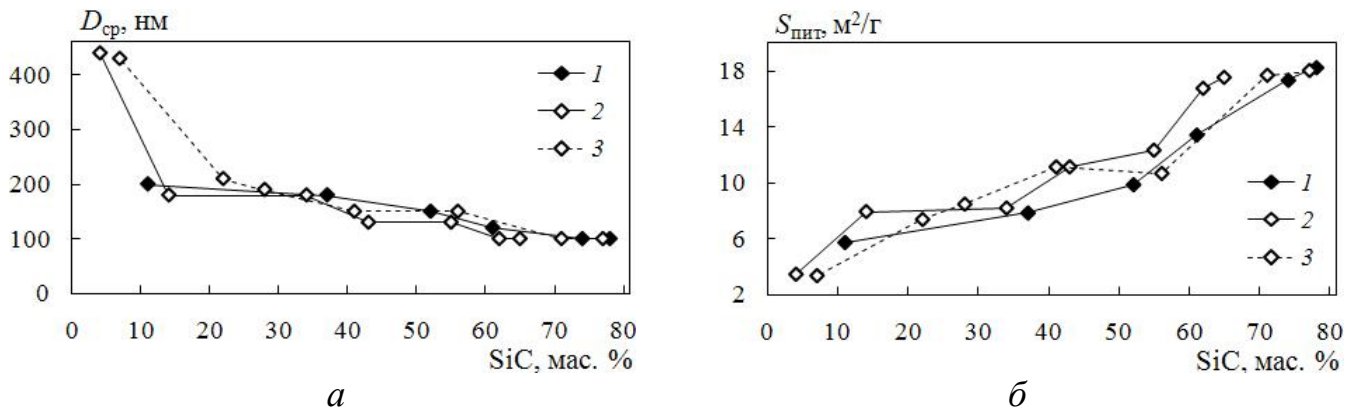
Досліджено зміни періоду кристалічної ґратки фази вторинного SiC після взаємодії нанорозмірного SiC (первинного SiC) з $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при різних режимах термічної обробки. Встановлено, що процес взаємодії SiC та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в середовищі аргону супроводжується синтезуванням вторинного SiC зі зниженим параметром ґратки (табл. 3). Така ж взаємодія в вакуумі призводить до синтезування вторинного SiC з параметром ґратки, що відповідає стандартному значенню кубічного $\beta\text{-SiC}$. Заміна $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на СКЗР, при взаємодії в середовищі аргону, не призводить до зміни встановленої закономірності зміни параметра ґратки SiC. Мінімальне значення параметра ґратки спостерігається в системі 40 SiC – 60 СКЗР (мас.%), що на 0,6 % менше від стандартного значення кубічного $\beta\text{-SiC}$.

Таблиця 3 – Параметр ґратки вторинного карбіду кремнію, синтезованого в системах SiC – Fe_2O_3 та SiC – СКЗР у різних середовищах

№ зразка	Вихідний склад суміші перед ТО, мас. %	a_{SiC} (аргон), нм	a_{SiC} (вакуум), нм	№ зразка	Вихідний склад суміші перед ТО, мас. %	a_{SiC} (аргон), нм
1	90 SiC – 10 Fe_2O_3	0,4348	0,4365	1*	90 SiC – 10 СКЗР	0,4358
2	80 SiC – 20 Fe_2O_3	0,4348	0,4363	2*	80 SiC – 20 СКЗР	0,4356
3	70 SiC – 30 Fe_2O_3	0,4348	0,4369	3*	70 SiC – 30 СКЗР	0,4356
4	60 SiC – 40 Fe_2O_3	0,4350	0,4361	4*	60 SiC – 40 СКЗР	0,4346
5	50 SiC – 50 Fe_2O_3	0,4350	0,4359	5*	50 SiC – 50 СКЗР	0,4347
6	40 SiC – 60 Fe_2O_3	0,4344	0,4364	6*	40 SiC – 60 СКЗР	0,4336
7	30 SiC – 70 Fe_2O_3	0,4344	–	7*	30 SiC – 70 СКЗР	0,4351

Дослідження морфології і розмірів частинок синтезованого порошкового продукту в системах SiC – Fe_2O_3 та SiC – СКЗР показало, що подрібнення на двовалковому млині дозволяє отримати дисперсний порошок з мінімальним розміром частинок 100 нм (рис. 3, а). Збільшення значень питомої поверхні порошоків (рис. 3, б) та зниження середнього розміру частинок свідчить про їх розвинену поверхню та нанорозмірність порошку вторинного SiC. Дисперсність продуктів залежить від масового вмісту як первинного нанорозмірного SiC у початковій суміші, так і вторинного SiC у синтезованих продуктах. Збільшення масової частки вторинного SiC призводить до зменшення середнього розміру частинок отриманих продуктів. Це пов'язано з нанорозмірним станом частинок

первинного SiC, що спричиняють утворення агломератів у процесі відновлення оксиду заліза. Однак, у певних складах (8, 9 і 8*, 9*) (20 і 10 мас.% SiC) середній розмір частинок досягає одного мікрона, що пов'язано з відсутністю вторинного карбїду кремнію та утворення фази α -Fe в порошкових продуктах.



a – середній розмір частинок; *б* – питома поверхня;

1 – система SiC – Fe₂O₃ (вакуум, 1200 °C); 2 – система SiC – Fe₂O₃ (аргон, 1400 °C); 3 – система SiC – СКЗР (аргон, 1400 °C)

Рисунок 3 – Залежність середнього розміру подрібнених частинок та питомої поверхні синтезованих порошкових продуктів від масового вмісту вторинного SiC у цих продуктах

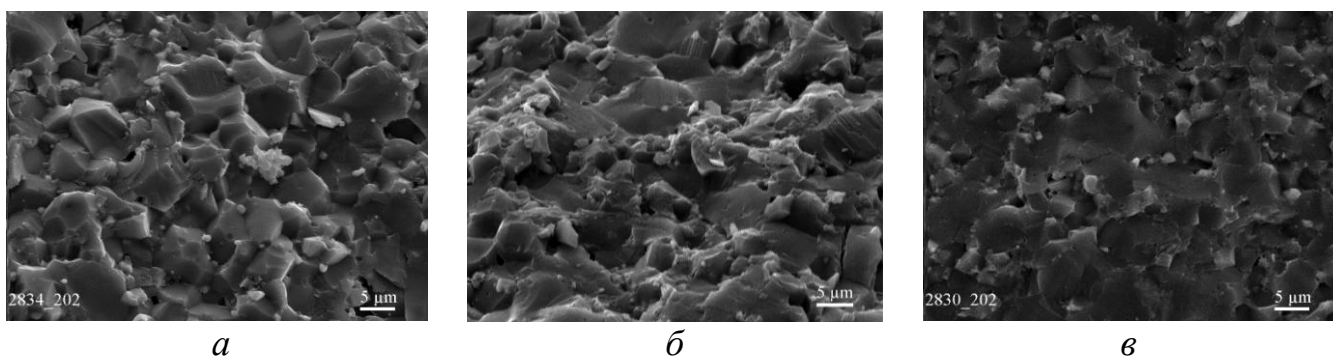
У **четвертому розділі** розглянуто особливості структуроутворення та вивчено властивості композитів з керамічною матрицею на основі оксиду алюмінію за участю синтезованого порошкового продукту взаємодії нанорозмірного карбїду кремнію з оксидом заліза при вільному спіканні та гарячій деформації.

До дисперсного порошку Al₂O₃ додавали 5, 10 та 15 мас. % високодисперсного порошкового продукту (надалі лігатура), синтезованого в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР. Отримані суміші брикетували у сталевій прес-формі при навантаженні 350 МПа. Спікання сформованих брикетів проводили в індукційній печі при 1900 °C впродовж 30 хв в середовищі аргону. Наступною технологічною операцією було проведення гарячої деформації спечених зразків на установці гарячого пресування СПД-120 при 1950 °C та питомому тиску 5 МПа без захисного середовища.

Рентгенівським фазовим аналізом встановлено, що в композитах з керамічною матрицею, сформованих на основі Al₂O₃ та синтезованої лігатури домінуючою є фаза α -Al₂O₃. Відхилення її параметра ґратки від стандартного значення свідчить про формування твердого розчину. В складі досліджуваної кераміки було зафіксовано наявність фази σ -Al₂O₃ кубічної модифікації, тобто твердого розчину азоту в оксиді алюмінію (AlN)_x·(Al₂O₃)_{1-x}, де $0,30 \leq x \leq 0,37$, карбїду кремнію та оксиду заліза. Зростання масової частки лігатури до 15 % призводить до появи силіциду, нітриду заліза, а також стішовіту.

Електронно-мікроскопічним дослідженням мікроструктури вільноспеченої та гарячедеформованої кераміки з різним складом лігатури суттєвих відмінностей у їх структурі не виявлено (рис. 4). Встановлено транскристалічний характер злому композиційної кераміки на основі Al₂O₃, що характеризується ступінчастим рельєфом

з середнім розміром матричних зерен 3–5 мкм. Високодисперсні частинки з розміром значно менше 1 мкм виявлені як на границях, так і всередині зерен Al_2O_3 .



a, б – 5 і 15 мас. % лігатури ($42,7\text{SiC}27,7\text{Fe}_2\text{Si}13,9\text{Fe}_5\text{Si}_36,4\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe_2O_3 (мас.%); *в* – 15 мас. % лігатури ($70,8\text{SiC}11,3\text{Fe}_2\text{Si}8,6\text{Fe}_5\text{Si}_39,3\text{SiO}_2$), синтезованої в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%)

Рисунок 4 – Фрагменти мікроструктур (РЕМ злому поверхні) вільноспеченої та гарячедеформованої кераміки, утвореної з додаванням різної кількості та складу порошкової лігатури

Процес спікання кераміки з 15 мас. % лігатури, синтезованої в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%), супроводжується зростанням матричних зерен до 7 мкм, а у кераміки з 15 мас. %, синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe_2O_3 (мас.%), – до 10 мкм.

В процесі вільного спікання порошку Al_2O_3 та лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe_2O_3 , в індукційній печі в середовищі аргону фіксується втрата маси зразків та об'ємна усадка. Втрата маси брикетів прямо пропорційна відсотковому вмісту в них лігатури. Використання лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР, не призводить до суттєвих змін при спіканні кераміки на основі Al_2O_3 .

Аналіз властивостей спеченої кераміки проводили шляхом визначення твердості та тріщиностійкості. Встановлено, що значення твердості кераміки, утвореної з додаванням порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe_2O_3 , підвищується зі збільшенням вмісту SiC та зменшенням силіцидних фаз в складі лігатури. Найкращі показники твердості та тріщиностійкості досягались при введенні 10 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe_2O_3 (табл. 4).

Таблиця 4 – Властивості кераміки, утвореної з додаванням порошкової лігатури ($42,7\text{SiC}27,7\text{Fe}_2\text{Si}13,9\text{Fe}_5\text{Si}_36,4\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe_2O_3 (мас.%), після вільного спікання при 1900 °С впродовж 30 хв у середовищі аргону

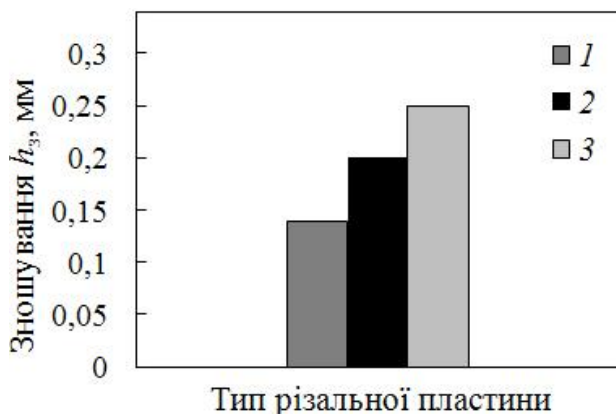
Вміст лігатури, мас. %	Густина, ρ , г/см ³	HV 1, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
5	3,91	17,3	3,9
10	4,04	18,3	4,7
15	4,01	16,2	4,4
0*	3,97	15,1	2,9

Примітка. 0* – броньова кераміка на основі Al_2O_3 після спікання та ізостатичного пресування фірми «Marconi Sistemi S.r.l.», (Італія)

Спiкання Al_2O_3 з додаванням лiгатури призводить до пiдвищення значень твердостi та трiщиностiйкостi в порiвняннi з керамiкою на основi Al_2O_3 , отриманої в промислових умовах. Це може бути пов'язано зi змiцненням матрицi високодисперсними частинками SiC та формуванням твердого розчину.

Виявлено, що проведення гарячої деформацiї призводить до зростання твердостi керамiки в середньому на 10 % за рахунок часткового деформацiйного змiцнення без помiтного зростання густини, а показник трiщиностiйкостi змiнюється не суттєво.

Встановлено, що кращi результати стiйкостi при точiннi без удару загартованої сталi ШХ15 показала вiльноспечена та гарячедеформована керамiка, утворена з додаванням 15 мас.% лiгатури (рис. 5). Стiйкiсть створеної керамiки при швидкостi 50 м/хв впродовж 15 хв перевищує стiйкiсть пластин марки Силiнiт Р на основi нiтриду кремнiю. При вказаних умовах вiдбувається абразивне стирання з утворенням характерної фаски на заднiй поверхнi. Така поведiнка, можливо, пов'язана з наявнiстю структури твердого розчину в $\alpha-Al_2O_3$ та вiстом у керамiцi таких фаз: кубiчного твердого розчину азоту в оксидi алюмiнiю (AlON), карбiду кремнiю, силiциду, оксиду та нiтриду залiза, а також дуже щiльної модифiкацiї SiO_2 (стiшовiту).



1 – марка ВОК-71;

2 – керамiка на основi Al_2O_3 з додаванням 15 мас.% лiгатури, синтезованої в системi 60 SiC – 40 Fe_2O_3 ;

3 – марка Силiнiт Р

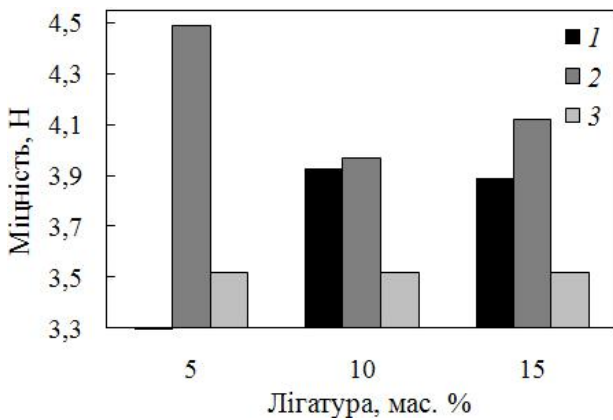
Рисунок 5 – Порiвняльнi характеристики рiзучих властивостей промислового керамiчного iнструменту та композицiйної керамiки

Використання лiгатури, синтезованої в системi SiC – СКЗР, призводить до отримання вищих характеристик в середньому на 8 % у порiвняннi з керамiкою, утвореною додаванням лiгатури, синтезованої в системi SiC – Fe_2O_3 . Встановлено, що зростання кiлькостi лiгатури вiд 5 до 15 мас.% не призводить до суттєвих змiн твердостi та трiщиностiйкостi (табл. 5). Це пов'язано з вищим вiстом SiC та нижчим вiстом силiцидних та оксидних фаз в складi лiгатури.

Таблиця 5 – Властивостi керамiки, утвореної з додаванням порошкової лiгатури (70,8SiC11,3 Fe_2Si 8,6 Fe_5Si_3 9,3 SiO_2) (мас.%), синтезованої в системi 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%), пiсля вiльного спiкання при 1900 °C впродовж 30 хв у середовищi аргону

Вiст лiгатури, мас. %	Густина, ρ , г/см ³	HV 1, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
5	3,98	18,7	4,3
10	3,97	19,2	4,8
15	3,96	17,9	4,9

Сформована композиційна кераміка на основі Al_2O_3 з додаванням лігатури, синтезованої в системах 60 SiC – 40 Fe_2O_3 та 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%), характеризується кращою міцністю зерен, яка на 12–28 % перевищує значення міцності зерен промислового плавненого електрокорунду (рис. 6).



1 – лігатура, синтезована в системі 60 SiC – 40 Fe_2O_3 (мас.%);
 2 – лігатура, синтезована в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%);
 3 – електрокорунд, отриманий в промислових умовах

Рисунок 6 – Міцність зерен кераміки на основі Al_2O_3 з додаванням порошкової лігатури різного складу та кількості

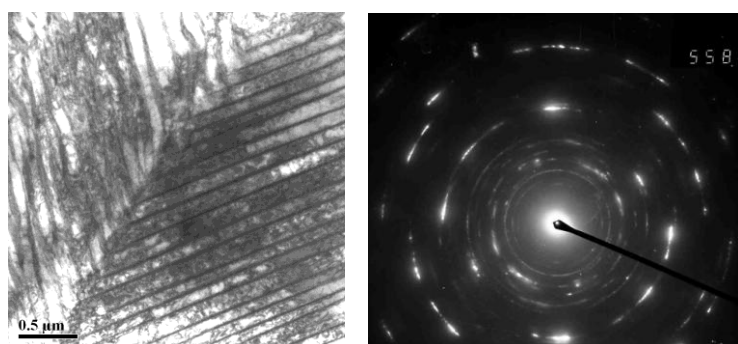
У **п'ятому розділі** розглянуто особливості структуроутворення та вивчено механічні характеристики металевих композитів на основі порошкового заліза за участю синтезованого порошкового продукту взаємодії нанорозмірного карбїду кремнію з оксидом заліза.

До порошкового заліза марки ПЖР4МЗ додавали 1, 3, 5, та 7 мас. % синтезованого порошкового продукту (лігатури). Отримані суміші плавлять в індукційній печі при 1700 °C впродовж 40 хв в середовищі CO газу з повільним охолодженням разом з піччю. Наступною технологічною операцією було проведення високотемпературної механічної обробки (вільне кування) сплавлених металевих композитів при 900 °C (загальна ступінь деформації до 50 %) з метою отримання зразків відповідної форми для подальшого дослідження. Отримані металеві композити з 3 мас. % вмістом лігатури проходили стадію холодної ущільнюючої прокатки до відносної деформації в середньому 58 %. Відпал металевих композитів з 3, 5 та 7 мас. % вмістом лігатури проводили в печі опору при 700 °C впродовж 2 годин з подальшим охолодженням разом з піччю з метою зняття наклепу та усунення внутрішніх напруг.

Формування металевих композитів на основі заліза з використанням лігатур, синтезованих у системі SiC – Fe_2O_3 , проходить з повним розчиненням легуючих компонентів та формуванням однорідної феритної структури. Збільшення параметра ґратки цієї фази на 0,3 % свідчить про формування твердого розчину вуглецю та кремнію в залізі.

Загальною характеристикою структури досліджуваних металевих композитів є прояв високої дисперсності, що пов'язаний із структурою перліту. Карбїдні нанорозмірні пластинчаті утворення (20–25 нм) спостерігаються на всіх ділянках структури. Середня відстань між ними не перевищує 150 нм. В окремих випадках вона складає 100 нм, що свідчить про наноструктурованість композитів в цілому. Встановлено, що найбільш однорідна і високодисперсна структура проявляється у металевому композиті з вищим значенням границі плинності (рис. 7 а).

Аналіз мікродифракційних картин виявив присутність трьох фаз: α -Fe, Fe_3C та FeC. Наявність на мікродифракційній картині кільцевих рефлексів свідчить про нанокристалічність карбїдів Fe_3C та FeC (рис. 7 б).



а

б

а – мікроструктура (ПЕМ);
б – мікродифракційна картина

Рисунок 7 – Фрагменти мікроструктури кованого та холоднокатаного металевих композиту, утвореного з додаванням 3 мас.% лігатури (55,2SiC19,6Fe₂Si7,9Fe₅Si₃8,1β-Si₃N₄ 9,2Si₂N₂O), синтезованої в системі 70 SiC – 30 Fe₂O₃ (мас.%)

Введення лігатури (4,3SiC56,8Fe₂Si3,9Fe₅Si₃35,0SiO₂) (мас.%), синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%) при утворенні металевих композитів на основі порошкового заліза шляхом сплавлення сприяє підвищенню показників границі плинності на 87 % (до 480 МПа), границі міцності на 81 % (до 715 МПа) та твердості на 14 % (до 2,4 ГПа) у порівнянні з характеристиками сплавленого порошку заліза ($\sigma_{0,2} = 257$ МПа, $\sigma_B = 394$ МПа, $HV_{0,2} = 2,1$ ГПа). Значення модуля пружності металевих композитів становить 205–209 ГПа в залежності від складу лігатури. Зміна вмісту лігатури від 1 до 7 мас.% суттєво не впливає на характеристики одержаних металевих композитів. Загартування металевих композитів також помітно не впливає на досліджувані характеристики, лише при введенні 7 мас.% лігатури відбувається зростання мікротвердості на 50 % за рахунок збільшення концентрації вуглецю в складі лігатури. Випробування цих зразків проводили при одноосісному розтягу.

Подальше дослідження механічних характеристик сплавлених металевих композитів після технологічних операцій (гаряче кування, холодна прокатка і відпал) проводили при одноосісному стиску.

Встановлено, що сплавлені та ковані металеві композити, утворені з додаванням 3 мас.% лігатури, синтезованої в системі 70 SiC – 30 Fe₂O₃ (мас.%) володіють вищими показниками границі плинності на 26% та пластичної деформації у 4,8 рази у порівнянні з характеристиками високоміцної сталі марки 22Х2Г2Р (табл. 6).

Таблиця 6 – Механічні характеристики кованих металевих композитів, утворених з додаванням порошкової лігатури (55,2SiC19,6Fe₂Si7,9Fe₅Si₃8,1β-Si₃N₄ 9,2Si₂N₂O) (мас.%), синтезованої в системі 70 SiC – 30 Fe₂O₃ (мас.%), після сплавлення при 1700 °С

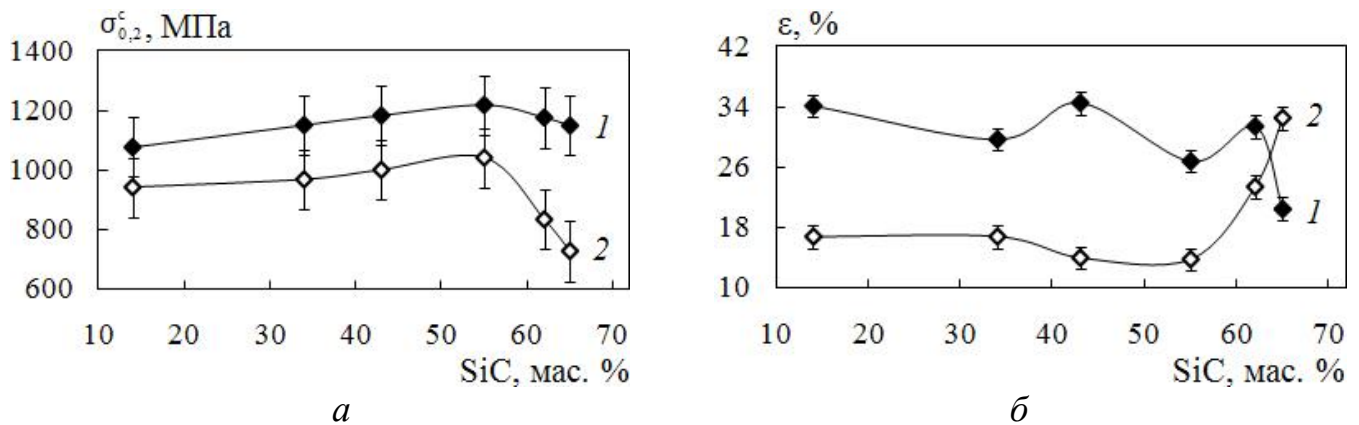
Вміст лігатури, мас. %	Густина, ρ , г/см ³	Границя плинності, $\sigma_{0,2}^c$, МПа	Границя міцності, σ_B^c , МПа	Пластична деформація, ϵ , %	Мікротвердість, $HV_{0,2}$, ГПа
3	7,73	1237	1898	29,1	4,4
5	7,68	1218	1871	26,8	4,4
7	7,58	928	1494	16,8	4,9
22Х2Г2Р	–	980	1230	6,0	–

Примітка. 22Х2Г2Р – промислова конструкційна низьколегована сталь для зварних конструкцій марки 22Х2Г2Р (арматура класу А1000)

Це пов'язано з реалізацією дисперсійного зміцнення заліза високодисперсними частинками цементиту складу Fe_3C та FeC . Зростання масової частки лігатури від 3 до 5 % не призводить до суттєвих змін показників границі плинності та мікротвердості.

Заміна оксиду заліза на СКЗР при синтезуванні лігатур не призводить до суттєвих змін при сплавленні металевих композитів на основі порошкового заліза. Використання лігатури ($56,3\text{SiC}13,9\text{Fe}_2\text{Si}12,7\text{Fe}_5\text{Si}_311,8\text{SiO}_25,3\text{FeO}$) (мас.%), синтезованої в системі 70 SiC – 30 СКЗР (мас.%), призводить до незначного зниження показників границі плинності та зростання пластичної деформації в середньому на 10 %, у порівнянні зі сплавами, утвореними з використанням лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe_2O_3 .

Встановлено, що введення порошкової лігатури в кількості 5 мас.%, синтезованої в системі $x \text{SiC} - (100-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$, де $x = 40-90$ (мас.%) призводить до зростання границі плинності 1077–1218 МПа в залежності від складу лігатури (рис. 8).



a – границя плинності; *б* – пластична деформація;
1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та відпал

Рисунок 8 – Залежність границі плинності та пластичної деформації металевих композитів, утворених з 5 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe_2O_3 , від вмісту SiC (мас.%) у складі лігатур після різних обробок

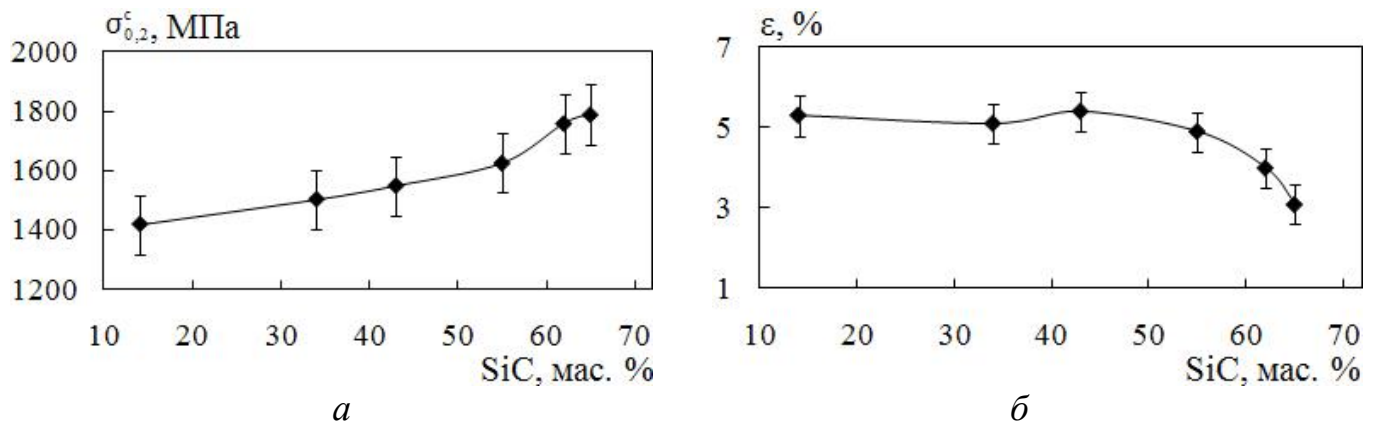
Показано, що показники пластичної деформації та границі плинності корелюють із вмістом фаз у складі лігатур. Підвищення концентрації лігатури до 7 мас.% призводить до нижчих значень механічних характеристик. Відпал кованих металевих композитів при 700 °C призводить до зниження механічних характеристик. Для металевих композитів з 5 мас.% лігатури зниження показника границі плинності та мікротвердості відбувається в середньому на 20 % і 30 % відповідно, а з 7 мас.% лігатури – на 14 % і 29 % відповідно.

Введення порошкової лігатури в кількості 5 і 7 мас.%, синтезованої в системі SiC – СКЗР, призводить до подібних значень механічних характеристик металевих композитів. Показник границі плинності та пластичної деформації металевих композитів знижується зі збільшенням масового вмісту SiC в складі лігатур.

Досліджено вплив холодної ущільнюючої прокатки на механічні властивості кованих металевих композитів з вмістом 3 мас.% лігатури, синтезованої в системах SiC – Fe_2O_3 та SiC – СКЗР. Встановлено, що проведення холодного прокатування гарячекованих металевих композитів, утворених з додаванням лігатури,

синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, у кількості 3 мас.%, сприяє підвищенню показників границі плинності від 1420 до 1790 МПа залежно від складу лігатури, що прямо пропорційно масовому вмісту SiC в складі лігатур (рис. 9). Для всіх досліджуваних сплавів характерна тенденція зростання мікротвердості зі збільшенням концентрації SiC в лігатурі, що знаходиться в межах 4–5 ГПа.

Встановлено, що проведення холодної прокатки кованих металевих композитів підвищує показники границі плинності на 31 %, а мікротвердості – на 14 %, у порівнянні зі зразками після гарячого кування. Причиною формування високих показників міцності та низької пластичної деформації в сформованих металевих композитах після процесів кування та холодного прокатування є зростання густини дислокацій. Відпал цих металевих композитів при 700 °С призводить до зниження границі плинності на 54 %. Показник границі плинності відпалених металевих композитів складає 750 МПа, а пластична деформація – 34,5 %.



a – границя плинності; *б* – пластична деформації

Рисунок 9 – Залежність границі плинності та пластичної деформації кованих і холоднокатаних металевих композитів, утворених з 3 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур

Показник границі плинності кованих і холоднокатаних металевих композитів з вмістом 3 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР, змінюється в інтервалі 1140–1738 МПа в залежності від складу лігатури.

В цілому, використання 3 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР, призводить до подібних значень механічних характеристик кованих і холоднокатаних металевих композитів у порівнянні з 3 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃.

ВИСНОВКИ

В результаті виконаних досліджень вирішена актуальна науково-технічна задача з отримання порошкового продукту при взаємодії нанорозмірного карбиду кремнію з оксидом заліза та створені з його використанням композити з керамічною та металевою матрицею на основі оксиду алюмінію та порошкового заліза.

1. Вперше встановлено, що в процесі нагрівання порошкових сумішей систем SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР відбувається повне відновлення оксиду заліза за рахунок протікання хімічних реакцій, що призводять до формування багатофазного складу.

Основними продуктами взаємодії є фази вторинного карбїду кремнію, силїцидів, карбїдів залїза, оксиду та оксинїтриду кремнію. Виявлено, що взаємодія нанорозмірного карбїду кремнію з $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в середовищі аргону супроводжується утворенням цементиту (Fe_3C), а при заміні оксиду залїза диспергованим порошком СКЗР формуванням високовуглецевого карбїду залїза (Fe_7C_3). Подрїбнення синтезованих продуктів дозволяє отримати композиційний дисперсний порошок з мінімальним середнім розміром частинок 100 нм.

2. Вперше виявлено, що процес взаємодії нанорозмірного SiC з $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у вакуумі призводить, поряд з відновленням оксиду залїза, до синтезування вторинного SiC з параметром ґратки, що відповідає стандартному значенню кубїчного $\beta\text{-SiC}$, за рахунок низького парціального тиску CO, що утворюється при відновленні оксиду залїза. Така ж взаємодія в середовищі аргону супроводжується синтезом вторинного SiC зі зниженим параметром ґратки. Заміна $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на СКЗР не призводить до зміни параметра ґратки SiC. Показано, що мінімальне значення параметра ґратки спостерігається в системі 40 SiC – 60 СКЗР (мас.%) і відповідає значенню 0,4336 нм, що на 0,6 % менше від стандартного значення кубїчного $\beta\text{-SiC}$.

3. Встановлено, що формування композитів з керамічною матрицею на основі оксиду алюмінію з використанням синтезованих у системах SiC – Fe_2O_3 та SiC – СКЗР високодисперсних порошкових продуктів при вільному спіканні відбувається з частковим розчиненням компонентів і формуванням однорїдної структури твердого розчину та утворенням нових фаз. Підвищені характеристики зумовлені впливом високодисперсних частинок карбїдних та силїцидних фаз, а також трансформацією гексагональної структури оксиду алюмінію у кубїчну модифікацію $(\text{AlN})_x \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, де $0,30 \leq x \leq 0,37$.

4. Встановлено, що спікання оксиду алюмінію з додаванням високодисперсних порошкових продуктів (лігатур) призводить до формування полікристалїчного стану з високим рівнем міцності зерен, що на 12–28 % перевищує міцність промислового електрокорунду. Показано, що кращими характеристиками міцності зерен (до 4,49 Н) володіє спечена кераміка на основі оксиду алюмінію з додаванням 5 мас.% лігатури ($70,8\text{SiC}11,3\text{Fe}_2\text{Si}8,6\text{Fe}_5\text{Si}_39,3\text{SiO}_2$) (мас.%), що синтезується в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%). Виготовлені прототипи рїзальних пластин із створеної кераміки на основі оксиду алюмінію з додаванням 15 мас.% високодисперсного порошкового продукту (лігатури) складу ($42,7\text{SiC}27,7\text{Fe}_2\text{Si}13,9\text{Fe}_5\text{Si}_36,4\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), що синтезована в системі 60 SiC – 40 Fe_2O_3 (мас.%), продемонстрували при обробці загартованих легуваних сталей кращі характеристики, ніж рїзальний інструмент марки Силїніт Р на основі нїтриду кремнію. Інтенсивність стїйкості до зношування пластин при швидкості рїзання 50 м/хв покращується на 20 %.

5. Вперше встановлено, що використання синтезованих у системах $x\text{SiC} - (100-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ та $x\text{SiC} - (100-x)\text{СКЗР}$, де $x = 40\text{--}90$ мас.% високодисперсних порошкових продуктів (лігатур) у кількості 3 мас.% при утворенні композитів з металевою матрицею на основі порошкового залїза шляхом сплавлення призводить до формування таких станів, які при холодному прокатуванні гарячекованих зразків мають високі показники границі плинності (до 1790 МПа), що свідчить про

реалізацію як дисперсійного, так і деформаційного зміцнення матричних композитів на основі заліза.

6. Встановлено, що формування високих показників міцності в сформованих композитах з металевою матрицею після процесів гарячого кування та холодного прокатування відбувається шляхом реалізації структури нанодисперсного перліту (карбід заліза + ферит). Розміри пластинчатих утворень карбіду заліза складають 20–25 нм в поперечині, а відстань між ними не перевищує 150 нм, що свідчить про наноструктурованість одержаних композитів.

ПЕРЕЛІК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті

1. Тимошенко Я. Г. Особливості диспергування спечених залізних котунів та взаємодія їх із нанорозмірним нестехіометричним карбідом кремнію / **Я. Г. Тимошенко**, М. П. Гадзира // Наноструктурное материаловедение. – 2011. – № 1. – С. 44–49. (*Особистий внесок здобувача*: проведено аналіз диспергованих спечених залізних котунів і взаємодії їх із SiC, вивчено фазовий склад та мікроструктуру отриманих продуктів, обговорено результати із співавтором).

2. Тимошенко Я. Г. Особливості взаємодії та фазоутворення між нанорозмірним нестехіометричним карбідом кремнію та оксидом заліза / **Я. Г. Тимошенко**, М. П. Гадзира // Порошковая металлургия. – 2012. – № 5/6. – С. 57–64. (*Особистий внесок здобувача*: вивчено фазовий склад порошкових продуктів взаємодії SiC з Fe₂O₃ та СКЗР, обговорено результати із співавтором).

3. Тимошенко Я. Г. Створення наноструктурованої перлітної сталі шляхом легування заліза наноконпозиційним порошком на основі нестехіометричного карбіду кремнію / **Я. Г. Тимошенко**, М. П. Гадзира, член-кореспондент НАН України Г. Г. Гнесін, Н. К. Давидчук, В. Б. Галямін // Доповіді Національної академії наук України. – 2013. – № 9. – С. 101–107. (*Особистий внесок здобувача*: вивчено процеси формування металевих композитів на основі заліза за участю лігатури, синтезованої в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР, обговорено результати із співавторами).

4. Тимошенко Я. Г. Особливості структуроутворення композиційної кераміки на основі оксиду алюмінію за участю продуктів відновлення оксиду заліза нанорозмірним нестехіометричним карбідом кремнію / **Я. Г. Тимошенко**, М. П. Гадзира // Порошковая металлургия. – 2015. – № 3/4. – С. 70–77. (*Особистий внесок здобувача*: досліджено процеси формування композиційної кераміки на основі оксиду алюмінію за участю лігатури, синтезованої в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР, обговорено результати із співавтором).

5. Гадзира М. П. Зміцнення піноскла високодисперсним продуктом взаємодії нестехіометричного карбіду кремнію з оксидами металів / М. П. Гадзира, Н. К. Давидчук, **Я. Г. Тимошенко**, О. В. Теплюк // Современные проблемы физического материаловедения : сб. науч. тр. / отв. ред. В. В. Скороход и др. ; Институт пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. – Киев, 2014. – Вып. № 23. – С. 125–131. (*Особистий внесок здобувача*: виготовлено експериментальні зразки, участь в обговоренні результатів і написанні статті).

Тези доповідей

6. **Тимошенко Я. Г.** Особенности изменения массы при взаимодействии нанодисперсных порошковых смесей SiC – Fe₂O₃ / **Я. Г. Тимошенко**, Н. Ф. Гадзыра // HighMatTech : 3-я междунар. конф., 3–7 окт. 2011 г. : тезисы докл. – К., 2011. – С. 240. (*Особистий внесок здобувача*: проаналізовано вплив термічної обробки порошкових сумішей систем SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР на зміну маси зразків).

7. **Тимошенко Я. Г.** Взаємодія у нанодисперсних порошкових сумішах SiC – Fe₂O₃ / **Я. Г. Тимошенко**, М. П. Гадзыра // Сучасне матеріалознавство : матеріали та технології : II Всеукраїнська конф. молодих вчених, 16–18 лист. 2011 р. : тези доп. – К., 2011. – С. 206. (*Особистий внесок здобувача*: досліджено фазовий склад порошкових продуктів взаємодії в систем SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР після термічної обробки, проаналізовано диспергування синтезованих продуктів).

8. **Тимошенко Я. Г.** Матричные композиционные материалы с участием синтезированных дисперсных порошковых продуктов в системе SiC – Fe₂O₃ / **Я. Г. Тимошенко**, Н. Ф. Гадзыра // Материаловедение тугоплавких соединений : III-я междунар. самсоновская конф., 23–25 мая 2012 г. : тезисы докл. – К., 2012. – С. 113. (*Особистий внесок здобувача*: досліджено властивості сформованих композитів з металевою матрицею на основі заліза та керамічною матрицею на основі оксиду алюмінію з участю лігатур).

9. **Тимошенко Я. Г.** Металокомпозиційні матеріали з участю синтезованих дисперсних порошкових продуктів в системі SiC – Fe₂O₃ / **Я. Г. Тимошенко**, М. П. Гадзыра // Структурна релаксація у твердих тілах : IV міжнар. наук.-практ. конф., 29–31 травня 2012 р. : тези доп. – Вінниця, 2012. – С. 165–166. (*Особистий внесок здобувача*: проаналізовано вплив 3 мас.% порошкових лігатур, синтезованих у системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР, на механічні властивості сплавлених металевих композитів на основі заліза).

10. **Тимошенко Я. Г.** Упрочнение металла продуктом восстановления оксида железа наноразмерным нестехиометрическим карбидом кремния / **Я. Г. Тимошенко**, Н. Ф. Гадзыра // Порошковая металлургия : ее сегодня и завтра : междунар. науч.-техн. конф., 27–30 ноября 2012 г. : тезисы докл. – К., 2012. – С. 219. (*Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив 5 мас.% порошкової лігатури, синтезованої в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР, на механічні властивості сплавлених металевих композитів на основі заліза).

11. **Тимошенко Я. Г.** Упрочнение железа синтезированным нанокмпозиционным порошком на основе нестехиометрического карбида кремния / **Я. Г. Тимошенко** // Инновации в материаловедении : всеросс. молод. науч. конф. с междунар. участием, 3–5 июня 2013 г. : тезисы докл. – Москва, 2013. – С. 332.

12. Давидчук Н. К. Упрочнение пеностекла высокодисперсным продуктом взаимодействия нестехиометрического наноразмерного карбида кремния с оксидами металлов / Н. К. Давидчук, Н. Ф. Гадзыра, **Я. Г. Тимошенко**, Е. В. Теплюк // Порошковая металлургия : современное состояние и будущее : междунар. науч.-техн. конф., 22–25 апреля 2014 г. : тезисы докл. – К., 2014. – С. 80. (*Особистий внесок здобувача*: виготовлено експериментальні зразки, участь в обробці та обговоренні результатів).

13. **Тимошенко Я. Г.** Композиционная керамика на основе Al_2O_3 с участием синтезированного высокодисперсного порошкового продукта в системе $SiC - Fe_2O_3$ / **Я. Г. Тимошенко**, Н. Ф. Гадзыра // Материаловедение тугоплавких соединений и композитов : V-я междунар. самсоновская конф., 24–25 мая 2016 г. : тезисы докл. – К., 2016. – С. 22. (*Особистий внесок здобувача*: проаналізовано вплив порошкової лігатури, синтезованої в системі $SiC - Fe_2O_3$, на формування структури та властивостей кераміки на основі Al_2O_3).

14. **Тимошенко Я. Г.** Зміцнення алюмооксидної кераміки високодисперсним порошковим продуктом взаємодії нанорозмірного нестехіометричного карбиду кремнію із залізною рудою / **Я. Г. Тимошенко**, М. П. Гадзира // Матеріали і покриття в екстремальних умовах : дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів : Дев'ята міжнародна конф., август 2016 г. : тезисы докл. – К., 2016. – С. 47. (*Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив порошкової лігатури, синтезованої в системі $SiC - СКЗР$, на формування структури та властивостей кераміки на основі Al_2O_3).

АНОТАЦІЯ

Тимошенко Я. Г. Особливості взаємодії нанорозмірного карбиду кремнію з оксидом заліза при термічному синтезі високодисперсних модифікаторів для отримання композитів з керамічною та металевою матрицею. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена дослідженню закономірності взаємодії нанорозмірного карбиду кремнію з оксидом заліза та спеченим концентратом залізної руди (СКЗР), що призводить до повного відновлення оксиду заліза та формування високодисперсного порошкового продукту з фазами вторинного карбиду кремнію, силіцидів, карбідів заліза, оксиду та оксинітриду кремнію. Виявлено умови синтезування вторинного SiC зі зниженим параметром ґратки, що відбувається за рахунок зміни парціальних тисків CO та SiO , які утворюються при відновленні оксиду заліза.

Встановлено ефект дисперсійного та деформаційного зміцнення металевих композитів, сформованих шляхом сплавлення порошкового заліза з використанням високодисперсних порошкових продуктів, синтезованих у системах $SiC - Fe_2O_3$ та $SiC - СКЗР$, як лігатури. Одержані металеві композити на основі заліза характеризуються показником міцності до 1790 МПа за рахунок реалізації структури нанорозмірного перліту (карбід заліза + ферит). Виявлено умови формування композиційної кераміки на основі оксиду алюмінію з використанням синтезованих високодисперсних порошкових продуктів при вільному спіканні, що характеризується високим рівнем міцності зерен (до 4,49 Н).

Ключові слова: твердий розчин вуглецю в карбіді кремнію, оксид заліза, спечений концентрат залізної руди, силіцид заліза, високовуглецевий карбід заліза, оксид алюмінію, порошкове залізо, перліт.

АННОТАЦИЯ

Тимошенко Я. Г. Особенности взаимодействия наноразмерного карбида кремния с оксидом железа при термическом синтезе высокодисперсных модификаторов для получения композитов с керамической и металлической матрицей. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы. – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена исследованию закономерности взаимодействия наноразмерного карбида кремния с оксидом железа и спеченным концентратом железной руды (СКЖР), что приводит к полному восстановлению оксида железа и формированию высокодисперсного порошкового продукта с фазами вторичного карбида кремния, силицидов, карбидов железа, оксида и оксинитрида кремния. Выявлено, что протекание восстановительного процесса для порошковых смесей систем $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SiC} - \text{СКЖР}$ в среде аргона в индукционной печи происходит при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, а в вакууме – при $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Показано, что взаимодействие наноразмерного карбида кремния с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при определенном массовом соотношении, в среде аргона сопровождается образованием цементита (Fe_3C), а при замене оксида железа диспергированным порошком СКЖР – формированием высокоуглеродистого карбида железа (Fe_7C_3).

Выявлены условия синтеза вторичного SiC с пониженным параметром решетки, который происходит за счет изменения парциальных давлений CO и SiO , что образуются при восстановлении оксида железа. В процессе взаимодействия наноразмерного карбида кремния с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в вакууме происходит наряду с восстановлением оксида железа синтез вторичного SiC с параметром решетки, что соответствует стандартному значению кубического $\beta\text{-SiC}$. Такое же взаимодействие в среде аргона сопровождается синтезом вторичного SiC с пониженным параметром решетки. Минимальное значение параметра решетки наблюдается в системе $40\text{ SiC} - 60\text{ СКЖР}$ (мас. %) и соответствует значению $0,4336\text{ нм}$, что на $0,6\text{ \%}$ меньше стандартного значения.

Установлено эффект дисперсионного и деформационного упрочнения металлических композитов, сформированных путем сплавления порошкового железа, с использованием в качестве лигатуры высокодисперсных порошковых продуктов, синтезированных в системах $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SiC} - \text{СКЖР}$. Полученные металлические композиты на основе железа характеризуются показателем прочности до 1790 МПа за счет реализации структуры наноразмерного перлита (карбид железа + феррит). Толщина пластинчатых образований карбида железа составляют $20\text{--}25\text{ нм}$ с расстоянием между ними до 150 нм , что свидетельствует о наноструктурности композитов в целом.

Выявлены условия формирования композиционной керамики на основе оксида алюминия с использованием синтезированных лигатур при свободном спекании, что характеризуется высоким уровнем прочности зерен (до $4,49\text{ Н}$). Спекание происходит с частичным растворением компонентов и формированием однородной

структуры твердого раствора и образованием фаз стишовита, оксида и нитрида железа. Повышенная прочность зерен обусловлена трансформацией гексагональной структуры Al_2O_3 в кубическую модификацию $(\text{AlN})_x \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, где $0,30 \leq x \leq 0,37$.

Ключевые слова: твердый раствор углерода в карбиде кремния, оксид железа, спеченный концентрат железной руды, силицид железа, высокоуглеродистый карбид железа, оксид алюминия, порошковое железо, перлит.

ABSTRACT

Tymoshenko Ya. G. Features of the interaction of the nanosized silicon carbide with iron oxide in the thermal synthesis of finely dispersed modifiers for production composites with ceramic and metal matrix. – Manuscript.

The Doctor of Philosophy (PhD) thesis by speciality 05.16.06 – powder metallurgy and composite materials. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2017.

The thesis is devoted to investigation of regularities of interaction of the nanosized silicon carbide with iron oxide and sintered iron oxide concentrate (SIOC), leading to the full restoration of the iron oxide and forming fine powder product containing secondary silicon carbide, silicide, iron carbide, silicon oxide and oxynitride phase. It was found the conditions of synthesizing secondary SiC with low lattice parameter, which arise due to changes in partial pressures of CO and SiO that formed in the recovery of iron oxide.

It was established an effect of dispersion and strain hardening metal composites formed by alloying powdered iron using fine powder product synthesized in the SiC – Fe_2O_3 and SiC – SIOC systems as ligature. The resulting metal composites based on iron are characterized by strength to 1790 MPa through the realization of structure of nanosized pearlite (ferrite + iron carbide). Conditions of forming composite ceramics based on alumina with synthesized fine powder product by pressureless sintering, what characterized by high of the grain strength (up to 4,49 N) have been found.

Keywords: solid solution of carbon in silicon carbide, iron oxide, sintered iron ore concentrate, iron silicide, high-carbon iron carbide, aluminium oxide, powdered iron, pearlite.

Підписано до друку 31.01.2017 р. Формат 60x90¹/16
Ум. друк. арк. 0,9. Обл-вид. арк 0,9.
Наклад 100 прим. Замовлення № 307
Віддруковано на різнографі в видавничому центрі “Принт-центр”
04053, м. Київ, вул. Артема, 26А
Тел./факс: 486-50-88, 332-41-10, 277-40-16
<http://www.printc.com.ua>. E-mail printcentr@ukr.net