

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

На правах рукопису

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
КОМПОЗИТІВ З КЕРАМІЧНОЮ ТА МЕТАЛЕВОЮ МАТРИЦЕЮ**

Спеціальність 05.16.06 – порошкова металургія
та композиційні матеріали

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник
Гадзира Микола Пилипович,
доктор технічних наук,
старший науковий співробітник

Київ – 2017

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	14
1.1. Особливості будови, методи отримання та властивості карбіду кремнію	14
1.2. Метод отримання, кристалічна будова та властивості твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію (SiC-C)	17
1.3. Особливості будови, методи отримання та властивості оксиду заліза .	22
1.3.1. Методи отримання та властивості червоного залізоокисного пігменту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	25
1.4. Методи отримання та властивості спеченого концентрату залізної руди (СКЗР)	28
1.5. Особливості взаємодії карбіду кремнію з оксидами металів	32
1.6. Композиційні матеріали на основі заліза з участю карбіду кремнію ...	37
1.7. Керамічні матеріали на основі оксиду алюмінію	42
1.8. Висновки до першого розділу	46
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	48
2.1. Характеристики вихідних компонентів	48
2.2. Метод розмелювання спеченого концентрату залізної руди (котунів) .	52
2.3. Метод формування порошкових сумішей в системах SiC – Fe_2O_3 та SiC – СКЗР	53
2.4. Методи термічної обробки сумішей в системах SiC – Fe_2O_3 та SiC – СКЗР	54
2.5. Метод розмелювання продуктів, синтезованих у системах SiC – Fe_2O_3 та SiC – СКЗР	59
2.6. Метод рентгенографічного аналізу	59
2.7. Методи дослідження фізико-механічних властивостей композитів	60
2.8. Висновки до другого розділу	65

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ УТВОРЕННЯ ПОРОШКОВОГО ПРОДУКТУ ВЗАЄМОДІЇ НАНОРОЗМІРНОГО КАРБІДУ КРЕМНІЮ З ОКСИДОМ ЗАЛІЗА	66
3.1. Особливості диспергування спечених залізних котунів	66
3.2. Особливості взаємодії між нанорозмірним карбідом кремнію та оксидом заліза	69
3.2.1. Змішування порошку карбіду кремнію з оксидом заліза	69
3.2.2. Змішування порошку карбіду кремнію зі СКЗР	71
3.2.3. Аналіз термодинамічних реакцій взаємодії між карбідом кремнію та оксидом заліза	72
3.2.4. Зміна маси порошкового продукту системи SiC – Fe ₂ O ₃ в процесі термічної обробки	78
3.2.5. Зміна маси порошкового продукту системи SiC – СКЗР в процесі термічної обробки	80
3.3. Особливості фазоутворення між нанорозмірним карбідом кремнію та оксидом заліза	84
3.3.1. Взаємодія порошкових сумішей системи SiC – Fe ₂ O ₃ у вакуумі	84
3.3.2. Взаємодія порошкових сумішей системи SiC – Fe ₂ O ₃ у середовищі аргону	87
3.3.3. Взаємодія порошкових сумішей системи SiC – СКЗР у середовищі аргону	90
3.3.4. Період кристалічної ґратки фази карбіду кремнію після взаємодії нанорозмірного карбіду кремнію з оксидом заліза	92
3.3.4.1. Період кристалічної ґратки фази карбіду кремнію після термічної обробки системи SiC – Fe ₂ O ₃ у вакуумі	92
3.3.4.2. Період кристалічної ґратки фази карбіду кремнію після термічної обробки системи SiC – Fe ₂ O ₃ у середовищі аргону	94
3.3.4.3. Період кристалічної ґратки фази карбіду кремнію після термічної обробки системи SiC – СКЗР у середовищі аргону	95

3.4. Характеристики синтезованого порошкового продукту взаємодії нанорозмірного карбїду кремнію з оксидом залїза	97
3.4.1. Величина питомої поверхні та середній розмір частинок, синтезованих у системі SiC – Fe ₂ O ₃	98
3.4.2. Величина питомої поверхні та середній розмір частинок, синтезованих у системі SiC – СКЗР	102
3.5. Висновки до третього розділу	104
РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОМПОЗИТИВ З КЕРАМІЧНОЮ МАТРИЦЕЮ НА ОСНОВІ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ ЗА УЧАСТЮ СИНТЕЗОВАНОГО ПОРОШКОВОГО ПРОДУКТУ ВЗАЄМОДІЇ НАНОРОЗМІРНОГО КАРБІДУ КРЕМНІЮ З ОКСИДОМ ЗАЛІЗА	
4.1. Особливості формування структури композиційної кераміки на основі оксиду алюмінію за участю порошкового продукту, синтезованого в системах SiC – Fe ₂ O ₃ та SiC – СКЗР	105
4.1.1. Рентгенофазовий аналіз створеної композиційної кераміки	107
4.2. Властивості композиційної кераміки на основі Al ₂ O ₃ з участю порошкового продукту, синтезованого в системах SiC – Fe ₂ O ₃ та SiC – СКЗР	110
4.2.1. Параметри композиційної кераміки з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe ₂ O ₃	110
4.2.1.1. Властивості композиційної кераміки з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe ₂ O ₃ , після вільного спікання	112
4.2.1.2. Властивості композиційної кераміки з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe ₂ O ₃ , після вільного спікання та гарячої деформації	116
4.2.2. Параметри композиційної кераміки з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР	121

4.2.2.1. Властивості композиційної кераміки з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР, після вільного спікання	123
4.2.2.2. Властивості композиційної кераміки з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР, після вільного спікання та гарячої деформації	126
4.3. Висновки до четвертого розділу	129
РОЗДІЛ 5. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОМПОЗИТИВ З МЕТАЛЕВОЮ МАТРИЦЕЮ НА ОСНОВІ ПОРОШКОВОГО ЗАЛІЗА ЗА УЧАСТЮ СИНТЕЗОВАНОГО ПОРОШКОВОГО ПРОДУКТУ ВЗАЄМОДІЇ НАНОРОЗМІРНОГО КАРБІДУ КРЕМНІЮ З ОКСИДОМ ЗАЛІЗА	
132	
5.1. Особливості формування структури металевих композитів на основі заліза за участю порошкового продукту, синтезованого в системах SiC – Fe ₂ O ₃ та SiC – СКЗР	132
5.1.1. Рентгенофазовий аналіз створених металевих композитів	134
5.1.2. Мікроструктура створених металевих композитів	135
5.2. Властивості металевих композитів на основі заліза з участю порошкового продукту, синтезованого в системах SiC – Fe ₂ O ₃ та SiC – СКЗР	142
5.2.1. Механічні властивості металевих композитів з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe ₂ O ₃ (мас.%)	142
5.2.2. Механічні властивості металевих композитів з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe ₂ O ₃	147
5.2.2.1. Механічні властивості металевих композитів з вмістом 5 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe ₂ O ₃	153
5.2.2.2. Механічні властивості металевих композитів з вмістом 7 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe ₂ O ₃	158
5.2.2.3. Вплив холодної ущільнюючої прокатки на механічні властивості металевих композитів з вмістом 3 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe ₂ O ₃	164

5.2.3. Механічні властивості металевих композитів з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР	170
5.2.3.1. Механічні властивості металевих композитів з вмістом 5 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР	173
5.2.3.2. Механічні властивості металевих композитів з вмістом 7 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР	179
5.2.3.3. Вплив холодної ущільнюючої прокатки на механічні властивості металевих композитів з вмістом 3 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР	185
5.3. Висновки до п'ятого розділу	190
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	193
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	196
ДОДАТОК А	214

ВСТУП

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 карбиду 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 карбиду 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, наплавки 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 SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР та процес формування за їх участю композитів на основі заліза та оксиду алюмінію.

Предмет дослідження. Сформований фазовий склад у системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – 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 SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР відбувається повне відновлення оксиду заліза з формуванням фаз вторинного карбїду кремнію, силїцидів і карбїдів заліза, а також оксиду та оксинїтриду кремнію. Показано, що взаємодія нанорозмірного карбїду кремнію з α-Fe₂O₃ при певному їх масовому співвідношенні у середовищі аргону супроводжується утворенням цементиту (Fe₃C), а при заміні оксиду заліза диспергованим порошком СКЗР – формуванням високовуглецевого карбїду заліза (Fe₇C₃).

2. Вперше виявлено, що в процесі взаємодії нанорозмірного карбїду кремнію з α-Fe₂O₃ у вакуумі відбувається поряд з відновленням оксиду заліза синтезування вторинного SiC з параметром ґратки, що відповідає стандартному значенню кубічного β-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 (карбїд заліза + ферит) за рахунок використання, як лігатури, синтезованих високодисперсних порошкових продуктів, які утворюються при відновленні оксиду заліза нанорозмірним карбїдом 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 стїшовїту, оксиду та нїтриду заліза. Підвищена міцність зерен зумовлюється трансформацією гексагональної структури оксиду алюмінію у кубїчну модифїкацію (AlN)_x·(Al₂O₃)_{1-x}, де 0,30 ≤ x ≤ 0,37.

Практичне значення одержаних результатів.

Виготовлення композитів з металевою матрицею шляхом сплавлення порошкового заліза з використанням синтезованих у системах xSiC –

$(100-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ та $x\text{SiC} - (100-x)\text{СКЗР}$, де $x = 40-90$ 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 низьколегованої 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 порошок продукт, синтезований в системі $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 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.

Спінання оксиду алюмінію з додаванням високодисперсних порошкових продуктів (лігатур), синтезованих у системах $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{SiC} - \text{СКЗР}$, 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 Fe₂O₃ (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 «Материаловедение тугоплавких соединений», 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.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Особливості будови, методи отримання та властивості карбїду кремнію

Карбїд кремнію являє собою хїмічну сполуку, в системі Si–C, із стехіометричним складом: 50 ат. % Si і 50 ат. % C, яку вперше відкрив у 1824 році Берцелїус. Відхилення від вказаного складу не перевищує 10^{-5} ат. [1]. Вуглець та кремній, що беруть участь в утворенні карбїду кремнію, у нейтральному стані мають по чотири валентних електрони на зовнішніх рівнях. Сполука SiC характеризується переважно ковалентним типом зв'язку (частка іонного зв'язку – 10–12 %). Кристал карбїду кремнію має sp^3 -гібридизований зв'язок з тетраедричною просторовою конфїгурацією [2]. Такий зв'язок відрізняється найбільшою міцністю та енергетичною стійкістю, що забезпечує близькі фізичні характеристики між карбїдом кремнію та алмазом [3].

Карбїд кремнію кристалїзується у двох основних модифїкаціях: кубїчної – зі структурою сфалериту (β -SiC) та гексагональної щільноупакованої (α -SiC). β -SiC має структуру типу алмазу, в якій половина атомів вуглецю замїщена атомами кремнію, α -SiC має структуру шаруватого типу. При температурі вище 2000 °C кубїчна модифїкація монотропно переходить в гексагональну. Перехїд β -модифїкації в α відбувається при високій температурі через газову фазу [4]. β -SiC має одну кристалїчну форму (3C-SiC). Для α -SiC модифїкації характерний прояв політипїзму. Модифїкація α -SiC утворює велике число гексагональних (2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC і nH-SiC) та ромбоєдричних (15R-SiC, 21R-SiC та ін.) політипів, серед яких найбільш розповсюджені є 4-, 6- та 15-шарові політипи. В даний час відомо понад 200 політипів монокристалів карбїду кремнію [5]. Полїтипний склад карбїду кремнію в першу чергу визначається умовами його отримання (температура, тиск, склад середовища,

наявність домішок та ін.). Всі політипні структури SiC побудовані за законом щільної пошарової упаковки та відрізняються між собою порядком чергування подвійних гексагональних шарів вуглецю і кремнію. Координаційне число для всіх політипів рівне 4, тобто кожен атом вуглецю знаходиться в центрі тетраедру, утвореного з атомів кремнію і навпаки [6]. Потрійні вісі цих тетраедрів паралельні між собою, а основи тетраедрів в сусідніх шарах можуть бути паралельними або антипаралельними. Найбільш часто зустрічається шестишаровий політип 6H, який відрізняється більш високою стабільністю.

Саме кристалографічні особливості карбїду кремнію визначають рівень його фізико-хімічних властивостей (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Фізичні властивості монокристалів α - та β -модифікацій карбїду кремнію [2, 4, 6–10]

Властивості	β -SiC (3C-SiC)	α -SiC (2H-SiC)
Структурна група	<i>F43m</i>	<i>P6₃mc</i>
Молекулярна маса, г/моль	40,0962	40,0962
Вміст елементів, мас. %	29,95 – C 70,05 – Si	29,95 – C 70,05 – Si
Густина, г/см ³	3,215	3,219
Кристалічна ґратка	кубічна	гексагональна
Число атомів в елементарній комірці	2	4
Параметр ґратки, нм <i>a</i> <i>c</i> <i>c/a</i>	0,43589–0,43596	0,30753–0,3081 0,5031–0,5048 1,647
Температура плавлення, °С	сублімує	2607–2827
Ентальпія утворення, ΔH_{298}° , кДж/моль	–73,0	–71,9
Ентропія, ΔS_{298}° , кДж/моль·К	16,61	16,49
Вільна енергія Гіббса ΔG_{298}° , кДж/моль	–63,7	–60,35
Модуль Юнга, ГПа	392–694	392–694
Мікротвердість, ГПа	20,9–28,9	32,9–34,0

Способів отримання карбіду кремнію в літературі досить багато. До основних методів отримання порошку карбіду кремнію належать:

- метод відновлення оксиду кремнію вуглецем (карботермічне відновлення) [11–14];
- метод термічної дисоціації газоподібних і конденсованих елементоорганічних сполук та відновлення галогенідів в газовій фазі [2, 4, 15–18];
- метод отримання SiC кристалізацією з розчинів-розплавів [2];
- отримання SiC методом «пар – рідина – тверда фаза (кристал)» (ПРК) [4, 19–23];
- метод безпосереднього утворення SiC з елементів [2, 24, 25, 26];

Основним методом промислового виробництва карбіду кремнію є спосіб запропонований Ачесоном [11], який полягає в відновленні SiO₂ вуглецем у керновій електропечі опору при 2500–2600 °С. Реакція виражається рівнянням:



Цей метод дозволяє отримувати в промислових масштабах технічно чисті порошки карбіду кремнію з широким спектром дисперсності (від 0,5 до 3 мкм) та вмістом основних домішок (Fe, Ca, Mg, Al, Ni) до 1–2 %. Сировиною для отримання карбіду кремнію являється кварцовий пісок, який містить не менше 98,5 % оксиду кремнію та мінімальну кількість домішок. Вуглецева сировина – малозольний кокс, антрацит або нафтовий кокс з додаванням деревної тирси. В шихту також додають поварену сіль (NaCl) від кількості якої отримують зелений або чорний полікристалічний карбід кремнію.

Метод безпосереднього утворення SiC з елементів, а також фазовий склад продуктів цієї реакції в інтервалі температур 1150–1800 °С були досліджені ще Тейлером і Лейдлером у 1950 р. Ними було показано, що при взаємодії очищеного цейлонського графіту з кремнієм, утворення SiC фіксується методами рентгенофазового аналізу вже при 1150 °С. В процесі твердофазної взаємодії кремнію з вуглецем утворюється твердий розчин на основі кремнію, в

гратці якого статично розподілені правильні тетраедри Si-C. Цей метод синтезу реалізується, в основному, при силіціюванні графіту, реакційному спіканні карбідокремнієвих матеріалів та, зрідка, при отриманні β -SiC [2].

В даний час прискорення реакції синтезу і можливості отримання ультрадисперсних високоактивних порошків досягається в результаті використання плазмохімічного методу та методу самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС), побудованого на реалізації екзотермічних реакцій [12, 13, 24–26].

1.2. Метод отримання, кристалічна будова та властивості твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію (SiC-C)

В даний час метод утворення SiC з елементів був використаний для отримання твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію. Метод синтезу нестехіометричного твердого розчину вуглецю в SiC детально вивчений та розроблений в дисертації д.т.н. Гадзири М. П. [27]. Порошок твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію відрізняється від стандартних промислових порошків карбиду кремнію кубічної модифікації, що виготовляються у світі, заниженим параметром ґратки. Вперше такий порошок, синтезований методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС), при використанні терморозширеного графіту (ТРГ) як вуглецевого компоненту. Зниження параметра ґратки SiC обумовлено частковим заміщенням кремнієвих позицій атомами вуглецю, що призводить до утворення алмазоподібних вуглецевих кластерів, зміцнюючи структуру карбиду кремнію. На основі даного порошку створений ряд нових надтвердих матеріалів [28–30].

Як вихідний матеріал використовували природний графіт марок ГАК-2 і ГСМ-1 Завальївського родовища Кіровоградської області. Згідно [31], встановлено, що графіт в рудах Завальївського родовища відноситься за

морфологією до лускатого різновиду кристалічних графітів. Кристалічна структура графіту – однорідна з високим показником тривимірного впорядкування без вмісту прихованокристалічних складових.

Процес змішування ТРГ з дисперсним кремнієм відбувається таким чином, що коміркова структура частинок графіту суттєво не руйнується. Висока гомогенізація суміші забезпечується як режимом змішування, так і особливостями структур ТРГ та кремнію.

В системі Si–C–O найбільш вірогідними при температурах до 1250 °C є реакції карбідоутворення між $\text{SiO}_{\text{газ}}$ і C, а також між $\text{Si}_{\text{газ}}$ і C, що супроводжуються виділенням тепла. Оскільки екзотермічність таких процесів характеризується не досить значною величиною вільної енергії, то ініціація СВС карбіду кремнію потребує постійного підведення тепла. При наявності в системі кисню можуть мати місце реакції взаємодії утвореного карбіду кремнію з CO і з парами води. Останні призводять до утворення метастабільного стану, що характеризується наявністю фаз оксиду кремнію і вуглецю. Тому процес взаємодії ТРГ з дисперсним кремнієм при наявності кисню розглядається через послідовність реакцій:



Зростання температури до 1200 °C призводить до проходження реакції:



Контакт частинок кремнію і вуглецю (ТРГ) в середовищі газоподібних SiO і CO сприяє розвитку двох екзотермічних реакцій в мікрооб'ємах, що розділені вуглецевими стінками. Перша екзотермічна реакція проходить в один етап за рахунок хімічної транспортної реакції переносу кремнію до вуглецю через газоподібний монооксид кремнію ($\text{SiO}_{\text{газ}}$):



Виділення енергії під час цієї реакції призводить до різкого зростання температури в мікрооб'ємах і підвищення парціального тиску CO. Такі умови сприяють ініціації другої екзотермічної реакції, що проходить в два етапи:



Результат конкуренції двох процесів карбідоутворення залежить від парціальних тисків SiO і CO, тому повний розвиток СВС в усьому реакційному об'ємі не відбувається за рахунок розгалуженої коміркової структури частинок ТРГ. При цьому стінки комірок виступають бар'єрами на шляху поширення фронту процесу горіння, що призводить до ініціації «тліючого» СВС карбіду кремнію. Такий процес має місце в мікрооб'ємах суміші ТРГ з кремнієм і супроводжується пульсаціями температури. Особливе значення має участь інертного газу (аргон, гелій) в процесі СВС, що в більшості випадків призводить до підвищення температури ініціації СВС і характер його протікання наближається до поняття класичного СВС. Реакція між твердим кремнієм і вуглецем може прискорюватись за рахунок протікання хімічних транспортних реакцій. При цьому транспортування кремнію здійснюється через монооксид кремнію. Нестабільність температури призводить до одночасного протікання вище перерахованих реакцій в мікрооб'ємах реакційної суміші, тим самим визначаючи високу нерівноважність процесу карбідоутворення. Міцність і розгалуженість структури вуглецевих стінок забезпечує гомогенність суміші ТРГ з кремнієм [32].

При синтезі карбіду кремнію з пониженим значенням параметра ґратки ключову роль відіграє кисень в процесах гетерофазних транспортних реакцій між ТРГ і кремнієм. Механізм синтезу твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію полягає в протіканні двох конкуруючих реакцій між SiO і CO і між SiO

і С. Оптимальні умови синтезу нерівноважного твердого розчину SiC-C визначаються структурними особливостями ТРГ і конструкцією вуглецевого контейнера.

Заміщення кремнієвих позицій в структурі карбиду кремнію відбувається за рахунок високої нерівноважності процесу і відмінності коефіцієнтів дифузії вуглецю в вуглецевому шарі та стехіометричній суміші кремнію з вуглецем при невисоких температурах (1200 °С). Знижений параметр ґратки синтезованого порошку і встановлені особливості його дефектної структури дозволяють розглядати його як твердий розчин вуглецю в карбіді кремнію складу $\text{Si}_{0,993}\text{C}_{1,007}$ (рис. 1.1).

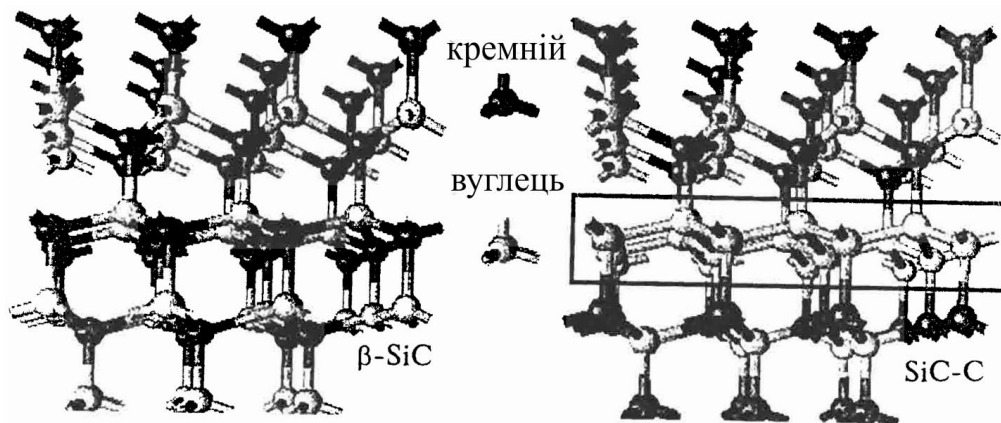


Рисунок 1.1 – Структурні моделі β -SiC і твердого розчину SiC-C [27]

Згідно даної моделі надстехіометричні атоми вуглецю в синтезованому порошку SiC-C розміщуються у вигляді прошарків вздовж сімейства площин {111}. Таким чином, відношення C-C шарів до Si-C шарів в структурі твердого розчину SiC-C дорівнює 7:993. Вуглецеві кластери в структурі кубічної модифікації представляють собою планарні дефекти, які створюють мікронапругу. Така особливість структури частинок порошку SiC обумовлює їх високу активність до спікання, передусім, за рахунок зміни атомного оточення як в самих кластерах, так і на їх когерентних межах з тілом SiC [29].

У продуктах синтезу знаходяться дві когерентно зв'язані фази карбиду кремнію: рівноважного кубічного β -SiC (з параметром ґратки $a = 0,43584(6)$ нм)

і твердого розчину SiC-C (з параметром ґратки $a = 0,43527(9)$ нм), які відрізняються значеннями параметрів ґраток, причому вміст нанорозмірних SiC-C кластерів в структурі не перевищує 38 %. В структурі синтезованого твердого розчину SiC-C наявні планарні вуглецеві утворення (кластери) з алмазоподібною структурою. Параметр ґратки тонких площинних утворень в матриці SiC близький до параметра ґратки алмазу [27].

Синтезований продукт характеризується агломерованістю частинок. Розміри агломератів коливаються від декількох до 70–80 мкм. Неоднорідність частинок порошку твердого розчину SiC-C за розмірами обумовлено наявністю агломератів високодисперсних (нанорозмірних) і субмікронних кристалітів SiC. Процес сухої тривалої гомогенізації призводить до формування дисперсного продукту з питомою поверхнею до 10–12 м²/г. Застосування хімічної обробки 5 %-им розчином NaOH дає можливість одержати продукт зі значно більшою питомою поверхнею (до 40 м²/г), за рахунок руйнування субоксидних сполук кремнію [27].

Спiкання твердого розчину SiC-C під високим тиском дозволяє досягнути такої величини твердості, котра в загальній класифікації матеріалів по рівню твердості займає третю позицію після полікристалічних алмазних і композиційних матеріалів на основі кубічного нітриду бору. Твердість спечених під високим тиском полікристалів SiC-C досягає значень до 43 ГПа, що на 45–48 % перевищує аналогічний показник для моно- та полікристалів рівноважного β -SiC. Тріщиностійкість при цьому досягає значень до 7,6 МПа·м^{1/2}. Формування високодефектного стану твердого розчину, зумовленого наявністю в структурі планарних вуглецевих дефектів і коміркової дислокаційної структури, забезпечує високу тріщиностійкість SiC-C кераміки. Досягнуте дисперсійне зміцнення карбїду кремнію дозволяє розглядати його як новий перспективний надтвердий матеріал [27].

Спiканням композиційної кераміки на основі порошків твердого розчину SiC-C за участю оксиду алюмінію як активатору спiкання досягаються значно кращі показники механічних властивостей, порівняно з властивостями

традиційної кераміки на основі SiC–B, TiB₂, Al₂O₃ та ін., отриманої методом гарячого ізостатичного пресування. Введення оксидної домішки в кількості 15–20 мас.% сприяє формуванню композиційної кераміки з високим рівнем властивостей ($HV_1 = 29,2$ ГПа і $K_{Ic} = 7,5$ МПа·м^{1/2}) за рахунок ефекту дисперсного зміцнення. В умовах гарячого пресування композиційних порошків, в системі (SiC–C)–Si₃N₄–Si₂N₂O, без домішок, активуючих процес спікання, можуть формуватися композиційні матеріали з високим рівнем властивостей ($HV_1 = 23,5$ ГПа і $K_{Ic} = 9,5$ МПа·м^{1/2}). Створений на основі синтезованих наноконпозиційних порошків при взаємодії суміші твердого розчину (SiC–C) з дисперсним хромом або гідридом титану керамічний матеріал досягає поєднання високої твердості (25 ГПа) і високої тріщиностійкості (9,6 МПа·м^{1/2}) [27].

Розпиленням синтезованих наноконпозиційних порошків (SiC–C) з використанням методу детонації може призводити до формування високощільних зносостійких покриттів з високим рівнем характеристик [27].

1.3. Особливості будови, методи отримання та властивості оксиду заліза

Оксиди заліза являються давно дослідженими сполуками, які широко застосовуються в різних галузях хімії та техніки. В системі Fe–O відомо три проміжних фази: FeO (II) (мінерал іоцит), Fe₃O₄ (II, III) (мінерал магнетит), і Fe₂O₃ (III) (мінерал гематит). Розчинність кисню в твердому залізі незначна і не перевищує 0,2 ат. % [33, 34].

Оксид заліза Fe₂O₃ (сесквіоксид заліза) являє собою кристалічну речовину від темно-червоного до чорного кольору та існує в декількох поліморфних модифікаціях: α (мінерал гематит), γ (магеміт, оксимагнетит) і δ (з тригональною кристалічною ґраткою). Термодинамічно найбільш стійка та досліджена модифікація з них гематит (α-Fe₂O₃), властивості якого наведені в

таблиці 1.2. Існування в різних формах оксиду заліза (Fe_2O_3) зумовлено перед усім можливістю розташування атомів заліза як в октаедричних, так і в тетраедричних позиціях. Фазові переходи форм оксиду заліза в гематит з розташуванням атомів заліза тільки в октаедричних позиціях являється необоротним реконструктивним переходом. Вони відбуваються в широких інтервалах температур і залежать від тривалості нагріву [33, 34].

Таблиця 1.2 – Фізико-хімічні властивості оксиду заліза ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [33, 34, 36–38]

Властивості	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Просторова група	$D_{3d}^6 = R\bar{3}$
Молекулярна маса, г/моль	159,69
Густина, г/см ³	5,24
Кристалічна ґратка	Тригональна
Число атомів в елементарній комірці	6
Параметр ґратки, нм	
a	0,5034
c	1,3752
Температура плавлення, °С	1565
Стандартна ентальпія утворення, ΔH_{298}° , кДж/моль	-825,4
Стандартна ентропія, ΔS_{298}° , кДж/моль·К	87,53
Вільна енергія Гіббса, ΔG_{298}° , кДж/моль	-743,3
Твердість за шкалою Мооса	6
Мікротвердість, ГПа	11,4

Гематит має гексагональну двічі центровану (ромбоедричну) структуру типу корунду. 2/3 октаедричних пустот в щільній упаковці іонів кисню зайняті іонами Fe^{3+} . Елементарна комірка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ містить чотири іони Fe^{3+} і шість іонів O^{2-} . Гематит – один із найбільш стабільних оксидів при високих тисках. Температури переходу $\alpha \rightarrow \gamma$ 677 °С, а $\gamma \rightarrow \delta$ 777 °С. При парціальному тиску кисню 0,2 ат оксид заліза ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) вище 1730 °С розкладається на магнетит і

кисень. Гематит переходить в γ -форму при 700–817 °С за рахунок міграції деякої частини атомів Fe з октаедричних в тетраедричні позиції. Магнітні властивості гематиту залежать від багатьох факторів: тиск, дефекти кристалічної структури, наявність домішок, розмір кристалітів. При -23 °С для цього оксиду характерне магнітне перетворення. Він антиферромагнетик. Біля -13 °С (температура Моріна) відбувається переорієнтація спінів на кут порядку 90°, в наслідок чого порушується їх антипаралельний порядок і проявляється слабкий ферромагнетизм до температури Нееля (~680 °С), вище якої гематит володіє парамагнітними властивостями. Зі зменшенням розміру частинок зменшується температура переходу в парамагнітний стан. Так частинки з розміром менше 10 нм проявляють суперпарамагнетизм [33, 34].

Оксид заліза (Fe_2O_3) відновлюється монооксидом вуглецю та розплавленим залізом. Сплавляється з оксидами інших металів і утворює подвійні оксиди – шпінелі. Оксид заліза (Fe_2O_3) – сама стійка природна кисневмісна сполука заліза, яка зустрічається у вигляді мінералів гематит або червоний залізняк. В природі Fe_2O_3 зустрічається у вигляді червоного залізняка (гематиту), який утворює щільну зернисту, землисту або лускату масу сіро-стального, чорного або червоно-бурого кольору. Червоний залізняк являється важливою вихідною сировиною для металургії [35]. Багаті поклади червоного залізняка знаходяться в Кривому Розі (Україна). Криворізькі руди відрізняються високим вмістом заліза (50–70 % Fe) і низьким вмістом сірки (не більше 0,1 % S) та фосфору (0,01–0,1 % P). В гематиті вміст заліза складає 51–66 % при невеликій кількості сірки та фосфору [33, 34].

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ має велике практичне значення і використовується як компонент футерувальної кераміки, цементу, терміту, поглинальної маси для очищення газів, полірувального матеріалу (крокусу) та ін. [34].

1.3.1. Методи отримання та властивості червоного залізоокисного пігменту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Оксиди заліза являються одним з найбільш розповсюджених порошкових матеріалів, що широко використовуються при виготовленні заліза, природних і синтетичних мінеральних пігментів і наповнювачів, феритів, каталізаторів, сорбентів і магнітних носіїв інформації [39, 40].

В даний час лакофарбова промисловість, як сировину для отримання залізоокисних пігментів, використовує, в основному, синтетичні пігменти, отримані в хімічній промисловості. Українські підприємства значно знизили випуск залізоокисних пігментів через екологічну шкідливість застарілих технологій. Світове виробництво залізоокисних пігментів складає біля 600 тис. т/рік і значно перевищує виробництво інших кольорових пігментів, до того ж найбільш високим попитом користуються червоні залізоокисні пігменти [39, 41].

Група червоних залізоокисних пігментів об'єднує ряд пігментів, які за хімічним складом являють собою, в основному, оксид заліза (Fe_2O_3) (вміст Fe_2O_3 в пігментах 95–98 %). В якості пігментів використовуються головним чином оксид заліза гексагональної системи ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Відтінок залізоокисних пігментів, в залежності від умов їх отримання, може змінюватися від оранжево-червоного до синього і навіть фіолетово-червоного. Відмінність відтінків цих пігментів обумовлена тільки фізичним станом частинок – їх формою та розміром. Розмір частинок зростає з переходом від світлих відтінків до темних і коливається в межах 100–800 нм. Розмір частинок і агрегатів під мікроскопом (в нм): для світлих відтінків 350–450, для темних 1000–2500. Форма частинок світлих відтінків голчаста або пластинчаста, темних – зерниста. Питома поверхня за методом адсорбції азоту складає 7,51–11,00 м²/г. Властивості червоного оксиду заліза знаходяться в залежності від його відтінку: питома вага світлих відтінків складає 4,8, темних 4,9–5,0, маслоємність відповідно 30–50 і

20–30, насипна вага 500–740 г/л. Густина пігментів світлих відтінків складає 4,5–4,7 г/см³, темних 4,8–5,0 г/см³. Насипна щільність 700–1000 і 1100–1400 г/см³. Червоний оксид заліза дуже стійкий до дії сонячного світла, атмосферних впливів, лугів і незначної кількості кислоти. За покривністю переважає всіх пігментів і складає 4–6 г/м² [39, 41].

Червоні залізоокисні пігменти поділяються на синтетичні (органічні), які отримують в хімічній промисловості та природні неорганічні (натуральні) (вохра, сієна, мумія, сурик залізний та ін.), які залягають у вигляді мінералів гірських порід [39, 41]. Синтетичні залізоокисні пігменти відрізняються від природних більш високим вмістом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, чистим кольором, високою дисперсністю і здатністю до фарбування [34, 40, 42].

Синтетичний червоний залізоокисний пігмент можна отримати наступними методами [39]:

- прожарюванням сульфату заліза (залізного купоросу) [34, 40–46];
- прожарюванням осаджених гідратів оксиду заліза, а також жовтих і чорних залізоокисних пігментів [34, 40–42, 47];
- спалюванням пентакарбонілу заліза;
- класифікацією колчеданових недогарків [44];
- в аніліновому виробництві фарб [44, 48];
- аміачним методом [44, 49];
- осаджуванням і прожарюванням солей заліза [44];
- шляхом окиснення металічного заліза [44, 48] та іншими методами [41, 50–53].

Хімізм процесів і технологічні схеми отримання синтетичних пігментів розрізняються в залежності від потреб до фізико-хімічних характеристик готового продукту, та включає в себе багатоступеневі стадії, які супроводжуються виділенням розігрітих газів: сірчаного та сульфідного ангідридів і парів сірчаної кислоти. Для отримання необхідної дисперсності частинок залізоокисні пігменти після синтезу промивають, сушать та розмелюють або піддають надтонкому диспергуванню в присутності

органічних поверхнево-активних речовин [34, 40, 42, 45, 51]. Вартість отриманих синтетичним шляхом пігментів у 2,5–3 рази вище, ніж пігментів, отриманих з природної сировини.

В основному всі типи технологічних процесів отримання залізоокисних пігментів оснований, головним чином, на використанні як вихідну сировину розчин сульфату заліза (II) або залізного купоросу [39, 43, 44]. Перевагою цього процесу являється його низька вартість, однак отримують низьку якість пігменту. Дана технологія використовується в Україні на Сумському ВАТ «Сумхімпром» та на Кримському ДАК «Кримський Титан» підприємствах при виробництві червоних залізоокисних пігментів [34, 39, 40–42, 44, 45].

Перспективними технологіями, які дозволяють отримати пігменти із заданими складом і властивостями, являються методи, що використовують контактну нерівноважну плазму (КНП) [46, 51, 52]. Основою процесу являється використання КНП, що формується між електродом в газовій фазі та поверхнею рідини, в яку занурений інший електрод. В роботі [53] показана ефективність використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для одержання нанодисперсних червоних залізоокисних пігментів на основі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Авторами був використаний метод осаджування гідроксидів, із розчину сульфату заліза, з наступною обробкою суспензії контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою, промиванням, сушкою та випаленням. Високотемпературна обробка суспензії (900 °C), при pH = 12, призводить до утворення червоних залізоокисних пігментів на основі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Синтетичні залізоокисні пігменти у світовій практиці зазвичай виготовляють з залізовмісних відходів металообробних, металургійних або хімічних процесів [39].

1.4. Методи отримання та властивості спеченого концентрату залізної руди (СКЗР)

Чорна металургія являється основою для розвитку машинобудування та будівництва. Однією порівняно новою, швидко розвиваючою підгалуззю чорної металургії є виробництво залізородних котунів, які використовуються як вихідна сировина в доменному і сталетопному виробництві [54–58]. В даний час залізородні котуни є одним з основних компонентів залізородної частини доменної шихти. Їх частка в шихті зростає в середньому до 30 %, а в деяких цехах досягає 80 % [59]. Застосування котунів дає змогу збільшити газопроникність шихти і, таким чином, підвищити продуктивність металургійних агрегатів, а також зменшити механічні втрати корисного компонента під час транспортування та складування. При використанні котунів виключається роздільна загрузка в доменну піч руди і флюсу, значно скорочується кількість шлаку при переробці руд з низьким вмістом заліза. Крім цього, підвищується продуктивність плавки чавуну в доменній печі. Також котуни застосовують при виплавці сталей в індукційних і електродугових печах. Таким чином, якість залізородних котунів визначає техніко-економічні показники процесів отримання чугунку і металізованого продукту [54–58].

Котуни виготовляють біля місць видобування руд – на гірничо-збагачувальних комбінатах. В Україні котуни виробляють Полтавський гірничо-збагачувальний комбінат (ГЗК) (м. Комсомольськ), Північний ГЗК і Центральний ГЗК (м. Кривий Ріг). За обсягом видобутку залізних руд Україна посідає п'яте місце в світі після Китаю, Бразилії, Росії та Австралії. На території України знаходиться найбільший у світі Криворізький залізородний басейн, Кременчуцький і Білозерський залізородні райони [60].

Котуни являють собою рудний матеріал, який отримують з дрібної (пилоподібної) руди або тонкоподрібнених концентратів, у вигляді міцних

гранул кулястої форми з домішками єднальних речовин, з флюсами або без них [56, 57, 61].

Шихта для виробництва котунів на вітчизняних фабриках складається з залізородного концентрату та зв'язуючого матеріалу або залізородного концентрату, флюсів і зв'язуючого матеріалу. В першому випадку виробляються неофлюсовані котуни, у яких основність $\geq 0,1$, у другому – офлюсовані з основністю $< 0,1$ [58, 61].

Металургійні властивості котунів визначаються хімічним складом і технологічними параметрами проведення процесу виробництва за всіма переробками. Важливе значення має характеристика ступеню подрібнення шихтових матеріалів [61, 62].

Основними параметрами, що характеризують якість котунів є: хімічний і гранулометричний склад, «холодна» і «гаряча» міцність, відновлюваність і розм'якливість [62].

Хімічний склад є найбільш значимою характеристикою якості котунів. Якісні котуни характеризуються високим вмістом $Fe_{заг}$, оптимальним складом пустої породи, малою кількістю шкідливих для шахтних печей і кінцевого продукту домішок. Збільшення вмісту заліза на 1 % в залізородній частині доменної шихти призводить до економії коксу на 0,8–1,2 % і підвищення продуктивності на 1,5–2,5 % [63].

Для виробництва котунів застосовують в основному концентрати (магнетитовий, гематитовий та їх суміші) небагаті залізом руди, різноманітні залізовмісні відходи. Для видалення мінеральних домішок вихідну (сиру) руду тонко подрібнюють і збагачують різними способами (переважно за допомогою магнітної сепарації) [58, 61].

В склад шихти окрім залізородного концентрату входять також флюси (вапно), зміцнювальні (єднальні) (бентоніт) та інші домішки [56, 57, 60, 62]. Додавання зв'язуючого матеріалу забезпечує якість і високі техніко-економічні показники виробництва залізородних котунів. Так, Криворізький Центральний ГЗК працює з використанням «марганцевої» глини (тонкодисперсного

глиняного продукту збагачення марганцевої руди [64]. На Полтавському і Криворізькому ГЗК використовують різного роду бентоніти.

Сучасна технологія виробництва залізорудних котунів передбачає послідовне огрудкування шихти і зміцнення отриманих котунів [56, 57, 60, 62].

Процес виробництва котунів складається із шести основних технологічних переробок: підготовка концентрату, флюсу і зв'язуючого (сполучного); зневоднення концентрату; дозування і змішування компонентів шихти; отримання сирих котунів; термообробка котунів; грохочення, складування і відвантажування готової продукції. Підготовку концентрату, здійснюють на фабриках збагачення. Концентрат на фабриці збагачення отримують у вигляді пульпи і його зневоднення проводять, як правило, без теплової сушки на вакуум-фільтрах. На сучасних огрудкувальних фабриках зневоднення концентрату проводять безпосередньо перед його подачею в шихту для виробництва сирих котунів без проміжного складування. В Україні подібна схема діє на Полтавському ГЗК. Ліквідація проміжного складу зневодненого концентрату на новітніх фабриках огрудкування, крім економічних переваг, дозволяє повніше використовувати активність концентрату до огрудкування, але при цьому потребує високої стабільності фізико-хімічних властивостей продукту збагачення [61].

Сирі залізорудні котуни отримують в барабанних або чашкових грануляторах (окомковувачах). На металургійних підприємствах України барабанні гранулятори являються основним агрегатом для виробництва залізорудних котунів внаслідок простоти конструкції і більш високої продуктивності у порівнянні з чашковими [62, 65, 66]. Виробництво сирих котунів ґрунтується на здатності тонкоподрібнених матеріалів при обкочуванні утворювати гранули сферичної форми (котуни) без застосування безпосередньо тиску [54, 62].

Зміцнюючий відпал котунів здійснюють в основному на конвеєрно-обпалювальних машинах і на установках «решітка – трубчаста піч» (РТП) за температури 1200–1300 °С. Однією з існуючих установок РТП є комбінована

система «решітка – трубчаста піч – охолоджувач», де котуни спочатку висушують, а потім обпалюють за температури 1200–1350 °С. Потім їх охолоджують, розвантажують і сортують [67]. Обпалені котуни набувають високої механічної міцності. Під час випалювання вилучається значна частина сірчистих забруднювачів [62, 68, 69]. В Україні установки РТП використовують на Полтавському ГЗК [61].

Виробництво обпалених залізорудних котунів може включати різні способи підготовки шихти: без введення в неї флюсу або з введенням його – для керованого утворення силікатної зв'язки в котунах у процесі випалення. У результаті можуть бути отримані котуни двох видів: неофлюсовані (або з низьким ступенем офлюсування); офлюсовані.

Нині спостерігається тенденція виробництва на ГЗК переважно неофлюсованих (або частково офлюсованих) котунів, у яких співвідношення CaO/SiO_2 становить 0,1–0,8. Для їх виготовлення використовують магнетитові концентрати з масовою часткою $\text{Fe}_{\text{заг}}$ від 65 до 70 %; як сполучного – бентонітову глину в кількості 0,3–0,5 %. Для забезпечення прийнятих умов огрудкування шихти її вологість має бути 8,5–9,5 % [67].

На ГЗК застосовують окиснювальний випал, тобто котуни з магнетитових концентратів після випалення мають гематитовий склад.

Під час випалювання в кожному з котунів (від поверхні до центру) відбувається рух двох фронтів – збільшення температури та окиснення магнетиту. Якщо температура росте швидше, ніж проходить окиснення, в котунах можуть зберігатися недоокиснені магнетитові ядра, оскільки розплав, який з'явився, блокує пори й утруднює доступ кисню до ядра. Термодинамічні напруження в процесі охолодження таких двофазних котунів зазвичай призводять до утворення кільцевих і радіальних тріщин на межі ядра і оболонки, аж до повного руйнування [67].

Під впливом підвищення температури дрібна (менше 10 мкм) рудна фракція спікається. Утворюється так звана рудна зв'язка, що з'єднує в єдиний каркас усі рудні зерна. Інтенсивність спікання і залучення в цей процес все

більшої кількості і все крупніших зерен збільшується із зростанням температури і збільшенням часу витримки [67].

Нерудні мінерали під час випалювання неофлюсованих котунів ведуть себе по-різному. Легкоплавкі, такі як егірин, лужні амфіболи і зелена слюда, за температур випалу плавляться, починаючи з 980–1000 °С, частково або повністю. У місцях розміщення їхніх зерен формується нерозкristалізована силікатна зв'язка (скло) у вигляді найтонших плівкових виділень між рудними зернами розміром 0,04–0,3 мм [67].

Тугоплавкі силікати (кумінгтоніт, актиноліт, рогова обманка і біотит) є інертними в умовах випалу та участі у формуванні силікатної зв'язки не беруть. За температури понад 1150 °С у межах їхніх зерен відбуваються фазові перетворення з утворенням високотемпературного кварцу (кristобаліту) і магномагнетиту. Зерна кварцу за температури понад 1150 °С розтріскуються, він перетворюється на кристобаліт [67].

Багаторічні дослідження, техніко-економічний аналіз, накопичений досвід у галузі рудопідготовки зумовили тенденцію до глибокого збагачення залізних руд з отриманням концентратів, що містять понад 68–70 % заліза, і виробництва з них обпалених котунів – неофлюсованих або з низьким ступенем офлюсування [67].

1.5. Особливості взаємодії карбіду кремнію з оксидами металів

За результатами порівняння термодинамічних даних і характеру рівноваги в бінарних системах з кремнієм і вуглецем та експериментально визначених значень роботи адгезії спостерігається певна закономірність, що характеризує здатність до взаємодії металів з карбідом кремнію [70]. Так, зокрема, перехідні метали, окрім платиноїдів і металів групи заліза, при взаємодії з SiC можуть утворювати і карбідні, і силіцидні фази, оскільки

відмінності їх спорідненості до кремнію і вуглецю невеликі. Metали VIII групи, реагуючи з карбідом кремнію, утворюють силіциди. Активність металів групи заліза по відношенню до SiC зростає від Fe до Ni. Metали групи заліза, створюючи інші силіциди, одночасно в значних кількостях розчиняють вуглець [70].

У металів групи заліза активність по відношенню до SiC зростає із збільшенням атомного номера. Перехідні метали III групи, ймовірно, можуть взаємодіяти з SiC, утворюючи і карбіди (наприклад, Fe₃C) і силіциди (наприклад, Fe₃Si). Введення заліза в розплав кремнію підвищує розчинність в ньому SiC. Оскільки залізо розчиняє вуглець і утворюються міцні силіциди, можна чекати, що карбід кремнію інтенсивно змочуватиметься цим металом. Дійсно, навіть при швидкому нагріві зразка чистого заліза до 1400–1500 °C ще до розплавлення цього металу в місці контакту з SiC утворюється рідка фаза в результаті дифузійного насичення металу кремнієм і вуглецем і утворення порівняно легких евтектичних складів. Ця рідка фаза добре змочує поверхню SiC. При повному розплавленні металу спостерігається енергійне роз'їдання і розчинення карбіду кремнію [2]. У присутності заліза SiC розкладається при температурі вище 810 °C [1]:

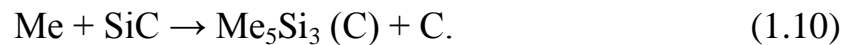


У системі Fe–Si існують чотири евтектики: α-Fe + Fe₂Si при 32 ат. % (19,3 мас. %) Si і температурі 1900 °C, Fe₂Si + FeSi при 35,3 ат. % (21,4 мас. %) Si і 1202 °C, FeSi + FeSi₂ (α-лебоит) при 69–69,8 ат. % (53–54 мас. %) Si і 1209±2 °C, α-лебоит + Si при 72,3 ат. % (57 мас. %) Si і 1206±2 °C [71, 72]. Також можливе формування наступних стехіометричних сполук: Fe₃Si, Fe₂Si, Fe₅Si₃, FeSi та FeSi₂.

За даними роботи [73], добавки до кремнію Fe, Ni, Cr та деяких інших перехідних металів істотно підвищують розчинність в ньому вуглецю. Крім того, металеві домішки підвищують коефіцієнт дифузії вуглецю в кремнієвому

розплаві. Отже, можна чекати, що такі домішки активуватимуть процес реакційного спікання.

У системах Me–Si–C відбуваються наступні реакції:



При високих температурах карбіди перехідних металів не стійкі по відношенню до вуглецевмісних силіцидів [1].

Карбід кремнію легко взаємодіє з оксидами металів: MgO, CaO, PbO, CuO, MnO, FeO, NiO [3]. Багато досліджень, проведених за останні роки в різних країнах, дозволили визначити коло речовин, найефективніше сприяючих ущільненню матеріалу при спіканні і гарячому пресуванні. До найбільш енергійних активаторів слід віднести MgO, Al₂O₃, Y₂O₃, Fe₂O₃ [3]. З оксидом заліза карбід кремнію реагує при температурах вище 1000 °С. При цих умовах Fe₂O₃ прискорює окиснення карбіду кремнію на повітрі за рахунок свого кисню, але сповільнює його при 1200 °С через утворення захисних плівок залізовмісного силікатного розплаву [1].

При високих температурах карбід кремнію відновлює багато оксидів до металів. Оксиди магнію і кальцію, силікати натрію та лужні сульфати сильно розкладають карбід кремнію при нагріванні [1].

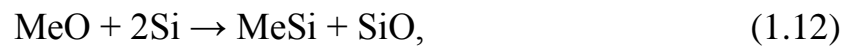
Відомі одно- і багатокомпонентні системи оксидів металів, такі як Al₂O₃, MgO, Y₂O₃, Lu₂O₃, Al₂O₃–Y₂O₃, Al₂O₃–Y₂O₃–MgO, Al₂O₃–Y₂O₃–CaO, Al₂O₃–Y₂O₃–SiO₂ та Y–Mg–Si–Al–O–N, що використовували як добавку при спіканні SiC [74–81]. Ці оксиди утворюють рідку фазу при високих температурах, яка діє як середовище для переносу речовини і знижує температуру спікання SiC від 2500 °С до 1700–1850 °С [81]. Важливими чинниками, для добавок при спіканні являються об'ємна частка та хімічні процеси в рідкій фазі, наприклад, змочування SiC і низький тиск пари, який може перешкоджати випаровуванню в умовах спікання.

При нагріванні суміші, що складається з карбіду металу (MeC) і оксиду металу (MeO), відбувається реакція:



що закінчується утворенням активних атомів металу або неметалу і виділенням CO [82].

Оксиди металів відновлюються кремнієм по реакції:



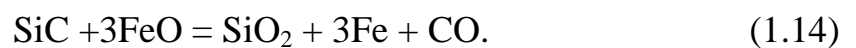
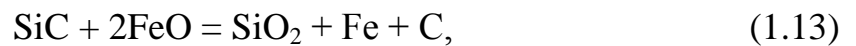
причому з утворенням легкого монооксиду кремнію [82]. При температурах близько 1527 °C в парах над системою виявлені атоми кремнію і молекули SiC, Si₂C. При вищих температурах також зафіксовані в газовій фазі атоми вуглецю і молекули C₂, C₃, Si₃, Si₂, SiC, Si₂C₂, Si₃C [83].

В результаті реакції між оксидами металів та SiC існує можливість формування як карбідів, так і силіцидів металів [84, 85]. Авторами [85] було проведено дослідження, на основі термодинамічних розрахунків та експериментальних даних, взаємодії β-SiC з оксидами металів, такими як Cr₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, Ta₂O₅, V₂O₅ і WO₃ та Al₂O₃, MgO і Y₂O₃, як добавок при спіканні при 1750 °C і 20 МПа впродовж 2 годин в атмосфері аргону. Оксиди металів Cr₂O₃, Fe₂O₃, Ta₂O₅, V₂O₅ і WO₃ при взаємодії з β-SiC можуть формувати відповідно чисті метали, карбіди та (або) силіциди металів шляхом розкладання SiC. Зокрема, використання 10 мас.% Fe₂O₃ при спіканні β-SiC призводить до утворення силіциду заліза (FeSi). Зразки, що містять Cr₂O₃, Fe₂O₃, Ta₂O₅, TiO₂, V₂O₅ і WO₃ показують відносно більший розмір зерна, ніж у зразків, що містять Al₂O₃, MgO і Y₂O₃. Наявність дуже великих зерен типово для твердофазного спікання SiC, в той час як розмір зерна для рідкофазного спікання, як правило, менший і більш рівномірний [74]. Великий розмір зерна при використанні цих оксидів металів може бути інтерпретований, як результат твердофазного

спікання, так як оксиди металів утворюють карбіди металів та / або силіциди без утворення рідкої фази [85].

Оксид заліза при нагріванні до 1565 °С в атмосфері аргону утворює рідку фазу і вступає в реакцію з SiC, утворюючи Si, Fe, Co і CO₂ гази. При досягненні температури 2250 °С відбувається утворення Si, Si₂C та SiC₂ газів, що призводить до повного виведення Fe₂O₃ через газову фазу [86]. Автори роботи [87] вважають, що основні хімічні реакції між SiC і Fe₂O₃ протікають при 1140–1170 °С у печі без захисного середовища.

Для підвищення механічних властивостей карбідокремнійових матеріалів вводили в шихту разом з SiC оксиди заліза (окаліну), що є в процесі відпалу окисниками [88]. Автори [88] вважають, що добавки FeO сприяють створенню рівномірної кремнеземної зв'язки і отримання вищої міцності матеріалу. В процесі нагріву FeO (окаліна) віддаватиме кисень і окиснюватиме SiC з утворенням кремнеземної зв'язки за реакціями:



Відпал виробів проводили в окиснювальному середовищі в нафтовому горні при 1400 °С.

За даними хімічного аналізу встановлено, що для отримання однорідних виробів доцільно вводити в масу 5 % окаліни (Fe₂O₃), оскільки при введенні 10 мас.% окаліни вироби характеризуються надмірним вмістом металевого заліза (6 %), що знижує їх властивості. Вироби з додаванням окаліни характеризуються вмістом фаз SiC, Si, SiO₂, Si₃N₄, Fe та FeO [88].

Швидкість окиснення карбіду кремнію залежить від наявності в ньому домішок. Так, залізо, яке є переносником кисню, різко прискорює окиснення SiC [89].

Аморфний вуглець (сажа) є одним з найбільш активних відновників окаліни (оксиду заліза). Оксиди відновлюються вуглецем до заліза із втратою

кисню і вуглецю, а газ, що утворюється при відновленні, містить CO і CO₂ [90].

Окиснення карбіду кремнію може відбуватися за декількома хімічними реакціями, термодинамічна вірогідність яких достатньо велика в широкому інтервалі температур. Ці реакції можуть йти у напрямку утворення CO₂, CO, SiO₂ і SiO, а також з виділенням вільного вуглецю [2]. Вірогідність появи SiO₂ в системі SiC – окалини велика, тому потрібно розглядати взаємодію між оксидами FeO–Fe₂O₃–SiO₂. Взаємовідношення між цими оксидами повинно розглядатися як частина системи Fe–Si–O. В діаграмі, що наводиться Муаном, в системі FeO–Fe₂O₃–SiO₂ поблизу вюститу знаходяться дві рідини, що не змішуються, – металеве залізо і силікатний розплав. В області, що примикає до кремнезему, спостерігається велика площа рідин, що не змішуються, з критичною температурою 1698 °С. Евтектика з мінімальною температурою плавлення 1140 °С утворена фазами Fe₂SiO₄, Fe₃O₄, SiO₂ і містить SiO₂ – 35, FeO – 54, Fe₂O₃ – 11 мас. % [90–92].

1.6. Композиційні матеріали на основі заліза з участю карбіду кремнію

Порошкові конструкційні матеріали з дисперсною структурою являються композиційними матеріалами, до яких відносять дисперсно-зміцнюючі матеріали та інші. Характерним для таких матеріалів є наявність в металічній матриці рівномірно розподілених відносно тонких включень частинок або тугоплавких сполук [93]. Композиційні матеріали з металевою матрицею являють собою металевий матеріал, зміцнений тонко-дисперсними тугоплавкими частинками. Як дисперсні частинки (фази) для зміцнення використовують тугоплавкі оксиди, бориди, нітриди, карбіди, силіциди (Al₂O₃, ThO₂, SiO₂, BN, SiC та ін.) [94–101]. Поміж усіх частинок тугоплавких карбідів більший вплив на механічні властивості заліза проявляє SiC [95], що пов'язано з їх високою твердістю, в'язкістю руйнування, а також незначною взаємодією з

матрицею. Так, введення до 10 мас.% SiC при утворенні метало-матричного композиту на основі заліза шляхом гарячого пресування сприяє досягненню теоретичної щільності 99,9 %, твердості 416–477 НВ та границі міцності на розрив 838–915 МПа [96, 97].

Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали в основному отримують порошковою металургією (екструзією, гарячою прокаткою, гарячим ізостатичним пресуванням, штампівкою та ін.) або введенням армуючих компонентів в рідкий метал перед розливом [98, 99]. Так, авторами [100] було досліджено створення метало-матричного композиту на основі заліза з додаванням частинок і/або волокон SiC у кількості 1–5 мас.%. Гаряче ізостатичне пресування при 900 °С порошку заліза з додавання 3 мас.% SiC призводить до збільшення границі міцності та границі плинності при розтягуванні до 33,1 і 12,6 % відповідно. Сформований метало-матричний композит на основі заліза характеризується щільною феритною матрицею з невеликою кількістю перліту навколо частинок SiC. У роботі [101] було отримано метало-матричний композит шляхом лазерного спікання порошкового заліза та SiC. Введення SiC від 1 до 5 % призводить до зростання показників мікротвердості метало-матричного композиту на основі заліза.

Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали можуть бути отримані на основі більшості застосовуваних в техніці металів і сплавів. Одним із прикладів зміцнення матеріалів на основі заліза є легування сталі. Для покращення фізичних, хімічних, механічних і технологічних властивостей метали легують, вводячи в їх склад різноманітні легуючі елементи. При легуванні сталі карбідоутворюючими елементами у її структурі створюються включення карбідів. Карбідоутворюючі елементи можуть утворювати самостійні карбіди або заміщувати залізо в цементиті. Включення карбідів зміцнює сталь і підвищує її твердість [102]. Існує припущення, що введення порошкових сумішей синтетичних карбідів в потік розплавленої сталі створює всі передумови для її дисперсного зміцнення [103]. Розробляються технології

отримання карбідосталей з включеннями сполук TiC , TiB_2 , Cr_2C_3 , SiC та ін. [93].

Унікальні властивості сталі (висока теплостійкість, твердість, зносостійкість і т.д.) досягаються за допомогою спеціального легування, що забезпечує певний фазовий склад. Легуючі елементи в певних температурно-часових умовах формують у сталі частинки карбідної фази, які є зміцнюючою фазою матеріалу. Властивості сталей в значній мірі визначаються складом, розміром, формою та характером розподілу фази карбіду [103]. Формування наноструктурних частинок карбідів по всьому об'єму призводить до рівномірного перерозподілу домішок і зменшення їх концентрації, що сприяє істотному підвищенню надійності сталі. Крім того, іноді доцільно використовувати композиції, які на частку складаються з твердого сплаву, а основна їх частина – чавун, сталь. Деякі аспекти розробки подібних композитів, відомі як *cast-in-carbide*. Вперше такі матеріали були розроблені шведською компанією SANDVIK для експлуатації в умовах абразивного зносу з ударним навантаженням. При цьому мікроструктура цих унікальних матеріалів складається з чавуну з кулястим (кулеподібним) графітом і включень карбідів, які впроваджуються на поверхню виробу, утворюючи шар товщиною 5–20 мм. Спроба розробити аналог такого матеріалу описана в роботі [104], де було розглянуто можливості виготовлення і застосування композитів, відомих як *cast-in-carbide* на основі вуглецевої сталі і карбіду кремнію, для виробництва зносостійких деталей машин. Додавання від 3 до 7 % SiC в розплавлену сталь марок S355JR та 50Mn7 призводить до формування композитів з кращими характеристиками та дуже твердим поверхневим шаром з твердістю 148–290 НВ. У роботі [105] був отриманий композит «чавун-твердий сплав» методом спікання порошків заліза, карбіду кремнію, графіту та часток твёрдосплавного лому, в якому відбувається протікання часткового розчинення включень твёрдосплавного лому у залізі під час спікання, що призводить до отримання макрогетерогенного матеріалу з максимальною твердістю евтектичних карбідів (до 9 ГПа) та перлітної матриці (до 2 ГПа).

Метою будь-якого технологічного процесу являється збереження та зниження витрат сировинних матеріалів і енергоресурсів. Аналогічні вимоги стоять перед будь-яким варіантом вдосконаленої технології виробництва сталі і чавуну [106]. У сучасних умовах активне впровадження українських виробників сталі у світовий ринок вимагає відповідної сертифікації металопродукції, що відповідає якісним характеристикам міжнародних стандартів. Це досягається наявністю на підприємствах чорної металургії України і, зокрема, у сталеплавильному виробництві необхідного обладнання і високоефективних технологічних процесів виплавки і розливання сталі, а також використання високотехнологічних і більш економічних матеріалів [107].

Нині розроблено багато нових технологій виробництва сталей спеціального складу або зі спеціальними властивостями. Ці процеси передбачають електродугову плавку у вакуумі, електронно-променеву плавку чи електрошлаковий процес [108]. Передільний або ливарний чавун і продукти з чорних металів, отриманих шляхом прямого відновлення (губчасте залізо), разом із металевими відходами та брухтом є вихідними матеріалами для виробництва сталі. До них додають шлакоутворюючі добавки, такі як негашене вапно, флюорит, розкислювачі (феромарганець, феросиліцій, алюміній) і легувальні елементи (хром, кремній, алюміній, ванадій, молібден, вольфрам, титан, ніобій тощо).

В даний час технологія виробництва сталі передбачає при випуску металу з сталеливарного агрегату в ківш попереднє його розкислення. Як розкислювачі використовують чушковий алюміній, феросиліцій, силікокальцій.

Альтернативою феросиліцію для розкислення сталі та чавуну являється карбід кремнію (SiC), визначеної фракції і хімічного складу. Відсутність в карбіді кремнію шкідливих домішок, які має феросиліцій (кольорові метали, неметалеві включення, розчинені гази), значно поліпшує якість сталі за структурою неметалічних включень [106, 107]. Зерна карбиду кремнію є ефективним відновником шлаку, а також прекрасним джерелом кремнію і вуглецю. Низький вміст алюмінію, сірки та азоту роблять його досить

рентабельним матеріалом для заміни феросиліцію або силікомарганцю. Карбід кремнію є унікальним матеріалом, який при розчиненні в конвертерному виробництві сталі, діє як паливо і забезпечує енергію, яка може бути використана для збільшення співвідношення лому до рідкого металу. Карбід кремнію забезпечує більше енергії, ніж феросиліцій при використанні кремнію, як умовної одиниці. У порівнянні з вугіллям, карбід кремнію забезпечує більше заміщення рідкого металу через значно більш низький рівень викидів сірки та оксиду вуглецю. Екзотермічні властивості карбіду кремнію є економічно ефективними для заводів з дефіцитом рідкого металу або тимчасового відключення доменної печі. Карбід кремнію також може бути використаний для підвищення відводу температури.

Пропонується дві технології з використання карбіду кремнію у сталеплавильному виробництві: технологія розкислення і легування сталі та технологія підігріву металу за рахунок спалювання SiC [106].

Технологія розкислення заснована на високій спорідненості карбіду кремнію до кисню, при цьому активність комплексного розкислювача (SiC) близька до активності алюмінію і на багато вище, ніж окремо у кремнію і вуглецю [106].

Найбільш доцільно вводити карбід кремнію безпосередньо на струмінь при випуску металу з печі (це пов'язано з невисокою щільністю SiC і можливістю гарного перемішування в даному періоді) [106].

Засвоєння SiC коливається від 70 до 80 % залежно від окиснення металу і шлаку в ковші. Від 20 до 30 % кремнію і вуглецю переходить в метал як легуючі компоненти, через що можливість використання SiC обмежено по нижній границі марками сталі з вмістом $Si < 0,15 \%$ і $C < 0,12 \%$.

В даний час при наявності агрегатів піч-ківш, остаточне розкислення також може бути забезпечено зернами карбіду кремнію шляхом розкислення шлаку в ковші, тим самим можна повністю відмовитися від алюмінію. При розливі металу на дрібносортових машинах неперервного лиття заготовок повністю виключається проблема затягування стаканчика шлаком (Al_2O_3).

Ефективність даного методу полягає в прямій заміні карбідом кремнію чушкового алюмінію і зниження споживання феросиліцію, так як частина кремнію з SiC йде на легування сталі. Низький вміст алюмінію, сірки та азоту роблять його дуже економічно ефективним матеріалом для заміни феросиліцію або силікомарганцю [106].

1.7. Керамічні матеріали на основі оксиду алюмінію

Розвиток машинобудування вимагає нових матеріалів, що відповідають високим механічним, термічним і трибологічним вимогам. До них можна віднести керамічні матеріали, жароміцні сплави, монокристалічні жароміцні сплави та інші [109]. Одним з найбільш перспективних напрямків є створення міцних конструктивних композиційних керамік.

Для керамічних виробів з підвищеною термостійкістю по цілому ряду індивідуальних властивостей найбільш прийнятною базовою хімічною сполукою слід вважати Al_2O_3 , ZrO_2 , а також синтезовані на їх основі подвійні і потрійні системи з використанням легуючих домішок (Y_2O_3 , MgO , CaO , TiO_2 , SiO_2). Зміцнення матеріалів на основі Al_2O_3 , ZrO_2 з додаванням легуючих домішок досягається в результаті зменшення їх здатності до пластичної деформації відносно більш рухливої матриці. При цьому міцність зростає при зменшенні вмісту матриці.

Композиційні порошки на основі оксиду алюмінію володіють високими абразивними властивостями і можуть бути використані в абразивній промисловості. Оксид алюмінію, згідно [110], є самим хімічно інертним по відношенню до металів і сплавів які оброблюються. Al_2O_3 володіє високою твердістю ($HV = 21$ ГПа) і високою здатністю до шліфування не понижуючи характеристики композитів. Дослідження показали, що кожна частинка матеріалу з оксидом алюмінію являє собою композицію із розплавленого Al_2O_3

і включень відповідної тугоплавкої сполуки. Так, наприклад, в композиції TiB_2 – Al_2O_3 твердість на 40 % перевищує твердість вільного дибориду титану [111]. Відомо використання кераміки B_4C і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [112], а також мінералокерамічного сплаву на основі глинозему і складного карбіду [113]. Найчастіше матеріалом для ріжучих інструментів на основі оксиду алюмінію виступають системи Al_2O_3 – Ti , Al_2O_3 – ZrO_2 , і Al_2O_3 , зміцнений вусами із карбіду кремнію.

Велика кількість наукових досліджень присвячена зміцненню алюмооксидної кераміки високодисперсними частинками карбідів кремнію, хрому, вольфраму та ін. [114–124]. Оксидно-карбідну кераміку [115] отримують введенням в склад основи Al_2O_3 легуючих добавок карбідів хрому, титану, вольфраму, молібдену і складних карбідів цих металів. Це підвищує границю міцності кераміки на згин до 450–700 МПа, але трохи знижує її теплостійкість і зносостійкість. Підвищення фізико-механічних властивостей, за рахунок введення тугоплавких сполук, дозволяє успішно застосовувати її для чистової і напівчистової обробки різанням вуглецевих і легованих сталей, а також ковких високоміцних відбілених чавунів. Серійно випускаються кераміка марок ВЗ і ВОК-60, також ВОК-63, ВОК-75. Обробка загартованої сталі AISI 4140, композитним матеріалом на основі Al_2O_3 – 10 мас.% SiC виявила довготривалий термін служби інструменту, що у сім разів довше, ніж комерційна ріжуча кераміка виготовлена з Al_2O_3 – TiC , а композитний інструмент з 5 мас.% SiC показав найдовший термін служби інструменту для обробки сірого чавуну [116]. Частинки композиту володіють більшою жорсткістю ніж їх неармована матриця. Наявність більш жорсткої другої фази (SiC) гальмує ріст зерен і тому тріщиностійкість композиту залишається постійною і набагато перевищує тріщиностійкість матриці (Al_2O_3). Так, наприклад, ріжуча кераміка марки Widalox-R фірми «Krupp Widia» (ФРГ) складом 85 % Al_2O_3 – 5 % TiC – 10 % ZrO_2 має міцність на згин 650 МПа, коефіцієнт тріщиностійкості $4,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ та твердість $\text{HV } 30 = 1,73 \text{ ГПа}$ [117]. У США фірма Carborundum випускає пластини з кераміки, що містить 89–93 %

Al_2O_3 та 7–11 % металевої зв'язки. Карбідно-оксидна кераміка американського виробництва складом: 88,5 % Al_2O_3 ; 10,8 % TiC ; 0,4 % WO_3 ; 0,3 % MgO характеризується підвищенням міцності до 700 МПа [118].

Ріжучий інструмент повинен мати високу твердість, особливо при нагріванні, низький коефіцієнт температурного розширення, високу зносостійкість і теплостійкість. За цими властивостями керамічні матеріали значно перевершують традиційні матеріали – тверді сплави і швидкорізальні сталі [109]. Високі властивості інструменту з ріжучої кераміки дозволили істотно підвищити швидкість механічної обробки сталі і чавуну щодо швидкості обробки інструментом, виготовленим з твердих сплавів і швидкорізальних сталей.

Кераміка на основі оксиду алюмінію являється одним з перспективних інструментальних матеріалів для обробки сталі та чавуну завдяки поєднанню високої твердості, зносостійкості, термостійкості і хімічної інертності [115]. Підвищення фізико-механічних властивостей керамічних інструментальних матеріалів на основі Al_2O_3 забезпечується введенням легуючих добавок TiC , TiN , $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, TiB_2 , ZrO_2 , SiC та ін., або монокристалічних волокон SiC [118].

Оксид алюмінію є основою численних видів інструментальної кераміки. Перші успіхи оксидної інструментальної кераміки були пов'язані з розробкою і впровадженням змішаної кераміки типу $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$, яка забезпечує різке зростання експлуатаційних характеристик і розширення області її застосування [119]. Механічні характеристики оксидної кераміки прямо зв'язані з розміром зерен в матеріалі і кількістю введення добавок. Введення в оксид алюмінію 15–30 % карбідів (TiC , WC , Cr_2C_3 , Mo_2C) дозволяє підвищити механічні характеристики за рахунок ще більшого подрібнення структури. Частіше за все для зміцнення оксидної кераміки використовують карбід титану. Дані порівняльного дослідження кінетики росту зерен чистого оксиду алюмінію з добавками MgO (0,6 %) і TiC (30 %) показали, що введення обох добавок скорочує ріст зерна при гарячому пресуванні [120]. Найкращі результати були

отримані при введенні в матеріал зміцнюючих фаз в кількості 5–25 %, які утворюють тріщинувату структуру за рахунок об'ємних ефектів фазових перетворень [120].

Проведені дослідження останніх років виявили, що додавання нанорозмірних частинок вторинних фаз є ефективним способом для покращення як в'язкості руйнування, так і міцності керамічного інструментального матеріалу на основі Al_2O_3 . Введенням TiC і нанорозмірних частинок TiN в матрицю Al_2O_3 , отримують мікро- нано композиційний матеріал $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{TiN}$ зі значно поліпшеною міцністю на згин та в'язкістю руйнування, що може досягати до $7,8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ у порівнянні з традиційною ріжучою керамікою $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ [121]. Такий матеріал характеризується однорідною структурою, що поєднує транскристалічні та міжкристалічні зломи з включеннями мікро- нано- розмірних частинок TiC та TiN . Зокрема, в роботі [122] вперше було відзначено, що додавання у вихідний порошок Al_2O_3 5 мас.% нанодисперсних частинок SiC підвищує міцність при кімнатній температурі від 350 до $\sim 1000 \text{ МПа}$, а тріщиностійкість від 3,5 до $4,8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Кераміка характеризується повним транскристалічним зломом з гомогенним розміщенням нанорозмірних частинок SiC . Введення 5 мас.% ультрадисперсних частинок SiC дозволяє сформувати однорідну дрібнозернисту структуру з рівномірним розміщенням переважно усередині зерен оксиду алюмінію субмікронних частинок $\beta\text{-SiC}$, та підвищити твердість кераміки до 19,8 ГПа, а коефіцієнт тріщиностійкості – $3,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [123]. Авторами, [124] при введенні 5 мас.% SiC у матрицю Al_2O_3 було досягнуто підвищення твердості кераміки, отриманої гарячим пресуванням, до 21 ГПа.

1.8. Висновки до першого розділу

1. Розглянуто загальні уявлення про взаємодію карбіду 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. Швидкість окиснення карбіду кремнію залежить від наявності в ньому домішок. Так, залізо, яке є переносником кисню, різко прискорює окиснення SiC. З оксидом заліза карбід кремнію реагує при температурах вище 1000 °C. При цих умовах оксид заліза прискорює окиснення карбіду кремнію на повітрі за рахунок свого кисню, але сповільнює його при 1200 °C 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 широких досліджень.

2. 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 інформації, доступної 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.

Аналіз літературних даних показав, що доцільним є проведення досліджень закономірності взаємодії нанорозмірного карбіду кремнію з дисперсним оксидом заліза і подрібненим концентратом залізної руди та формування композитів з керамічною та металевою матрицею на основі оксиду алюмінію та порошкового заліза за участю синтезованих високодисперсних порошкових продуктів (лігатур) відповідно до мети та завдань, сформульованих вище.

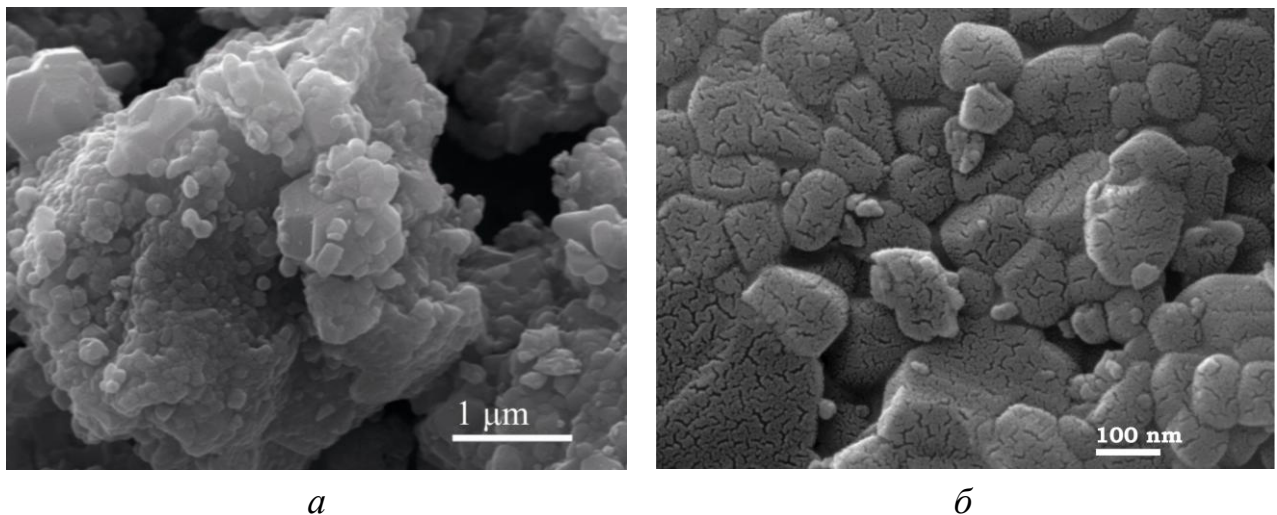
РОЗДІЛ 2

ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристики вихідних компонентів

Як компоненти синтезу порошкового продукту, в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР, використовували:

– порошок нанорозмірного нестехіометричного карбїду кремнію (твердий розчин вуглецю в карбїді кремнію) виробництва Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України [27–30, 32]. Синтезований порошок карбїду 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. 2.1). Зображення частинок нанорозмірного порошку карбїду кремнію досліджували на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) Superprobe-733. Виходячи зі



a – агломерати; *б* – окремі частинки

Рисунок 2.1 – Фрагмент мікроструктури (РЕМ) частинок нанорозмірного порошку карбїду кремнію

структурної моделі SiC планарні вуглецеві дефекти в структурі карбїду кремнію можуть розглядатися як нанорозмірні елементи в структурі кристалів [27]. За даними хімічного аналізу, в синтезованому SiC вміст азоту складає 5,4 мас.%. Вміст азоту визначений хроматографічно після відновної екстракції в нікелевій ванні. Згідно даних рентгенофазового аналізу, в синтезованому SiC загальний вміст фаз нітриду та оксинітриду кремнію не перевищує 3,5 мас.%;

– залізоокисний червоний пігмент $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – оксид заліза (III) (ТУ 6-10-2029-86) з найменуванням «залізоокисний червоний 110» ТОВ «Реатекс». Вміст основної речовини складає 95 %, розмір частинок становить 110 нм;

– спечений концентрат залізної руди (надалі СКЗР) Полтавського гірничо-збагачувального комбінату у вигляді котунів залізнорудних неофлюсованих (ТУ 14-9-385-92). Хімічний аналіз звичайних котунів (мас. %): 62,1 Fe; 1,7 FeO; 86,9 Fe_2O_3 ; 9,71 SiO_2 ; 0,37 Al_2O_3 ; 0,44 CaO; 0,79 MgO; 0,016 P_2O_5 ; 0,002 SO_2 ; 0,037 MnO; 0,033 TiO_2 .

Для формування керамічних композитів на основі оксиду алюмінію та металевих композитів на основі порошкового заліза за участю синтезованого порошкового продукту в системах SiC – Fe_2O_3 та SiC – СКЗР було використано:

– дисперсний порошок оксиду алюмінію ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) фірми Alcoa Alumina & Chemicals, LLC (США);

– порошкове залізо марки ПЖР4М3 Броварського казенного заводу порошкової металургії (ГОСТ 9849-86). Хімічний склад (мас. %): 99,13 Fe; 0,05 C; 0,08 Si; 0,20 Mn; 0,02 S; 0,02 P; 0,5 O. Флюорит CaF_2 (ГОСТ 4421-73).

Питому поверхню вихідних порошкових компонентів визначали методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на приладі сорбтометр MPP 2 (Sumperk, Slovakia) (табл. 2.1). Метод оснований на класичному методі Брунауера, Еммета, Теллера (БЕТ) та принципах газової хроматографії, тобто вимірювання різниці концентрації газів при континуальному потоці суміші газів (ДСТУ ISO 10070:2014).

Таблиця 2.1 – Величина питомої поверхні вихідних порошкових компонентів за даними методу низькотемпературної адсорбції азоту

Вихідні порошкові компоненти	Питома поверхня порошку, $S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$
SiC	18,94–27,24
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (пігмент)	11,48
СКЗР	12,54
ПЖР4М3	0,030–0,072
CaF_2	7,11
Al_2O_3	6,72

Технологічний процес взаємодії карбіду кремнію з оксидом заліза та спеченим концентратом залізної руди та отримання високодисперсного порошкового продукту, представлений в вигляді технологічної схеми (рис. 2.2).

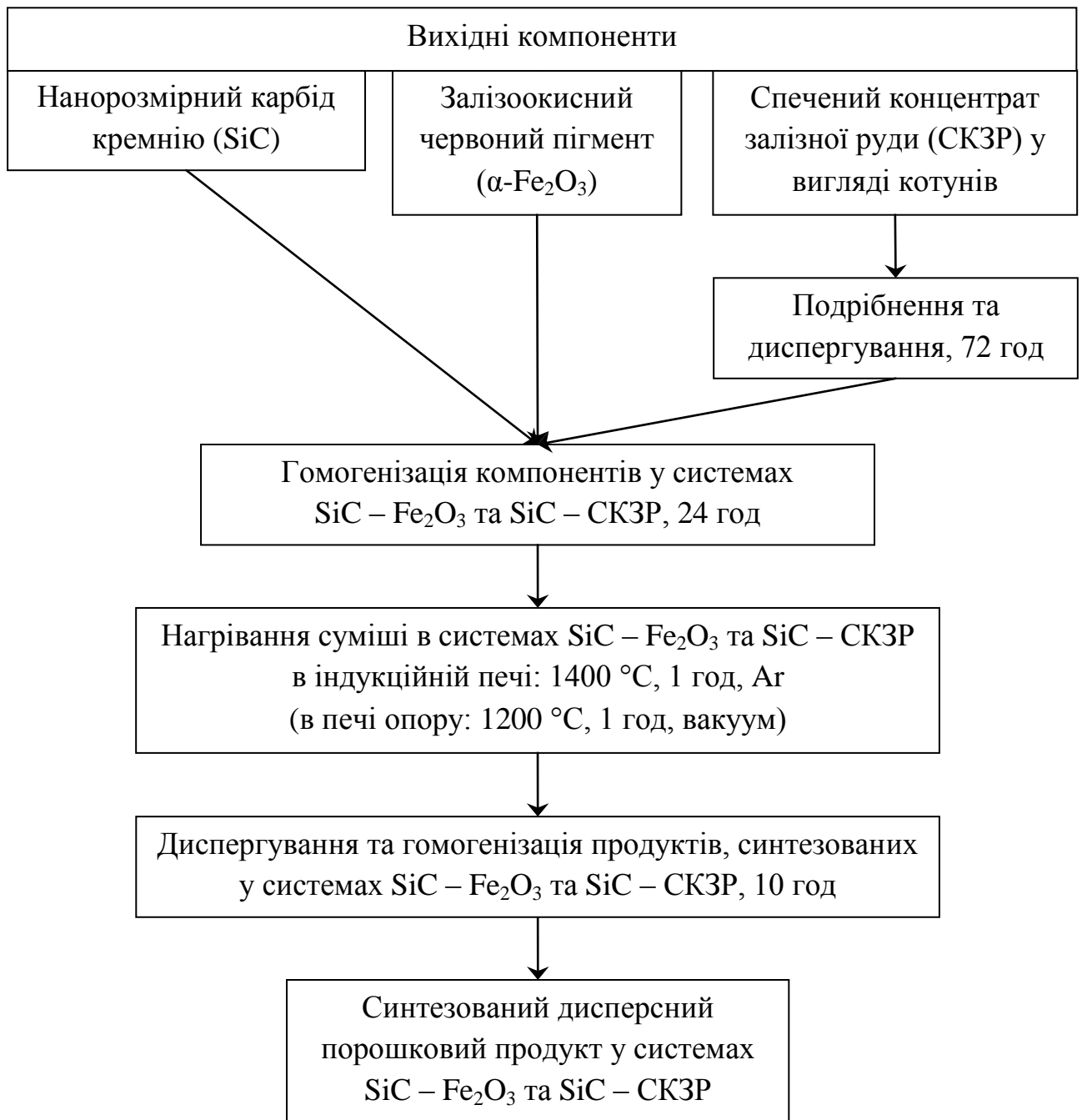


Рисунок 2.2 – Технологічна схема отримання високодисперсного порошкового продукту, синтезованого в системах SiC – Fe_2O_3 та SiC – СКЗР

2.2. Метод розмелювання спеченого концентрату залізної руди (котунів)

Подрібнення СКЗР здійснювали з ціллю підвищення швидкості гетерогенних процесів, що відбуваються при взаємодії у системі SiC – СКЗР.

Спечені залізородні котуни піддавали подрібненню на лабораторному гідравлічному пресі ПСУ-10, що забезпечує максимальне граничне навантаження до 10 т, при 7 МПа до розміру частинок менше 2 мм. Процес контролювали просіюванням через сито 2 з розміром комірки 2 мм (ГОСТ 6613-86).

Процес розмелювання здійснювали на кульовому млині типу «рольганг». Для визначення найбільш оптимальних умов отримання дисперсного матеріалу розмелювання проводили як у сухому середовищі, так і в дистильованій воді.

Лабораторний кульовий двовалковий млин типу «рольганг» оснащений двома, покритими спеціальною термостійкою гумою, валами. Один з яких являється привідним, що забезпечує максимальне число обертів барабану до 90 об/хв (1,1 м/с). Млин оснащений герметичними барабанами із фарфору об'ємом до 10 л або металу, стінки якого футеровано твердосплавними пластинками (WC-Co) з об'ємом до 3,6 л. Розмельними тілами являються кульки з твердосплавного матеріалу (WC-Co) масою до 11 г циліндричної форми діаметром до 10 мм.

Розмелювання проводили в металевому барабані, стінки якого футеровано твердосплавними пластинками (WC-Co), що забезпечує лінійну швидкість при обертанні до 0,8 м/с з використанням твердосплавних кульок (WC-Co). Масове співвідношення суміші до розмелювальних тіл становить 1:6, що відповідає стандартним умовам подрібнення крихких матеріалів. Тривалість процесу в середньому складала 72 години. При таких умовах процес розмелювання до дисперсного стану був реалізований в повній мірі. Найбільш оптимальним середовищем для диспергування виявилось використання дистильованої води, яке дозволяє отримати порошковий продукт високої дисперсності з питомою поверхнею до 11–12 м²/г. Кількість води, при цьому,

становила близько 40–50 % від ваги СКЗР.

Для виведення вологи з порошкових компонентів після їх диспергування та гомогенізації, впродовж усіх етапів експерименту, використовували низькотемпературну лабораторну електропіч (сушильну шафу) СНОЛ-3,5, що забезпечує номінальну температуру 50–350 °С, в повітряному середовищі при 250 °С впродовж 1–4 годин.

2.3. Метод формування порошкових сумішей в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР

В процесі дослідження особливостей взаємодії нанорозмірного карбїду кремнію з оксидом заліза готували суміші в широкому концентраційному інтервалі, з додаванням масової частки порошку SiC 10–90 % (мас.%) до порошку Fe₂O₃ та СКЗР (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Склад і теоретична густина вихідних порошкових сумішей систем SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР

№ зразка	Система SiC – Fe ₂ O ₃ , мас.%	ρ_k , г/см ³	№ зразка	Система SiC – СКЗР, мас.%	ρ_k , г/см ³
1	90 SiC – 10 Fe ₂ O ₃	3,35	1*	90 SiC – 10 СКЗР	3,30
2	80 SiC – 20 Fe ₂ O ₃	3,49	2*	80 SiC – 20 СКЗР	3,39
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	3,64	3*	70 SiC – 30 СКЗР	3,48
4	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	3,81	4*	60 SiC – 40 СКЗР	3,58
5	50 SiC – 50 Fe ₂ O ₃	3,99	5*	50 SiC – 50 СКЗР	3,68
6	40 SiC – 60 Fe ₂ O ₃	4,19	6*	40 SiC – 60 СКЗР	3,79
7	30 SiC – 70 Fe ₂ O ₃	4,41	7*	30 SiC – 70 СКЗР	3,91
8	20 SiC – 80 Fe ₂ O ₃	4,66	8*	20 SiC – 80 СКЗР	4,03
9	10 SiC – 90 Fe ₂ O ₃	4,94	9*	10 SiC – 90 СКЗР	4,16

Формування порошкових сумішей в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР проводили на кульовому млині типу «рольганг» в металевому барабані, стінки якого футеровано твёрдосплавними пластинками (WC-Co), що забезпечує лінійну швидкість при обертанні до 0,8 м/с. Масове співвідношення суміші до розмелювальних тіл становить 1:6. Тривалість процесу здійснювали впродовж 1-ї доби в середовищі дистильованої води. Кількість води, при цьому, становила близько 65–75 % від ваги суміші.

Контроль за однорідністю розподілу частинок суміші на стадії відпрацювання процесу, впродовж усіх етапів експерименту, проводили дослідженням проб суміші на оптичному мікроскопі. Це дало змогу визначити оптимальний час процесу, впродовж якого відбувається формування певної якості суміші, що залишається незмінною при подальшому зростанні тривалості процесу змішування.

Середній розмір частинок отриманих порошкових сумішей та синтезованих продуктів обчислювали, виходячи з даних питомої поверхні цих порошків за формулою [125]:

$$D_{\text{ср}} = \frac{6}{\rho \cdot S_{\text{пит}}}, \quad (2.1)$$

де ρ – густина речовини порошку, г/см³;

$S_{\text{пит}}$ – питома поверхня речовини порошку, м²/г.

2.4. Методи термічної обробки сумішей в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР

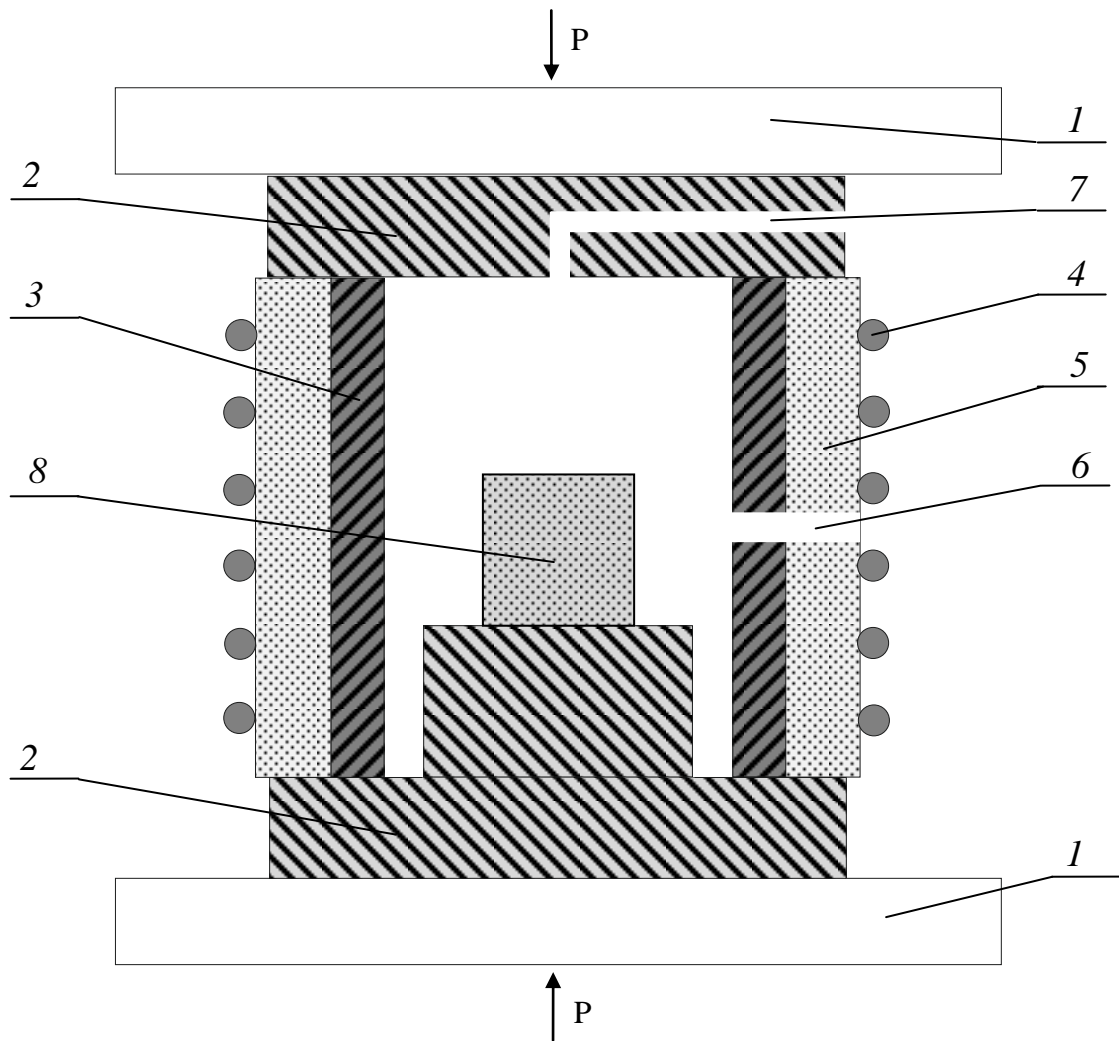
Для забезпечення якісних досліджень порошкові суміші в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР масою по 15 г, перед термічною обробкою, брикетували.

Формували заготовки у сталій односторонній прес-формі діаметром 30 мм на лабораторному гідравлічному пресі ПСУ-10 при навантаженні 130 МПа.

Термічну обробку брикетованих порошкових сумішей проводили в індукційній печі та в печі опору. Для виявлення найбільш оптимальних умов взаємодії порошкових компонентів у системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР нагрівання здійснювали в середовищі аргону та у вакуумі. Процес синтезу порошкових продуктів контролювали за рахунок визначення втрати маси порошкових сумішей в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР.

Індукційна піч являє собою модифіковану промислову електротермічну установку СПД-120 для гарячого пресування з індукційним нагрівом (рис. 2.3), розроблену в ОКБ ІПМ ім. І. М. Францевича НАН України. Установка створена на базі лампового високочастотного генератора ИПЧТ-120 з номінальною частотою до 2,4 кГц, що забезпечує максимальну температуру в печі до 2200 °С, та гідравлічного преса П-50. Робочий індуктор печі становить 170 мм. Модифікація індукційної печі проведена шляхом реалізації підводу інертного газу в реакційну зону. В робочій зоні пресу розміщується нагрівник, в якому індукційним методом нагрівається захисна графітова труба – екран, передаючи тепло контейнеру зі зразками, що знаходиться всередині. Індукційна піч комплектована графітовим циліндром, виготовленим із електродного графіту марки ЭГ-0. Товщина стінок графітового циліндра-нагрівника не перевищує 15 мм для забезпечення функціонування електричних параметрів. Висота його складає 400 мм, що сприяє формуванню однорідного температурного поля в його центрі, розмір якого не перевищує 120–130 мм.

Контроль температури здійснюється за допомогою оптичного пірметра «ПРОМІНЬ» по поверхні тигля через отвір в екрані з точністю $\pm 14\text{--}20$ °С. Його інструментальна похибка в області 800–1400 °С становить ± 14 °С; 1200–2000 °С ± 20 °С; 1800–5000 °С ± 150 °С.

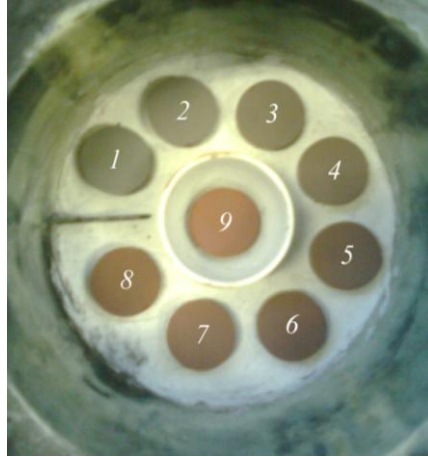


1 – плита преса з водяним охолодженням; 2 – підставка графітова; 3 – графітовий циліндр (екран); 4 – високочастотний індуктор; 5 – засипка із суміші діоксиду цирконію та оксиду магнію; 6 – отвір для вимірювання температури; 7 – отвір для подачі інертного газу; 8 – брикетована порошкова суміш

Рисунок 2.3 – Схема печі з індукційним нагрівом

Сформовані брикети сумішей, в системах $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{SiC} - \text{СКЗР}$, розміщували по периметру спеціального графітового тигля циліндричної форми (рис. 2.4). Для запобігання взаємодії компонентів суміші з матеріалом контейнера дно було присипане дрібнозернистим оксидом алюмінію. Підчас

процесу нагрівання відбувався розплав зразків 9 і 9*, через це їх розташовували у спеціальному алундовому тиглі. Термічну обробку проводили в тиглі, закритому спеціальною кришкою.



1–9 – номер зразка порошкової суміші (див. табл. 2.2)

Рисунок 2.4 – Брикети порошкових сумішей системи SiC – Fe₂O₃ перед термічною обробкою в індукційній печі

Термічну обробку суміші системи SiC – Fe₂O₃ здійснювали в печі при 1400 °С. Для встановлення закономірностей взаємодії між карбідом кремнію та СКЗР термічну обробку сумішей в системі SiC – СКЗР здійснювали в широкому температурному режимі від 800 до 1500 °С з кроком у 100 °С. Нагрів проводили зі швидкістю 50 °С/хв, з наступною витримкою впродовж 1 години в середовищі аргону. Тигель з брикетами розташовували вертикально у центральній зоні індуктора. Подача аргону супроводжувалася безупинно впродовж всього процесу. Після проведення процесу зразки охолоджувалися разом з піччю. Швидкість охолодження не перевищувала 5 °С/хв.

Для встановлення закономірностей зміни маси при взаємодії між карбідом кремнію та оксидом заліза, у процесі термообробки, проводили три серії повторів нагрівання.

Піч опору обладнана шістьма карбід-кремнієвими нагрівниками,

розташованими вертикально вздовж стін робочої камери об'ємом $7,7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, що забезпечує максимальну температуру до $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Визначення температури здійснювали за допомогою платинородієвої-платинової термопари ПП-1, розміщеної у середині робочої камери. Покази якої реєструються приладом, комбінованим цифровим Щ 4313. Точність вимірювання складає $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Переведення мілівольтів у градуси (за Цельсієм) здійснюється за допомогою спеціальної градуйованої таблиці термопари платинородій-платина при температурі вільного кінця $0 \text{ }^\circ\text{C}$ за ДСТУ EN 60584-1:2016 (градування ПП-1).

Вакуум забезпечували за допомогою вакуумного пластинчато-роторного насоса 2НВР-5ДМ. Робочою рідиною у насосі слугувало вакуумне масло типу ВМ-4 (ТУ 38.401-58-3-90), що забезпечує залишковий тиск порядку $0,67 \text{ Па}$.

Сформовані брикети сумішей в системах $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{SiC} - \text{СКЗР}$, розміщували в контейнері з використанням порошку баделеїту для однорідності температурного поля для всіх зразків. Робочою камерою для нагрівання слугувала спеціальна стальна труба циліндричної форми об'ємом $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ з одним отвором, до якого приєднаний гумовий вакуумний шланг, через який відкачувалося повітря.



1–9 – номер зразка порошкової суміші (див. табл. 2.2)

Рисунок 2.5 – Брикети порошкових сумішей системи $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ перед термічною обробкою в печі опору

Термічну обробку суміші здійснювали в печі при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ у вакуумі середнього ступеню (ДСТУ 2758-94). Відкачка повітря з камери здійснювалася безупинно впродовж всього процесу. Нагрів проводили зі швидкістю $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$, з

наступною витримкою впродовж 1 години. Контейнер з брикетами розташовували горизонтально у центральній зоні печі. Після проведення процесу зразки охолоджувалися разом з піччю.

2.5. Метод розмелювання продуктів, синтезованих у системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР

Для усунення неоднорідності розмірів частинок, синтезовані продукти в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР, подрібнювали у два етапи: перший – роздавлювали на гідравлічному пресі; другий – розмелювали на кульовому млині типу «рольганг».

Подрібнення продуктів всіх складів проводили на лабораторному гідравлічному пресі ПСУ-50, що забезпечує максимальне граничне навантаження до 50 т, при 37 МПа до розміру частинок менше 2 мм (див. підрозділ 2.2).

Розмелювання попередньо подрібнених продуктів здійснювали на кульовому млині типу «рольганг» у фарфоровому барабані об'ємом 4 л, що забезпечує лінійну швидкість при обертанні до 0,8 м/с. Масове співвідношення суміші до розмелювальних тіл становить 1:10. Тривалість процесу в середньому складала 10 годин.

2.6. Метод рентгенографічного аналізу

Фазовий склад та кристалічну структуру (параметр ґратки) синтезованих високодисперсних порошкових продуктів та створених з їх участю композитів визначали за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Рентгенографічне

дослідження проведено в монохроматичному CuK_α - випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1. В якості монохроматора використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом шагового сканування в інтервалі кутів 2θ 18–88°. Крок сканування складав $0,05^\circ$, час експозиції в точці 3 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4.

Рентгенофазовий аналіз синтезованих порошкових продуктів у системах $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{SiC} - \text{СКЗР}$ проводили на усереднених порошках трьох серій повторів синтезу.

2.7. Методи дослідження фізико-механічних властивостей композитів

Густина зразків визначали методом гідростатичного зважування в дистильованій воді за допомогою аналітичних ваг ВЛР-200 (границі похибок зважування за шкалою $\pm 0,15$ мг). Інструментальна похибка становила до $0,05$ г/см³. Для запобігання потрапляння води в пори при гідростатичному зважуванні зразок просочували розплавленим парафіном (ДСТУ ISO 2738:2009) [126]. Густина спечених зразків розраховували за формулою:

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_v}{m_2 - m_3}, \quad (2.2)$$

де ρ – густина зразка, г/см³;

m_1, m_2, m_3 – маса зразка не просоченого та просоченого парафіном на повітрі, просоченого парафіном у воді відповідно, г;

ρ_v – густина дистильованої води, г/см³.

Теоретичну густину порошкових сумішей (див. підрозділ 2.3) та синтезованих порошкових продуктів розраховували за правилом адитивності за формулою [126]:

$$\rho_k = \frac{100}{a_1 / \rho_1 + a_2 / \rho_2 + \dots + a_n / \rho_n}, \quad (2.3)$$

де a_1, a_2, \dots, a_n – вміст окремих компонентів в матеріалі (порошковій суміші), %;

$\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ – густина кожного з компонентів, г/см³.

Вихідні дані наведені в таблиці 1.1, 1.2, 2.2, 3.7–3.9 та на рисунку 3.1.

Зміну маси та об'ємну усадку спечених зразків визначали на аналітичних вагах за формулами:

$$\Delta m = \frac{m_p - m_c}{m_p} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

$$V_V = \frac{V_p - V_c}{V_p} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

де $\Delta m, V_V$ – зміна маси та об'ємна усадка зразків, г та см³;

m_p, V_p – маса та об'ємна усадка пресованих зразків, г та см³;

m_c, V_c – маса та об'ємна усадка спечених зразків, г та см³.

Твердість композитів визначали методом індентування за ДСТУ ISO 6507-1:2007. Вимірювання проводили за методом Віккерса (HV) на твердомірі ТП-73-1. Мікротвердість визначали на приладі ПМТ-3.

Твердість за Віккерсом визначали вдавлюванням у поверхню зразка чотиригранної алмазної піраміди з кутом між протилежними гранями біля вершини 136°. Розраховували твердість за формулою:

$$HV = \frac{2 \cdot F \cdot \sin \alpha / 2}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2}, \quad (2.6)$$

де F – прикладене зусилля на індентор, Н;

α – кут між протилежними гранями біля вершини пірамідального індентора, який становить 136° ;

d – середнє арифметичне значення двох довжин діагоналей відбитка після зняття навантаження, мм.

Критичний коефіцієнт в'язкості руйнування (K_{Ic}) визначали за методом індентування, використовуючи індентор Віккерса. Довжину тріщин вимірювали на оптичному мікроскопі твердоміра ПМТ-3. Значення K_{Ic} розраховували за формулою Нііхари:

$$K_{Ic} = 0,075 \frac{P}{C^{3/2}}, \quad (2.7)$$

де P – прикладене зусилля на індентор, Н;

C – половина середнього арифметичного значення двох довжин тріщин після зняття навантаження, мм [127].

Статистичну обробку даних здійснювали відсіюванням явних промахів вимірів за критерієм Граббса [128], а з рештою виконували подальшу статистичну обробку: визначення середнього значення замірів та довірчого інтервалу, використовуючи критерій Стюдента з ймовірністю 95 %. Середня статична похибка вимірювань для твердості становила $\pm 1,5$ ГПа, а для тріщиностійкості – $\pm 0,7$ МПа \cdot м^{1/2}.

Механічні характеристики зразків визначали при одновісному розтягу, стиску та статичному згині [129]. Метод випробування зразків обирали, виходячи з розмірних характеристик отриманого металевого композиту. Випробування проводили при кімнатній температурі.

Одновісний розтяг проводили на розривній машині «UTM-100» з автоматизованою реєстрацією експериментальних даних за допомогою комп'ютера. Для випробування використовували плоскі зразки з початковими розмірами $12 \times 3 \times 2$ мм, що готували відповідно до ДСТУ EN 10002-1:2006.

Випробування на одновісний стиск та чотириточковий згин проводили на універсальній розривній машині «Ceramttest system» з автоматизованою реєстрацією експериментальних даних за допомогою комп'ютера. Зразки для стискування мали форму прямокутних паралелепіпедів з розмірами $6 \times 5 \times 5$ ($5 \times 3 \times 3$) мм, а для згину – прямокутних стрижнів розміром $50 \times 5 \times 3,5$ мм, що готувалися відповідно до ГОСТ 25.503-97 та ДСТУ ISO 7438:2005. Характерний вигляд діаграми навантаження при одновісному стиску, представлено на рисунку 2.6. Випробувальна машина «Ceramttest system» обладнана автоматизованою системою керування й обробки інформації. Програми розрахунку кривих навантаження при стиску дозволяють розрахувати основні механічні характеристики: умовну границю плинності при стиску $\sigma_{0,2}^c$, границю міцності при стиску σ_B^c та відносну пластичну деформацію до руйнування ε з точністю не нижче 2 %.

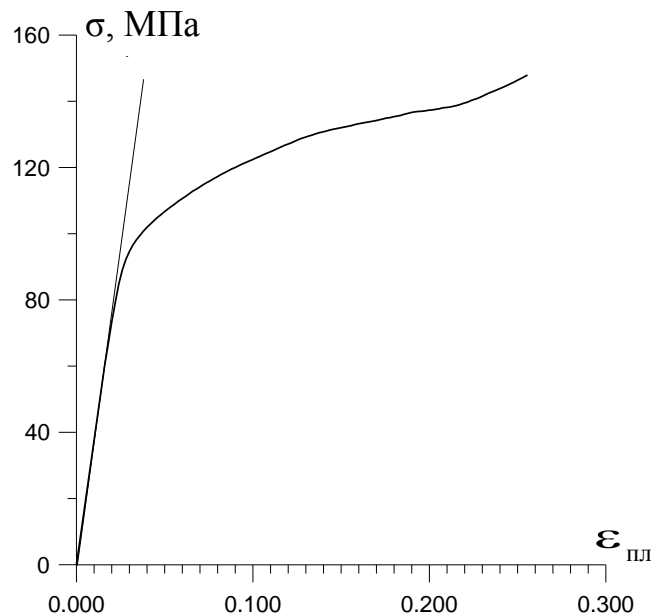


Рисунок 2.6 – Діаграма навантаження при одновісному стиску

На чотириточковий згин зразки випробовуються через траверси з двома парами роликів. Відстань між зовнішніми роликами складає 40 мм, а між внутрішніми – 20 мм. Високочутливий датчик переміщення (чутливість не

нижче $2 \cdot 10^{-7}$ м) закріплюється між внутрішніми роликками і фіксує деформацію з точністю 10^{-5} . Переміщення траверси здійснюється зі швидкістю 0,2 мм/хв. Випробування на чотириточковий згин проводили для розрахунку модуля пружності (E) зразків.

Показник статичної міцності зерен композиційної кераміки при стиску визначали за допомогою приладу ДДА-33А в ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України відповідно до ДСТУ 3292-95. Для визначення такого показника зерно отримували наступним чином: спечені зразки дробили на лабораторному гідравлічному пресі ПСУ-50, при 37 МПа до розміру частинок менше 2 мм; подрібнювали у сталій ступці та пропускали через сито (016). Отриманий порошок відмочували в дистильованій воді і видаляли високодисперсну фракцію. Залишки сушили при кімнатній температурі впродовж однієї доби. Із висушеного порошку виділили фракцію зерен розмірами від 100 до 160 мкм.

Для визначення показника міцності використовували порошки зернистістю 125/100. Окремі кристали розміщувалися між лейкосапфіровими опорами діаметром 5 мм та висотою 1,5 мм і піддавали руйнуванню. Рекомендована кількість зерен складає 50 шт. Навантаження на опори в приладі подається в автоматичному режимі із записом руйнівного зусилля в інтервалі 0,05–180 Н. У відповідності до ДСТУ 3292-95, за руйнівне навантаження приймається досягнуте максимальне зусилля стиску безпосередньо в момент руйнування одиничного кристалу.

Розраховували довірчі інтервали та параметри розподілу для порошків. Довірчий інтервал для значення показника міцності показує межі, в які потрапляє значення показника міцності з імовірністю 95 %. Для опису міцності крихких тіл використовували функцію розподілу Вейбулла.

2.8. Висновки до другого розділу

1. Матеріалами для досліджень були: порошок нанорозмірного карбїду кремнію (твердий розчин вуглецю в карбїді кремнію), залїзоокисний червоний пігмент ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (ТУ 6-10-2029-86) та спечений концентрат залїзної руди (СКЗР) у вигляді котунів (ТУ 14-9-385-92). Вибір цих компонентів обумовлений практичною важливістю їх для сучасної як світової, так і української металургійної та керамічної промисловості.

2. Розроблена технологічна схема отримання високодисперсного порошкового продукту, синтезованого в системах $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{SiC} - \text{СКЗР}$, з використанням модифікованої промислової електротермічної установки СПД-120 для гарячого пресування з індукційним нагрівом, розробленої в ОКТБ ІПМ НАН України, що забезпечує проведення нагрівання в середовищі інертного газу.

3. В дисертаційній роботі для дослідження складу і структури сформованих високодисперсних порошкових продуктів та матеріалів з їх участю застосовано методи рентгенографічного аналізу, електронної мікроскопії та дюрометрії. Дослідження сформованих композитів з керамічною та металевою матрицею з використанням, як лігатури, синтезованих високодисперсних порошкових продуктів, проводили методами статичних механічних випробувань, що дозволили на високому рівні оцінити високі механічні властивості створених матеріалів.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ УТВОРЕННЯ ПОРОШКОВОГО ПРОДУКТУ ВЗАЄМОДІЇ НАНОРОЗМІРНОГО КАРБІДУ КРЕМНІЮ З ОКСИДОМ ЗАЛІЗА

3.1. Особливості диспергування спечених залізних котунів

Найбільш традиційним обладнанням для тонкого розмелювання порошків є шаровий млин, в якому переміщення розмелювальних тіл відбувається під дією сили тяжіння.

Спечений концентрат залізної руди Полтавського гірничо-збагачувального комбінату являє собою котуни залізородні неофлюсовані (ТУ 14-9-385-92). Сирі котуни у вигляді кульок діаметром до 20 мм формуються переважно з вологих високодисперсних (пилоподібних) частинок оксиду заліза, вміст якого сягає до 90 мас.%. За результатами рентгенофазового дослідження (рис. 3.1), вміст оксиду заліза у СКЗР становить 79 мас.%, решта належить оксиду кремнію.

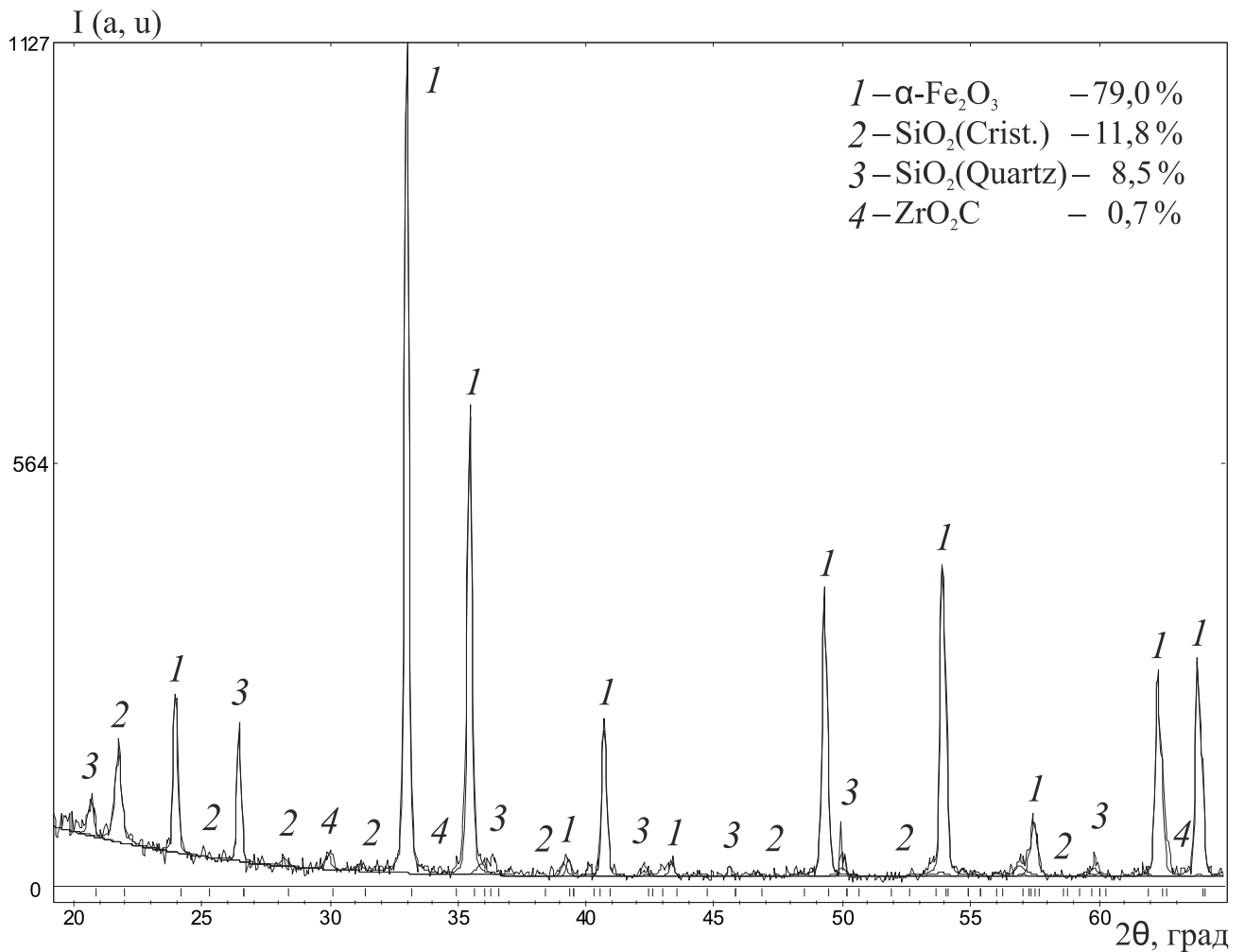
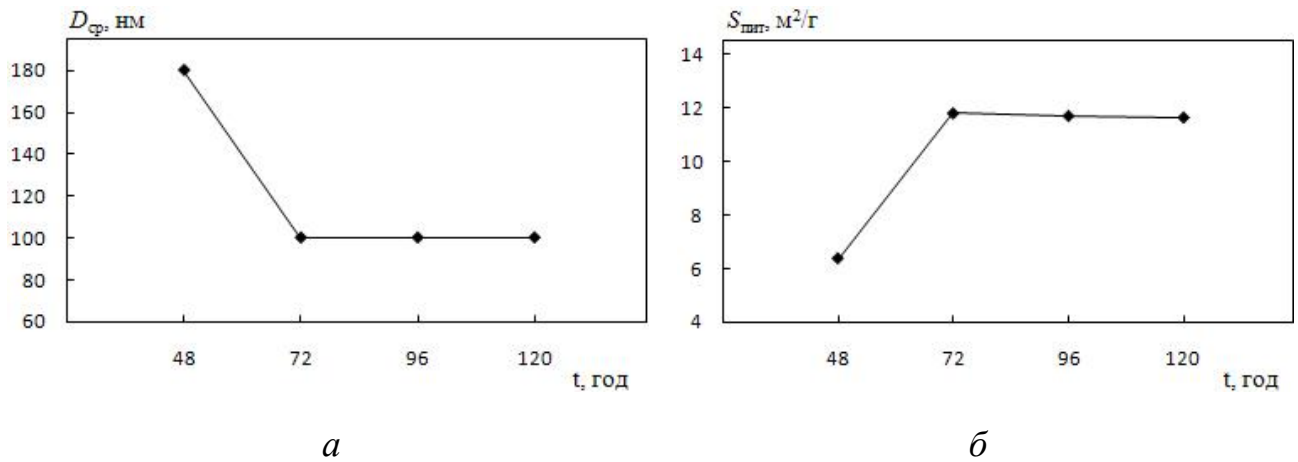


Рисунок 3.1 – Фрагмент рентгенограми спеченого концентрату залізної руди (котуни)

Розмелювання СКЗР призводить до формування високодисперсного стану (рис. 3.2). Як видно з рисунка 3.2 а, середній розмір частинок зменшується впродовж до 72 год розмелювання. Подальше зростання часу не змінює розмір частинок, а навпаки – їх розмір може зростати за рахунок їх агломерації, про що свідчать значення питомої поверхні (див. рис. 3.2 б). Слід зазначити, що досягнутий мінімальний розмір частинок 100 нм пов'язаний з конструкційними особливостями використовуваного обладнання, масового співвідношення кульок та кількістю води. Використання іншого обладнання та умов може призвести до більш дисперсного стану, однак досягнуті параметри розмеленого

концентрату СКЗР набули наближених значень до характеристик вихідного нанорозмірного карбиду кремнію.



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

Рисунок 3.2 – Залежність середнього розміру частинок та питомої поверхні порошку СКЗР (котунів) від часу розмелювання у дистильованій воді

В ході дослідження встановлено, що мокрий розмел СКЗР з 40–50 % дистильованої води від його ваги призводить до значного збільшення його питомої поверхні у порівнянні з питомою поверхнею порошку такого ж по тривалості розмелу на повітрі. Різниця в дисперсності порошоків сухого та мокрого розмелів підвищується зі збільшенням тривалості процесу. При сухому розмелюванні частинки СКЗР налипають на стінки барабану, що перешкоджає формуванню високодисперсного стану. Так, диспергування СКЗР у кульовому млині на повітрі впродовж 56 годин призводить до формування середнього розміру частинок у 380 нм.

3.2. Особливості взаємодії між нанорозмірним карбідом кремнію та оксидом заліза

3.2.1. Змішування порошку карбіду кремнію з оксидом заліза

Основним напрямом в технології порошкових сумішей є використання таких вихідних порошків, які потребують мінімального використання енергії для їх розмелювання. Однак, для отримання однорідних сумішей необхідно використання різноманітних видів розмельного та змішувального обладнання. Слід зазначити, що для досягнення високої дисперсності порошків в підготовленій суміші необхідно використовувати установки інтенсивної дії, які здатні забезпечувати диспергування на граничному для механічного способу рівні. Застосування мокрого розмелювання у всіх випадках забезпечує менший розмір зерен та більш високу якість змішування.

Формування реакційних порошкових сумішей нанорозмірного карбіду кремнію та залізоокисного пігменту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) у середовищі дистильованої води призводить до утворення однорідних високодисперсних систем (табл. 3.1). Варто зазначити, що відсутність будь-якої закономірності у формуванні високодисперсних станів сумішей може бути пов'язано з умовами змішування, наприклад, тривалістю процесу. Проте 1-ї доби достатньо для однорідного розподілу частинок по всьому об'ємі суміші (див. табл. 3.1).

Тому для всіх досліджуваних систем час змішування обмежувався однією добою, що був визначений експериментально, виходячи із критерію досягнення такого структурного стану сумішей, що залишається незмінним при зростанні часу процесу змішування.

Таблиця 3.1 – Величина питомої поверхні та середній розмір частинок порошкових сумішей системи SiC – Fe₂O₃ після гомогенізації

№ зразка	Вихідний склад суміші, мас. %	Питома поверхня порошку, $S_{\text{пит}}$, м ² /г	Середній розмір частинок, $D_{\text{ср}}$, нм
1	90 SiC – 10 Fe ₂ O ₃	17,91	100
2	80 SiC – 20 Fe ₂ O ₃	15,63	110
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	16,48	100
4	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	15,75	100
5	50 SiC – 50 Fe ₂ O ₃	16,56	80
6	40 SiC – 60 Fe ₂ O ₃	15,91	90
7	30 SiC – 70 Fe ₂ O ₃	13,69	100
8	20 SiC – 80 Fe ₂ O ₃	12,88	100
9	10 SiC – 90 Fe ₂ O ₃	20,94	60

Контроль за однорідністю розподілу частинок сумішей на стадії відпрацювання процесу проводили дослідженням проб сумішей в оптичному мікроскопі. Це дало змогу визначити оптимальний час процесу, впродовж якого відбувається формування певної якості суміші, що залишається незмінною при подальшому зростанні тривалості процесу змішування. Також у такий спосіб було визначене співвідношення маси суміші до маси кульок для металевого барабану ємністю до 3,6 л. Оптимальним виявилось співвідношення 1:6.

Досягнути однорідної суміші при сухому змішуванні не вдається за рахунок високої агломерованості як порошку карбіду кремнію, так і порошку оксиду заліза. Збільшення тривалості часу змішування не призводить до позитивного результату.

3.2.2. Змішування порошку карбіду кремнію зі СКЗР

Гомогенізація сумішей системи SiC – СКЗР при вище зазначених режимах (див. підрозділ 2.3) призводить до подальшого зменшення середнього розміру частинок (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Величина питомої поверхні та середній розмір частинок порошкових сумішей системи SiC – СКЗР після гомогенізації

№ зразка	Вихідний склад суміші, мас. %	Питома поверхня порошку, $S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	Середній розмір частинок, $D_{\text{ср}}, \text{нм}$
1*	90 SiC – 10 СКЗР	19,22	90
2*	80 SiC – 20 СКЗР	23,75	70
3*	70 SiC – 30 СКЗР	25,06	70
4*	60 SiC – 40 СКЗР	17,12	100
5*	50 SiC – 50 СКЗР	13,95	120
6*	40 SiC – 60 СКЗР	19,25	80
7*	30 SiC – 70 СКЗР	17,03	90
8*	20 SiC – 80 СКЗР	16,49	90
9*	10 SiC – 90 СКЗР	16,94	80

Як видно з таблиці 3.2, одночасно зі змішуванням відбувається процес подрібнення порошоків, досягається зменшення розміру частинок до 70 нм. При такій обробці порошкових сумішей нанорозмірного карбіду кремнію та диспергованих частинок СКЗР утворюються однорідні високодисперсні системи, причому середній розмір частинок сформованих сумішей може знижуватися за певного співвідношення компонентів, що зумовлюється реалізацією схильних до подальшого руйнування агломерованих станів як карбіду кремнію, так і СКЗР (див. табл. 3.2). Варто зазначити, що відсутність закономірності у формуванні високодисперсних станів сумішей можна

пояснити складом СКЗР, до якого входять фази оксидів кремнію, алюмінію, кальцію, титану, марганцю та інших елементів; загальна кількість їх не перевищує 20 % (ТУ 14-9-385-92). Найбільша частка домішкових оксидів припадає на оксид кремнію, поведінку якого варто брати до уваги в умовах формування сумішей у присутності води.

Тривалість приготування суміші впливає на її дисперсність, що безпосередньо здійснює вплив на формування структури продукту. Експериментально було показано, що для використовуваного обладнання перевищення часу приготування суміші понад однієї доби не є доцільним, так як зростання дисперсності вже не відбувається. Тобто, процес змішування до середнього значення розміру частинок сумішей 70–120 нм в даних технологічних умовах реалізується за одну добу і подальшого зменшення розміру частинок не відбувається. Це пов'язано з агломерацією частинок суміші через розвинену поверхню частинок та нанорозмірності порошку карбїду кремнію.

3.2.3. Аналіз термодинамічних реакцій взаємодії між карбїдом кремнію та оксидом заліза

В нашому експерименті були розглянуті можливі реакції взаємодії в системі $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ з метою визначення термодинамічної вірогідності їх проходження. Критерієм направленості процесу є величина вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.1)$$

де ΔG – вільна енергія Гіббса, кДж/моль;

ΔH – ентальпія утворення, кДж/моль;

ΔS – ентропія, кДж/моль·К.

Основними вихідними величинами для розрахунку енергії Гіббса та її зміни в результаті екзотермічної реакції є ентальпія і ентропія речовин:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{прод}} - \Delta H_{\text{вих}}, \quad (3.2)$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{прод}} - \Delta S_{\text{вих}}, \quad (3.3)$$

де $\Delta H_{\text{прод}}$ і ($\Delta S_{\text{прод}}$) – теплота утворення і (ентропія) продукту взаємодії реакції, кДж/моль;

$\Delta H_{\text{вих}}$ і ($\Delta S_{\text{вих}}$) – теплота утворення і (ентропія) сполук вихідного складу реакції, кДж/моль·К.

Згідно до цих рівнянь самодовільне протікання реакцій сприяють великі від’ємні значення ΔH (тобто значне виділення енергії в ході реакції) та великі додатні значення ΔS (тобто збільшення ентропії). В таблиці 3.3 наведено значення термодинамічних потенціалів (ΔH_{298}° і ΔS_{298}°) елементів і сполук необхідних для розрахунку можливих реакцій в системі SiC – Fe₂O₃.

Результати розрахунків зміни вільної енергії Гіббса від температури в інтервалі 298–1900 К для найбільш термодинамічно вірогідних реакцій в системі SiC – Fe₂O₃, представлені в таблиці 3.4 та на рисунку 3.3.

З таблиці видно, 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. Окрім реакцій (8) та (10), у яких, відбувається зменшення значення вільної енергії (див. рис. 3.3). Це свідчить про те, що утворення оксинітриду кремнію та фаяліту зі збільшенням температури стає менш можливим.

Таблиця 3.3 – Ентальпія утворення і ентропія при 298 К елементів і сполук за даними [2, 34, 130–132]

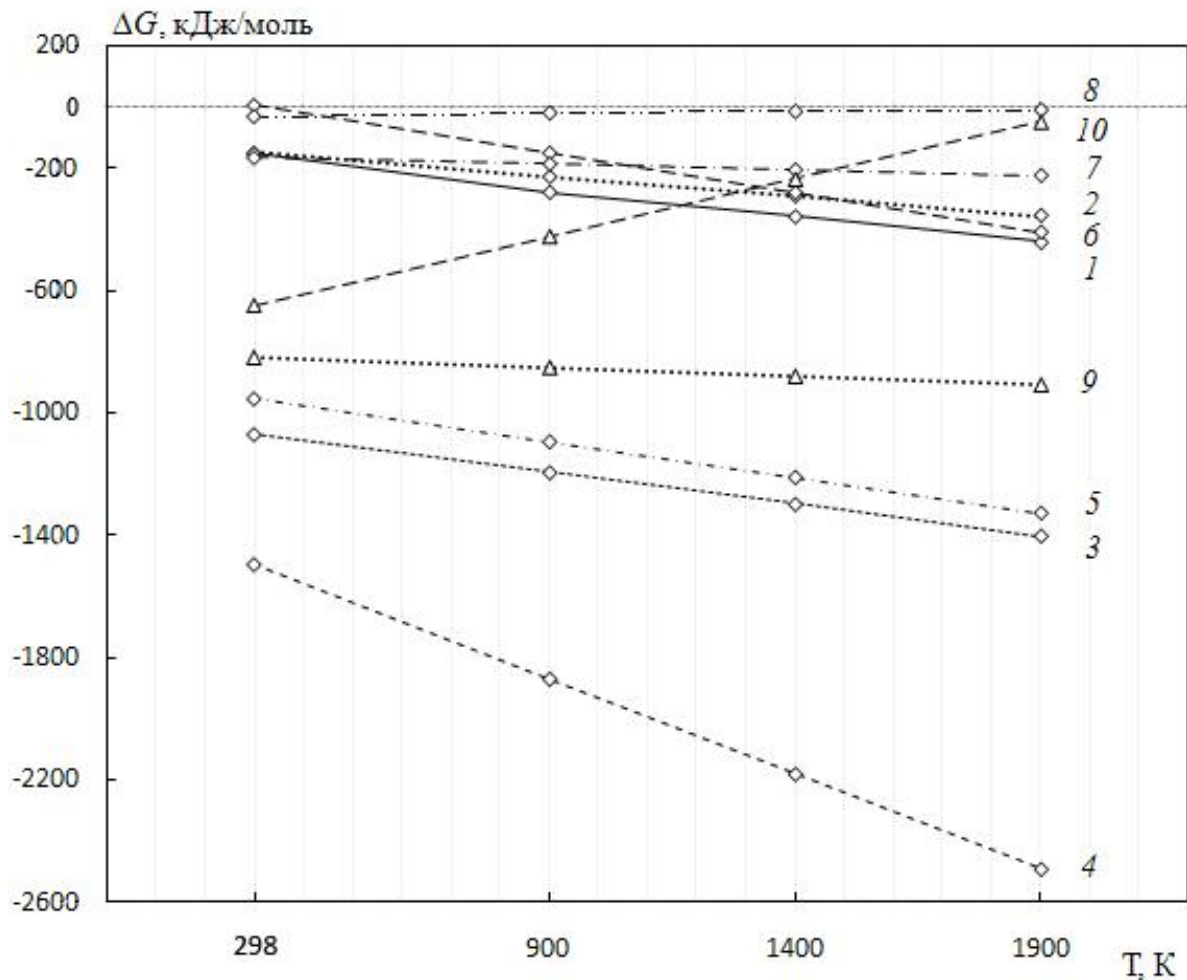
Проста речовина або сполука	Ентальпія утворення, ΔH_{298}° , кДж/моль	Ентропія, ΔS_{298}° , кДж/моль·К
SiC*	-73,0	16,61
SiO	-98,84	211,50
SiO ₂ **	-876,54	42,63
Si ₃ N ₄	-748,94	96,23
Si ₂ N ₂ O	-947,71	46,06
α -Fe ₂ O ₃	-825,4	87,53
Fe ₃ O ₄	-1120,47	146,4
FeO	-266,93	53,90
Fe ₂ Si	-110,86	-16,28
Fe ₃ Si	-93,72	103,76
Fe ₅ Si ₃	-244,34	209,62
Fe ₃ C	25,02	101,25
Fe ₂ SiO ₄	-1438,04	148,11
Fe	0	27,15
O ₂	0	205,06
N ₂	0	191,50
C***	0	5,71
CO	-110,46	197,94
CO ₂	-393,50	213,59

Примітки:

1. * – карбід кремнію кубічної модифікації (β -SiC)
2. ** – низькотемпературний α -кristобаліт
3. *** – графіт

Таблиця 3.4 – Реакції в системі SiC – Fe₂O₃, їх теплота утворення і ентропія при 298 К та зміна вільної енергії Гіббса

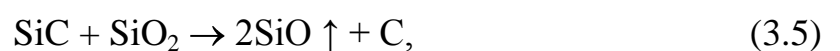
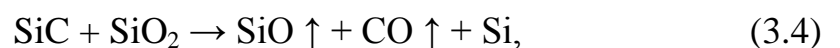
№	Реакція	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , кДж/моль·К	Вільна енергія Гіббса реакцій, кДж/моль при температурах, К			
				298	900	1400	1900
1	$\text{SiC} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{CO}$	-109,20	134,10	-149,16	-275,93	-355,85	-439,99
2	$3\text{SiC} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Si} + 2\text{C} + 2\text{SiO} + \text{CO}$	-110,04	129,08	-148,49	-226,19	-290,75	-355,26
3	$6\text{SiC} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{Si} + 5\text{C} + 4\text{SiO}_2 + \text{CO}$	-1007,51	206,98	-1069,18	-1193,78	-1297,29	-1400,76
4	$12\text{SiC} + 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_5\text{Si}_3 + 9\text{C} + 6\text{SiO}_2 + 3\text{CO}$	-1309,59	620,78	-1494,57	-1868,28	-2178,69	-2489,06
5	$4\text{SiC} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{C} + \text{C} + 4\text{SiO}_2 + \text{CO}$	-880,48	235,01	-950,52	-1091,98	-1209,51	-1327,00
6	$\text{SiC} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{FeO} + \text{SiO} + \text{CO}$	85,35	258,65	8,28	-147,44	-276,77	-406,10
7	$\text{SiC} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} + \text{SiO}$	-153,97	35,56	-164,56	-184,31	-203,76	-221,54
8	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	-27,61	-9,50	-30,46	-19,08	-14,31	-9,58
9	$3\text{SiO} + 3\text{C} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{CO}$	-801,65	55,56	-818,22	-851,65	-879,44	-907,22
10	$2\text{SiO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	-761,95	-376,94	-649,65	-422,71	-234,26	-45,77



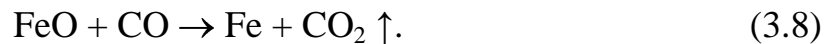
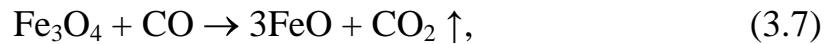
1–10 – номер реакції (див. табл. 3.3)

Рисунок 3.3 – Температурна залежність зміни вільної енергії Гіббса реакцій в системі SiC – Fe₂O₃

Під час процесу відновлення на ранніх стадіях взаємодії відбувається окиснення SiC з утворенням оксиду кремнію, який може реагувати з карбідом кремнієм, утворюючи газоподібні компоненти за можливими реакціями [2]:



Утворення оксиду вуглецю призводить до поступового відновлення оксиду заліза, що протікає за наступними реакціями:



У відповідності до принципу Байкова А. А. [133], при відновленні оксидів заліза процес перетворення протікає вище 570 °С з утворенням, як проміжної фази, вюститу (Fe_{1-x}O). Фаза якого виявлена при взаємодії порошкових сумішей систем $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{SiC} - \text{СКЗР}$. Одночасно можлива взаємодія карбиду кремнію з оксидом заліза за реакцією (1) (див. табл. 3.3).

Протікання реакцій (6) і (7) також мають місце в нашому експерименті. При наявності FeO і SiO_2 в реакційному об'ємі відбувається реакція (8) з утворенням сполуки Fe_2SiO_4 (фаяліт), термодинамічна вірогідність якої зменшується з ростом температури.

Процес утворення силіцидів заліза може відбуватись за реакціями (2–4). Термодинамічна вірогідність протікання цих реакцій збільшується зі зростанням температури (див. рис. 3.3).

Як відомо [1, 134], карбід кремнію нестійкий в присутності заліза, що призводить до реакції:



яка інтенсивно проходить при 1227–1327 °С.

Нанорозмірний карбід кремнію та дисперсний оксид заліза мають велику питому поверхню та розгалужену поверхню частинок на яких адсорбуються азот та кисень. Вакуумування порошкових сумішей для видалення їх не проводили. Тому імовірно також утворення фаз з вмістом сорбованих молекул азоту й кисню за можливими реакціями (9) і (10) (див. табл. 3.4).

Майже всі реакції які протікають під час термообробки сумішей проходять з утворенням оксиду кремнію, присутність якого зростає зі збільшенням вмісту оксиду заліза у початковій суміші.

Авторами [85] було проведено термодинамічні розрахунки реакції між SiC і Fe₂O₃ в температурному інтервалі 1700–1850 °С, які вказують на можливість утворення чистого металу (М), карбіду металу (M_xC_y) і силіциду металу (M_pSi_q), відповідно, разом з SiO₂ і CO.

Відомо, що при 1600 °С оксиди заліза погано взаємодіють з карбідокремнієвими виробами, однак в присутності кисню та повітря, яке вміщує водяні пари, карбід кремнію інтенсивно окиснюється вже при 900–1000 °С до SiO та SiO₂ [135].

Таким чином при нагріванні порошкової системи SiC – Fe₂O₃ відбувається відновлення оксиду заліза з вивільненням газоподібних сполук, яке супроводжується втратою маси.

3.2.4. Зміна маси порошкового продукту системи SiC – Fe₂O₃ в процесі термічної обробки

Для порівняльної оцінки процесів взаємодії порошкових компонентів у системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР термічну обробку сформованих брикетів проводили у двох режимах: I режим – у вакуумі середнього ступеню (ДСТУ 2758-94) при 1200 °С, 1 год; II – в індукційній печі в середовищі аргону при 1400 °С, 1 год.

Встановлена залежність величини втрати маси отриманих порошків від масового вмісту карбіду кремнію (мас. %) у складі вихідних сумішей, представлена в таблиці 3.5.

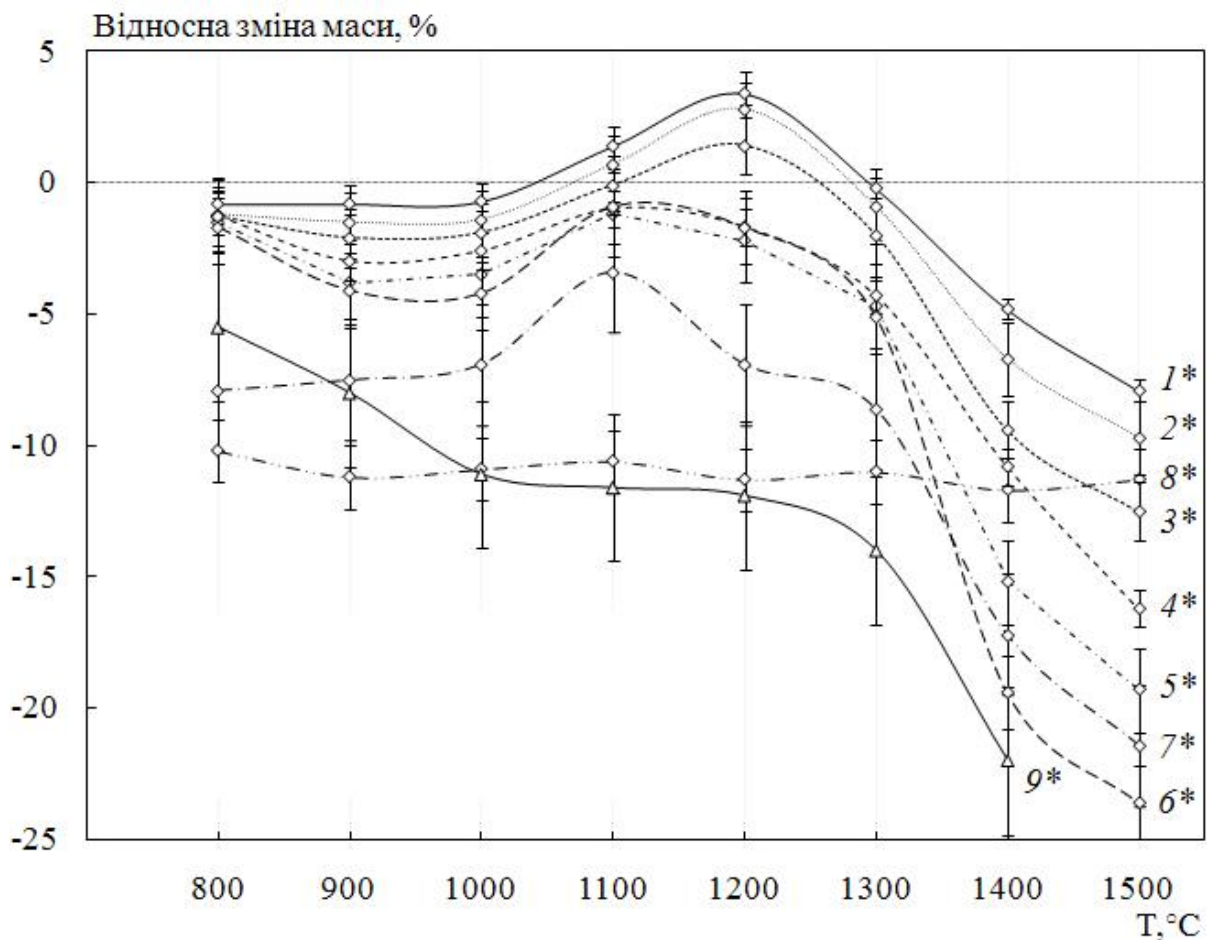
Таблиця 3.5 – Зміна маси (%) порошкового продукту системи SiC – Fe₂O₃ в процесі взаємодії в печі опору та індукційній печі в різних середовищах

№ зразка	Вихідний склад суміші, мас. %	Середовище (температура, °C)	
		вакуум (1200)	аргон (1400)
1	90 SiC – 10 Fe ₂ O ₃	-7,1	-1,5
2	80 SiC – 20 Fe ₂ O ₃	-10,8	-1,9
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	-12,9	-4,1
4	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	-17,1	-11,0
5	50 SiC – 50 Fe ₂ O ₃	-17,5	-11,9
6	40 SiC – 60 Fe ₂ O ₃	-22,6	-13,0
7	30 SiC – 70 Fe ₂ O ₃	-21,8	-21,1
8	20 SiC – 80 Fe ₂ O ₃	-19,2	-22,3
9	10 SiC – 90 Fe ₂ O ₃	-14,7	-23,0

Із даних таблиці видно, що збільшення вмісту SiC призводить до зменшення втрати маси отриманих продуктів. В вакуумі при 1200 °C втрата маси переважає показники втрати маси при 1400 °C в середовищі аргону. Це обумовлено тим, що в вакуумі відбувається інтенсивне виведення газоподібних компонентів з реакційного об'єму, що не вступають до реакцій утворення оксидних і нітридних фаз. Така закономірність спостерігається у зразків 1–7 із вмістом 30–90 мас.% SiC. У зразках 8 і 9 з вмістом 20 і 10 мас.% SiC, відповідно, навпаки втрата маси менша в порівнянні з даними, отриманими при взаємодії порошкових сумішей системи SiC – Fe₂O₃ в індукційній печі при 1400 °C (див. табл. 3.4). Це може бути пов'язано з недостатнім вмістом порошку SiC в вихідному складі та температурним режимом, що призводить до недостатнього проходження відновлювального процесу та зменшення виділення газоподібних компонентів в реакційному об'ємі.

3.2.5. Зміна маси порошкового продукту системи SiC – СКЗР в процесі термічної обробки

З метою встановлення закономірностей зміни маси в системі SiC – СКЗР проводили термообробку в індукційній печі в широкому температурному режимі від 800 до 1500 °С з витримкою 1 годину в середовищі аргону (рис 3.4).



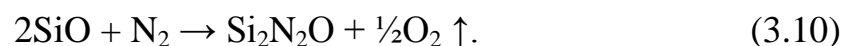
1* – 90 SiC – 10 СКЗР; 2* – 80 SiC – 20 СКЗР; 3* – 70 SiC – 30 СКЗР; 4* – 60 SiC – 40 СКЗР; 5* – 50 SiC – 50 СКЗР; 6* – 40 SiC – 60 СКЗР; 7* – 30 SiC – 70 СКЗР; 8* – 20 SiC – 80 СКЗР; 9* – 10 SiC – 90 СКЗР (мас.%)

Рисунок 3.4 – Залежність зміни маси порошкового продукту в системі SiC – СКЗР від температури у процесі взаємодії в індукційній печі в середовищі аргону

Із даних на рисунку видно, що збільшення масової частки SiC призводить до зменшення втрати маси на всіх температурних режимах. При підвищенні температури спостерігається збільшення втрати маси порошків всіх складів, за винятком суміші 20 SiC – 80 СКЗР (мас.%), у якій втрата маси при всіх температурних режимах залишається незмінною.

Зростання маси спостерігається лише в деяких порошкових сумішах при 1100 та 1200 °С, що можна пояснити утворенням нових фаз за участю азоту та кисню. Відомо, що взаємодія SiC з оксидом заліза може відбуватись з утворенням оксиду кремнію, який утворює з карбідом кремнію газоподібні сполуки SiO_x [2]. Процеси, які відбуваються в реакційному об'ємі, мають різну швидкість в залежності від температури, зокрема процеси відновлення домінують над процесами окиснення в області температур 1300–1500 °С. Криву залежності зміни маси порошкових продуктів (див. рис. 3.4) можна умовно поділити на три температурні області. В інтервалі температур 800–1000 °С маса всіх порошкових сумішей відносно стала. Незначна зміна маси зразків свідчить про ймовірний перебіг процесу втрати зразками абсорбованої води (одночасно з окисненням). В області температур 1050–1300 °С спостерігається збільшення маси у зразках 1*–3*, що містять 90, 80, 70 мас.% SiC відповідно. За такої температури процес окиснення здійснюється найпомітніше. Ці результати добре узгоджуються з літературними даними [2], за якими окиснення карбіду кремнію інтенсивно відбувається при 1100–1200 °С.

В об'ємі пресованих зразків міститься певна кількість азоту та кисню, що адсорбуються на розгалужених поверхнях високодисперсних частинок карбіду кремнію та оксиду заліза. Як відомо, оксид заліза є каталізатором адсорбції азоту [136]. Одночасно з окисненням SiC імовірно також утворення нових фаз зі вмістом сорбованих молекул азоту й кисню за можливою реакцією:

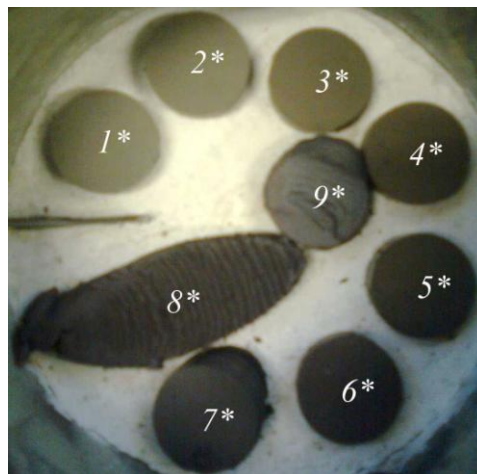


Варто зазначити, що вихідний порошок карбіду кремнію, згідно даних

хімічного аналізу, містить азот, загальний вміст якого не перевищує 5,4 %.

Найвиразніше збільшення маси фіксується у зразку 1* при 1200 °С й становить 3,4 %. Для решти зразків ці процеси відбуваються менш помітно через зниження масового вмісту порошку SiC. Область вищих температур 1300–1500 °С характеризується значною втратою маси порошкових продуктів (див. рис. 3.4). У зразку 6* з вмістом 40 мас.% SiC зафіксовано найбільшу втрату маси, яка становить 23,6 %. Це свідчить про перебіг відновлювального процесу, максимум активності якого припадає на температуру 1400 °С.

При підвищенні температури до 1500 °С всі порошкові суміші втрачають і далі масу, за винятком зразка 8* складу 20 SiC – 80 СКЗР (мас.%), маса якого за всіх температурних режимів залишається сталою (див. рис. 3.4). Це пояснюється тим, що при такому співвідношенні компонентів оксид кремнію найбільшим чином абсорбує воду з поступовим утворенням гідратної оболонки з вмістом води до 3,5 мас.% [137]. Це призводить при нагріванні до зміни форми зразка (рис. 3.5) за рахунок збільшення його об'єму з утворенням закритих пор. Причому таке явище відбувається при всіх температурних режимах.



1*–9* – номер зразка порошкового продукту (див. рис. 3.4)

Рисунок 3.5 – Брикети порошкових сумішей системи SiC – СКЗР після термічної обробки при 1400 °С в середовищі аргону

З рисунку 3.6 видно, що (губчата) еліпсоїдна форма пор зумовлена процесами газовиділення у в'язкому середовищі, яке сформоване на основі оксиду кремнію. При зростанні температури до 1400 °С структура зразка не змінюється. Зображення структури злому поверхні синтезованого продукту досліджували на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) Superprobe-733.

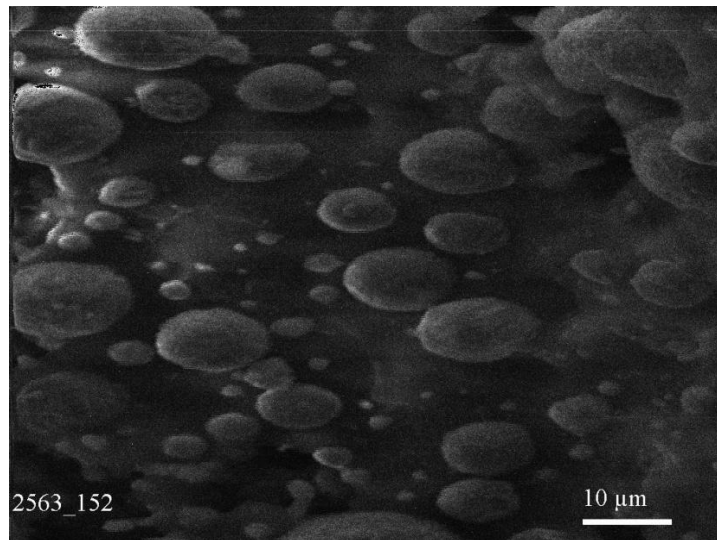


Рисунок 3.6 – Фрагмент мікроструктури злому (РЕМ) продукту взаємодії в системі 20 SiC – 80 СКЗР (мас. %) при 1400 °С в середовищі аргону

У вакуумі втрата маси при взаємодії порошкових сумішей системи SiC – СКЗР при 1200 °С така ж, як і при 1400 °С в індукційній печі в середовищі аргону (табл. 3.6). Фіксуються лише незначні відмінності для 6* та 7* зразків з вмістом 40 і 30 мас.% SiC відповідно, що може бути пов'язано з відсутністю окиснювальних процесів в вакуумі за рахунок виведення з реакційного об'єму газоподібних сполук. Суттєва відмінність зразка 9* може свідчити про інтенсивність газовиділення при 1400 °С в аргоні через появу рідкої фази, що сприяє зростанню контактної взаємодії.

Таблиця 3.6 – Зміна маси (%) порошкового продукту системи SiC – СКЗР в процесі взаємодії в печі опору та індукційній печі в різних середовищах

№ зразка	Вихідний склад суміші, мас. %	Середовище (температура, °С)	
		вакуум (1200)	аргон (1400)
1*	90 SiC – 10 СКЗР	-5,6	-4,8
2*	80 SiC – 20 СКЗР	-8,4	-6,7
3*	70 SiC – 30 СКЗР	-9,4	-9,4
4*	60 SiC – 40 СКЗР	-11,4	-12,2
5*	50 SiC – 50 СКЗР	-15,1	-15,2
6*	40 SiC – 60 СКЗР	-15,7	-19,4
7*	30 SiC – 70 СКЗР	-21,9	-18,2
8*	20 SiC – 80 СКЗР	-12,7	-11,7
9*	10 SiC – 90 СКЗР	-8,1	-22,4

3.3. Особливості фазоутворення між нанорозмірним карбідом кремнію та оксидом заліза

3.3.1. Взаємодія порошкових сумішей системи SiC – Fe₂O₃ у вакуумі

З даних рентгенофазового аналізу, представлених у таблиці 3.7 випливає, що термічна обробка порошкових сумішей системи SiC – Fe₂O₃ при 1200 °С у вакуумі з витримкою в 1 годину призводить до формування гетерофазного складу. В процесі взаємодії нанорозмірного карбіду кремнію (первинного) з залізоокисним пігментом (α -Fe₂O₃) відбувається поряд з відновленням оксиду заліза синтезування силіцидів заліза, оксиду кремнію, фаяліту та вторинного карбіду кремнію. Вторинний карбід кремнію, ймовірно, формується на частинках первинного карбіду кремнію. Закономірним є зменшення вмісту

Таблиця 3.7 – Фазовий склад порошкових продуктів системи SiC – Fe₂O₃ після термічної обробки в печі опору при 1200 °С у вакуумі впродовж 1 години

№ зразка	Вихідний склад суміші перед термообробкою, мас. %	Вміст фаз, мас. %										
		SiC	SiO ₂	β-Si ₃ N ₄	Si ₂ N ₂ O	FeSi	Fe ₅ Si ₃	Fe ₃ Si	C (G)	α-Fe	FeO	Fe ₂ SiO ₄
1	90 SiC – 10 Fe ₂ O ₃	77,8	2,9	8,0	4,6	2,1	4,6	–	–	–	–	–
2	80 SiC – 20 Fe ₂ O ₃	74,1	3,5	5,5	–	5,4	11,5	–	–	–	–	–
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	61,4	4,6	4,5	–	11,8	17,7	–	–	–	–	–
4	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	51,9	5,7	–	–	18,2	24,2	–	–	–	–	–
5	50 SiC – 50 Fe ₂ O ₃	36,5	6,0	–	–	31,3	26,2	–	–	–	–	–
6	40 SiC – 60 Fe ₂ O ₃	11,4	6,1	–	–	42,3	40,2	–	–	–	–	–
7	30 SiC – 70 Fe ₂ O ₃	–	24,2	–	–	–	–	74,8	1,0	–	–	–
8	20 SiC – 80 Fe ₂ O ₃	–	57,7	–	–	–	–	–	–	42,3	–	–
9	10 SiC – 90 Fe ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	–	14,4	16,8	68,8

вторинного карбиду кремнію в порошкових продуктах при зменшенні масової частки SiC у вихідній суміші до 6 складу включно. Варто зазначити, що у складі зразків 7–9 фази карбиду кремнію не виявлено, однак встановлено помітне зростання фази оксиду кремнію, що можливо зумовлено впливом металічного заліза. Поява твердого розчину кремнію в залізі (фаза Fe₃Si) замість силіцидів заліза для зразків з більшим вмістом карбиду кремнію призводить до зростання долі оксиду кремнію у 4 рази. Наступне зростання долі оксиду кремнію у 10 разів зумовлено присутністю фази α-Fe, однак для зразка 9 реалізуються умови формування поряд з фазою α-Fe та FeO структури фаяліту Fe₂SiO₄.

При нагріванні у вакуумі оксид заліза (Fe₂O₃) дисоціює з утворенням нижчих оксидів та кисню, який у свою чергу окиснює SiC, утворюючи оксид кремнію. Утворення низькотемпературного α-крістобаліту спостерігається майже у всіх зразках (див. табл. 3.7). Найбільший вміст оксиду кремнію виявлено у 8 складі. Як відомо, окиснення карбиду кремнію може йти у напрямку утворення CO, CO₂, SiO, та SiO₂, а також з виділенням вільного вуглецю [2, 73]. Тенденція зростання силіцидних фаз спостерігається із збільшенням вмісту оксиду заліза у початковій суміші до 7 складу включно. Як відомо, кремній має більше хімічне споріднення до заліза, порівняно з вуглецем. Тому зразки 1–7 характеризуються появою у своєму складі таких силіцидів як ε-FeSi, Fe₃Si та Fe₅Si₃. Ці результати узгоджуються з літературними даними [138], за якими утворення моносиліциду FeSi, в результаті взаємодії Fe–SiC, відбувається при 1100–1200 °C. Утворення силіцидів Fe₅Si₃, зі складною гексагональною структурою, та Fe₃Si, за даними [138], відбувається при вищих температурах (>1500 °C). Появу такого силіциду при 1200 °C можна пояснити нанорозмірністю використовуваного порошку твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію. Варто зазначити, що багатий залізом силіцид Fe₃Si кубічної модифікації виявлений лише в складі зразка 7 і являється домінуючою фазою. Найбільший вміст силіцидних фаз спостерігається у зразку 6 і становить 82,5 мас. %.

У складі зразків 8 та 9, на відміну від 1–7, з'являється α -залізо (див. табл. 3.7). При такому співвідношенні компонентів реалізується процес повного відновлення оксиду заліза до чистого заліза та шлаку у вигляді оксидів кремнію та заліза. Такі процеси в металургійній промисловості реалізуються в технологіях виробництва губчастого заліза, або заліза прямого відновлення. У зразку 9 спостерігається поява фаяліту ромбічної модифікації.

Варто зазначити, що в об'ємі пресованих зразків знаходиться певна кількість сорбованого повітря на розгалужених поверхнях частинок, яке не видаляється при вакуумуванні при кімнатній температурі, що призводить до формування фаз нітриду кремнію та оксинітриду кремнію, які фіксуються у зразках 1–3. Причому, зі зменшенням частки карбіду кремнію у складі вихідної суміші спостерігається тенденція до зменшення вмісту нітриду кремнію. Поява фази графіту у складі зразка 7 добре узгоджуються з літературними даними [138], за якими утворення вільного графіту відбувається при 1100–1200 °C в системі Fe–SiC.

3.3.2. Взаємодія порошкових сумішей системи SiC – Fe₂O₃ у середовищі аргону

Термообробка зразків в середовищі аргону до значних відмінностей у формуванні фазового складу не призводить (табл. 3.8). В середовищі аргону також реалізується процес повного відновлення оксиду заліза (Fe₂O₃) та спостерігаються подібні зміни фазового складу.

Проглядається певна відмінність у формуванні оксидних та нітридних фаз. Зниження вмісту нітриду кремнію відбувається одночасно зі зростанням оксинітриду кремнію до 4 складу включно. Досить висока масова частка оксинітриду кремнію пояснюється декількома можливими механізмами. Один

Таблиця 3.8 – Фазовий склад порошкових продуктів системи SiC – Fe₂O₃ після термічної обробки в індукційній печі при 1400 °С в середовищі аргону впродовж 1 години

№ зразка	Вихідний склад суміші перед термообробкою, 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

із них пов'язаний із низькою стійкістю до окиснення нанорозмірного порошку твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію та присутністю сорбованого повітря на розгалужених поверхнях нанорозмірних частинок карбіду кремнію та високодисперсних частинок оксиду заліза. Тому при досягненні певної температури та відповідних парціальних тисків SiO та CO може відбуватись формування через газову фазу оксинітриду кремнію як на поверхнях частинок карбіду кремнію, так і у вигляді окремих утворень. Інший механізм утворення оксинітриду кремнію може бути пов'язаний із взаємодією при високих температурах карбіду кремнію з оксидом кремнію, що призводить до утворення вільного кремнію, який легко вступає в реакцію з атомами азоту, що знаходились у складі сорбованого на поверхнях частинок повітря. На відміну від даних, отриманих у вакуумі, утворення оксиду кремнію в середовищі аргону відбувається лише у зразках 5–8.

У порівнянні з термообробкою у вакуумі при нагріві в аргоні відбувається формування лише двох силіцидів: Fe_2Si та Fe_5Si_3 (див. табл. 3.7 і 3.8). Зростання силіцидних фаз також спостерігається із збільшенням масового вмісту оксиду заліза до 7 зразка включно. Проте, найбільший вміст багатих залізом силіцидів виявлено у зразку 6 і становить 62,8 мас.%, що свідчить про зменшення масової частки силіцидів заліза у досліджуваних зразках у порівнянні з даними, отриманими у вакуумі.

Як видно з таблиці 3.8, зразки 8 та 9 мають схожу відмінність у фазовому складі від зразків 1–7 у порівнянні з термообробкою даної системи у вакуумі (див. табл. 3.7 і 3.8). На відміну від першого режиму при нагріві в аргоні у зразку 9 не виявлено фази оксиду заліза (окаліни), проте у зразку 8 спостерігається поява магнетиту (Fe_3O_4). Також зразок 8 характеризується появою незначної кількості цементиту (Fe_3C) орторомбічної модифікації, яка не виявлена при нагріванні даної системи у вакуумі. Поряд з утвореним фаялітом у зразку 9 виявлено фазу оксиду феросиліцію $(\text{FeSi}_2)\text{O}_4$. Варто зазначити, що 9 зразок в процесі нагрівання до 1400 °C розплавляється. Оксид кремнію, що утворюється внаслідок окиснення карбіду кремнію, реагує з оксидами заліза,

утворюючи евтектику, а потім новоутворення: фаяліт та оксид феросиліцію. Такі процеси та новоутворення відбуваються при використанні вогнетривів на основі карбіду кремнію при контакті з розплавом чавуну у металургійній промисловості.

3.3.3. Взаємодія порошкових сумішей системи SiC – СКЗР у середовищі аргону

При заміні оксиду заліза дисперсним порошком СКЗР (ТУ 14-9-385-92) суттєвих змін у формуванні фазового складу не відбувається (табл. 3.9). Також реалізується процес повного відновлення оксиду заліза (Fe_2O_3).

Звертає увагу значне збільшення вмісту SiO_2 у порівнянні зі зразками, отриманими з використанням порошку оксиду заліза (див. табл. 3.8 і 3.9). Підвищений вміст фази α -крістобаліту пояснюється складом СКЗР, який містить до 20 мас.% оксиду кремнію (ТУ 14-9-385-92). Як і при термообробці порошкових сумішей системи SiC – Fe_2O_3 в середовищі аргону (див. табл. 3.8), у зразках 1*–7* 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 (див. табл. 3.8 і 3.9). Найбільший вміст силіцидних фаз спостерігається у зразку 7* і становить 50,9 мас.%. Наявність оксидів із нижчою валентністю заліза (окаліни) свідчить про те, що процес відновлення заліза відбувається не в повній мірі, на відміну від системи SiC – Fe_2O_3 .

Суттєва відмінність полягає у появі фази високовуглецевого карбіду заліза (Fe_7C_3) орторомбічної модифікації. За даними [139], такі карбіди були зафіксовані в процесі створення штучних алмазів при високих тисках в системі Fe–Co–Cr–C.

Таблиця 3.9 – Фазовий склад порошкових продуктів системи SiC – СКЗР після термічної обробки в індукційній печі при 1400 °С в середовищі аргону впродовж 1 години

№ зразка	Вихідний склад суміші перед термообробкою, 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

Різниця у фазовому складі зразків 8* та 9* від 1*–7* така ж сама, як і в системі SiC – Fe₂O₃ (див. табл. 3.8 і 3.9). Проте, на відміну від системи SiC – Fe₂O₃, при нагріві в аргоні фаза магнетиту (Fe₃O₄) виявлена у зразку 9* та має в 2,5 рази більший масовий вміст. Також зразок 9* характеризується наявністю фаяліту та у 5 разів меншим масовим вмістом α-заліза.

3.3.4. Період кристалічної ґратки фази карбїду кремнію після взаємодії нанорозмірного карбїду кремнію з оксидом заліза

3.3.4.1. Період кристалічної ґратки фази карбїду кремнію після термічної обробки системи SiC – Fe₂O₃ у вакуумі.

Аналіз рентгенографічних даних (табл. 3.10) показав, що параметр ґратки вторинного карбїду кремнію відповідає поліморфній модифікації низькотемпературного β-SiC з гранецентрованою кубічною ґраткою ($a = 0,4359$ нм). В процесі взаємодії нанорозмірного карбїду кремнію (первинного) із залізоокисним пігментом (α-Fe₂O₃) відбувається поряд з відновленням оксиду заліза синтезування вторинного SiC.

При нагріванні у вакуумі оксид заліза (Fe₂O₃) дисоціює з утворенням нижчих оксидів та кисню, який у свою чергу окиснює первинний SiC. Окиснення карбїду кремнію може йти у напрямку утворення CO та SiO, а також з виділенням вільного вуглецю [2, 73]. Сполука SiO при температурах близько 1200 °C розкладається за реакцією [1]:



Таблиця 3.10 – Параметр ґратки вторинного карбїду кремнїю, синтезованого в системї SiC – Fe₂O₃ при 1200 °C у вакуумї

№ зразка	Вихідний склад сумїші перед термообробкою, мас.%	Параметр ґратки, a_{SiC} , нм
1	90 SiC – 10 Fe ₂ O ₃	0,4365
2	80 SiC – 20 Fe ₂ O ₃	0,4363
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	0,4369
4	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	0,4361
5	50 SiC – 50 Fe ₂ O ₃	0,4359
6	40 SiC – 60 Fe ₂ O ₃	0,4364
7	30 SiC – 70 Fe ₂ O ₃	–
8	20 SiC – 80 Fe ₂ O ₃	–
9	10 SiC – 90 Fe ₂ O ₃	–

В залежності від умов при цьому утворюється α -крїстобалїт, фаза якого зафіксована на рентгенограмах (див. табл. 3.7). Збільшення параметра ґратки вторинного SiC до стандартного значення кубїчного β -SiC відбувається за рахунок низького парціального тиску CO, що утворюється при відновленні оксиду залїза. Відомо, що твердофазна реакція формування вторинного карбїду кремнїю відбувається з виділенням енергїї, що призводить до зростання температури в реакційному об'ємі [140]. При таких умовах синтез нерівноважного карбїду кремнїю у вигляді твердого розчину вуглецю не відбувається, так як ймовїрність формування його структури в два етапи є мїнімальною [32].

3.3.4.2. Період кристалічної ґратки фази карбіду кремнію після термічної обробки системи SiC – Fe₂O₃ у середовищі аргону.

Аналіз рентгенографічних даних (табл. 3.11) показав, що синтезований вторинний карбід кремнію наслідуює структурний стан первинного, зокрема, параметр його ґратки має занижене значення, що свідчить про наявність розчиненого вуглецю в його структурі.

Таблиця 3.11 – Параметр ґратки вторинного карбіду кремнію, синтезованого в системі SiC – Fe₂O₃ в індукційній печі при 1400 °С у середовищі аргону

№ зразка	Вихідний склад суміші перед термообробкою, мас. %	Параметр ґратки, a_{SiC} , нм
1	90 SiC – 10 Fe ₂ O ₃	0,4348
2	80 SiC – 20 Fe ₂ O ₃	0,4348
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	0,4348
4	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	0,4350
5	50 SiC – 50 Fe ₂ O ₃	0,4350
6	40 SiC – 60 Fe ₂ O ₃	0,4344
7	30 SiC – 70 Fe ₂ O ₃	0,4344
8	20 SiC – 80 Fe ₂ O ₃	–
9	10 SiC – 90 Fe ₂ O ₃	–

В процесі взаємодії карбіду кремнію або твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію з оксидом заліза відбуваються хімічні реакції, що призводять до утворення Si, Fe, CO і SiO. При синтезі карбіду кремнію з пониженим значенням параметра ґратки ключову роль відіграє кисень в процесах гетерофазних транспортних реакцій між вуглецем і кремнієм. Контакт частинок кремнію і вуглецю в середовищі газоподібних SiO і CO сприяє розвитку

екзотермічних реакцій в мікрооб'ємах, що розділяються частинками оксиду заліза. Механізм синтезу твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію полягає в протіканні двох конкуруючих реакцій між SiO і CO і між SiO і C [32]. Спостерігається вплив масової частки первинного SiC на параметр ґратки, синтезованого вторинного карбиду кремнію. Це пов'язано з парціальними тисками CO та SiO , що впливають на формування твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію за даних температурних умов [32]. Однак слід зауважити, що параметр ґратки вторинного карбиду кремнію дещо відрізняється від значення параметра ґратки первинного SiC , що може свідчити про більш нерівноважні умови його синтезу за рахунок більш високого парціального тиску CO .

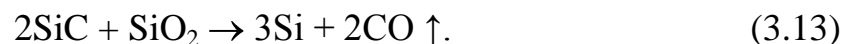
3.3.4.3. Період кристалічної ґратки фази карбиду кремнію після термічної обробки системи SiC – СКЗР у середовищі аргону.

Аналіз рентгенографічних даних (табл. 3.12) показав, що параметри ґраток синтезованого вторинного карбиду кремнію має досить низькі значення в порівнянні зі значеннями для стехіометричного карбиду. В отриманих порошкових продуктах виявлена закономірність впливу масового вмісту оксиду заліза у вихідній суміші на параметр кристалічної ґратки вторинного карбиду кремнію. Вона полягає в лінійній залежності параметра ґратки від масового вмісту оксиду заліза, а саме: монотонне зниження параметра ґратки до 0,4336 нм пропорційно зростанню масової частки оксиду заліза до 60 мас.%. Варто зазначити, що у складі СКЗР міститься до 20 мас.% оксиду кремнію, що може впливати на утворення вторинного карбиду кремнію з найбільш пониженим параметром ґратки.

Таблиця 3.12 – Параметр ґратки вторинного карбиду кремнію, синтезованого в системі SiC – СКЗР в індукційній печі при 1400 °С у середовищі аргону

№ зразка	Вихідний склад суміші перед термообробкою, мас. %	Параметр ґратки, a_{SiC} , нм
1*	90 SiC – 10 СКЗР	0,4358
2*	80 SiC – 20 СКЗР	0,4356
3*	70 SiC – 30 СКЗР	0,4356
4*	60 SiC – 40 СКЗР	0,4346
5*	50 SiC – 50 СКЗР	0,4347
6*	40 SiC – 60 СКЗР	0,4336
7*	30 SiC – 70 СКЗР	0,4351
8*	20 SiC – 80 СКЗР	–
9*	10 SiC – 90 СКЗР	–

Під час процесу відновлення на ранніх стадіях взаємодії присутній у складі СКЗР оксид кремнію може реагувати з SiC, утворюючи газоподібні компоненти за можливими реакціями (3.5) та [2]:

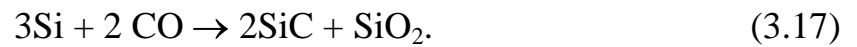
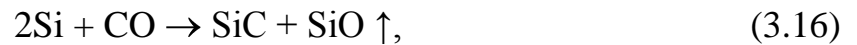


При надлишку SiO₂ може протікати подальша взаємодія SiO з карбідом кремнію [3]:



Кремній, у свою чергу, може вступати в реакцію з оксидом вуглецю, утворюючи як вторинний карбід, так і оксид кремнію, фази яких зафіксовані на

рентгенограмах (див. табл. 3.8 і 3.9):



Підвищення парціального тиску SiO призводить до синтезування вторинного карбіду кремнію з параметром ґратки нижчим за стандартне значення кубічного β -SiC. Така тенденція виявлена з 1* по 3* зразок включно, що містять 90–70 мас.% SiC. Подальше зростання масового вмісту СКЗР у вихідній суміші призводить до збільшення вмісту оксиду заліза, що забезпечує протікання реакцій аналогічних у системі SiC – Fe₂O₃ (див. підпункт 3.3.4.2). Значення параметра кристалічної ґратки синтезованого вторинного SiC відповідає структурі твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію. Його більш низьке значення в порівнянні з синтезованим SiC ($a = 0,4353$ нм) [28] спостерігається з 4* по 7* склад включно, що містять 60–30 мас.% SiC. Мінімальне значення параметра ґратки виявлено в системі 40 SiC – 60 СКЗР (мас.%), що на 0,6 % менше від стандартного значення кубічного β -SiC.

3.4. Характеристики синтезованого порошкового продукту взаємодії нанорозмірного карбіду кремнію з оксидом заліза

Розмелювання та гомогенізація продуктів взаємодії всіх складів системи SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР проводилось при вище зазначених режимах, описаних у розділі 2. Тривалість процесу в середньому складала 10 годин.

Однорідність розподілу частинок синтезованого продукту на стадії відпрацювання процесу контролювали дослідженням проб сумішей в оптичному мікроскопі. Це дало змогу визначити оптимальний час процесу, впродовж якого відбувається формування певної якості продукту, що

залишається незмінною при подальшому зростанні тривалості процесу диспергування.

Для встановлення закономірності впливу масового вмісту порошку нанорозмірного SiC у початковій суміші, ступеню диспергування та термічної обробки на дисперсність отриманих продуктів проводили вимірювання питомої поверхні за методом, описаним у розділі 2. Виходячи з розрахованої густини та значень питомої поверхні, за емпіричною формулою (див. розділ 2) визначали середній розмір частинок.

3.4.1. Величина питомої поверхні та середній розмір частинок, синтезованих у системі SiC – Fe₂O₃

Результати вимірювань, представлені в таблиці 3.13 свідчать про те, що дисперсність синтезованих продуктів залежить від масового вмісту порошку нанорозмірного SiC у початковій суміші.

Таблиця 3.13 – Величина питомої поверхні та середній розмір частинок порошкових продуктів, синтезованих у системі SiC – Fe₂O₃ при 1200 °C у вакуумі, після розмелювання в кульовому млині

№ зразка	Вихідний склад суміші перед термообробкою, мас.%	Теоретична густина, ρ_k , г/см ³	Питома поверхня порошку, $S_{\text{пит}}$, м ² /г	Середній розмір частинок, $D_{\text{ср}}$, нм
1	90 SiC – 10 Fe ₂ O ₃	3,29	18,24	100
2	80 SiC – 20 Fe ₂ O ₃	3,46	17,34	100
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	3,72	13,44	120
4	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	4,04	9,90	150
5	50 SiC – 50 Fe ₂ O ₃	4,23	7,88	180
6	40 SiC – 60 Fe ₂ O ₃	5,19	5,78	200
7	30 SiC – 70 Fe ₂ O ₃	4,69	3,53	360
8	20 SiC – 80 Fe ₂ O ₃	3,31	2,45	740
9	10 SiC – 90 Fe ₂ O ₃	4,90	0,81	1510

З таблиці 3.13 видно, що збільшення масового вмісту SiC у початковій суміші призводить до зменшення середнього розміру частинок отриманих продуктів. Це пов'язано з нанорозмірним станом частинок SiC, що спричиняють утворення пористих агломератів у процесі відновлення оксиду заліза. Значний вміст фаз оксиду і оксинітриду кремнію, які присутні в складі певних синтезованих продуктів може значно знижувати їх дисперсність (див. табл. 3.7). При таких умовах диспергування, однак не в всіх зразках вдається отримати порошковий продукт з частинками нанометричного розміру (див. табл. 3.13). Згідно даних рентгенофазового аналізу (див. табл. 3.7), для цих зразків відбувається повне відновлення оксиду заліза (α -Fe₂O₃) з утворенням металоподібних гранул, що спостерігаються в оптичному мікроскопі. Слід зазначити, що металоподібні гранули з розмірами 1–2 мм у складі продукту є досить крихкими і легко подрібнюються до високодисперсного стану без застосування високоенергетичних методів диспергування, до яких належать

атритори та планетарні млини. Водночас низька питома поверхня у цих зразках пояснюється відсутністю вторинного високодисперсного карбїду кремнію в отриманих порошкових продуктах.

Розмелювання в кульовому млині продуктів синтезованих в системі SiC – Fe₂O₃ в середовищі аргону до значних змін у формуванні дисперсного стану не призводить (табл. 3.14). В середовищі аргону середній розмір частинок порошкових продуктів такий же, як і в вакуумі (див. табл. 3.13 і 3.14).

Таблиця 3.14 – Величина питомої поверхні та середній розмір частинок порошкових продуктів, синтезованих у системі SiC – Fe₂O₃ при 1400 °С у середовищі аргону, після розмелювання в кульовому млині

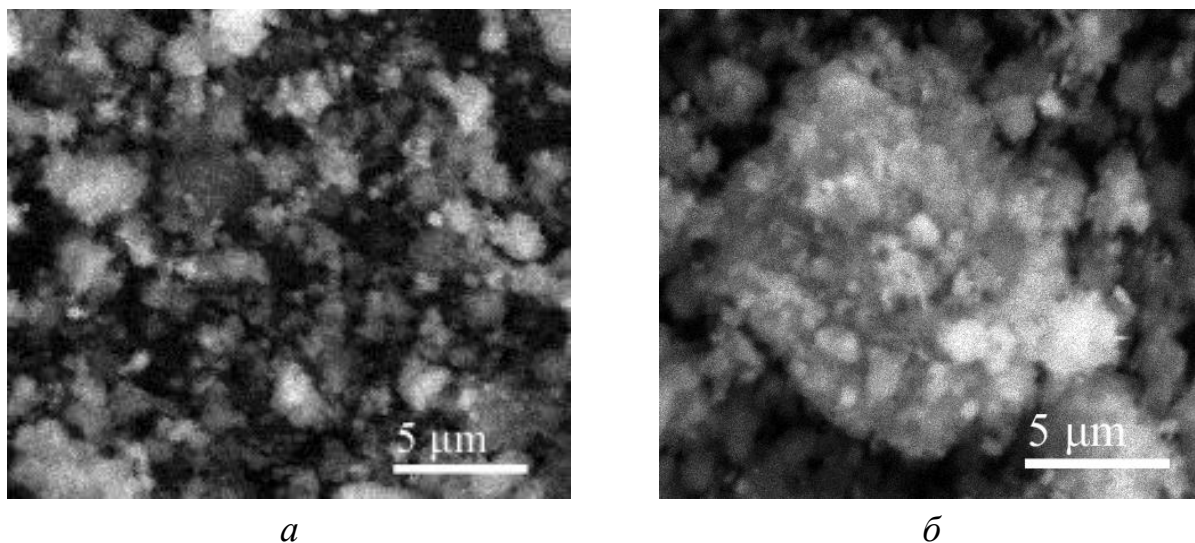
№ зразка	Вихідний склад суміші перед термообробкою, мас. %	Теоретична густина, ρ_k , г/см ³	Питома поверхня порошку, $S_{\text{пит}}$, м ² /г	Середній розмір частинок, $D_{\text{ср}}$, нм
1	90 SiC – 10 Fe ₂ O ₃	3,42	17,54	100
2	80 SiC – 20 Fe ₂ O ₃	3,58	16,76	100
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	3,74	12,34	130
4	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	4,07	11,15	130
5	50 SiC – 50 Fe ₂ O ₃	4,06	8,21	180
6	40 SiC – 60 Fe ₂ O ₃	4,19	7,96	180
7	30 SiC – 70 Fe ₂ O ₃	3,92	3,48	440
8	20 SiC – 80 Fe ₂ O ₃	3,15	1,92	990
9	10 SiC – 90 Fe ₂ O ₃	4,71	1,01	1260

Тривала обробка (10 годин) синтезованого продукту в кульовому млині призводить до формування досить дисперсного та однорідного за розмірами порошкового продукту. Виміряні значення питомої поверхні диспергованих продуктів показали, що тривалою обробкою в низькоенергетичному кульовому млині можна досягти середнього розміру частинок у 100 нм. Проте, залишається закономірним зменшення середнього розміру частинок

диспергованих порошкових продуктів зі збільшенням масового вмісту як первинного SiC у початковій суміші, так і вторинного SiC у синтезованих продуктах (див. табл. 3.8 і 3.14).

Як видно з таблиці 3.14, зразки 8 і 9 за значеннями питомої поверхні не відрізняються від зразків, отриманих після термообробки у вакуумі. Згідно даних рентгенофазового аналізу (див. табл. 3.8), для цих зразків також відбувається повне відновлення оксиду заліза з утворенням металоподібних гранул, що спостерігаються в оптичному мікроскопі.

Високі значення питомої поверхні порошкових продуктів можуть підтверджуватися їх структурним станом (рис. 3.7 *a*). Зображення частинок синтезованого продукту досліджували на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) Superprobe-733.



a – порошок; *б* – агломерат

Рисунок 3.7 – Фрагмент мікроструктури (РЕМ) частинок високодисперсного порошкового продукту ($42,7\text{SiC}27,7\text{Fe}_2\text{Si}13,9\text{Fe}_5\text{Si}_3$ $6,4\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованого в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%)

З рисунку видно, що синтезований порошковий продукт має агломеровану високодисперсну структуру. Максимальний розмір агломератів не перевищує 10–15 мкм (див. рис. 3.7 б). Зображення частинок продукту при високих збільшеннях свідчать про композиційний склад агломератів, структура яких має вигляд дисперсних утворень. Агломерати мають у своїй структурі високодисперсні утворення, що належать фазам, вторинного карбіду кремнію та силіцидів заліза.

Однорідність розмірів частинок, що досягається тривалою обробкою в низькоенергетичному кульовому млині призводить до високої однорідності фаз, сформованих в результаті взаємодії в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас. %). Вимірювання питомої поверхні порошкового продукту показали, що отримане значення 11,15 м²/г може корелювати з даними електронної мікроскопії.

3.4.2. Величина питомої поверхні та середній розмір частинок, синтезованих у системі SiC – СКЗР

При заміні оксиду заліза диспергованим порошком СКЗР суттєвих змін у формуванні дисперсного стану після подрібнення не відбувається (табл. 3.15). Також спостерігається зниження питомої поверхні в порошкових продуктах зі зменшенням вмісту як первинного SiC у початковій суміші, так і вторинного SiC у синтезованих продуктах (див. табл. 3.9 і 3.15). Значення питомої поверхні в зразках 8* і 9* такі ж, як і при використанні оксиду заліза (див. табл. 3.13–3.15). Більш низьке значення середнього розміру частинок для зразка 9* з вмістом 10 мас.% SiC відносно зразка 9, синтезованого у системі SiC – Fe₂O₃ у середовищі аргону зумовлене меншим вмістом фази α-Fe (див. табл. 3.14). Для зразка 9* вміст фази заліза складає 3,3 мас.%, а для зразка 9 – 16,2 мас.%. Це може бути причиною переваги значення питомої поверхні.

Таблиця 3.15 – Величина питомої поверхні та середній розмір частинок порошкових продуктів, синтезованих у системі SiC – СКЗР при різних температурних режимах та у різних середовищах, після розмелювання в кульовому млині

№ зразка	Вихідний склад суміші перед термообробкою, мас. %	Середовище (температура, °C)			
		вакуум (1200)	аргон (1400)		
		$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{Г}$	$\rho_{\text{к}}, \text{Г}/\text{см}^3$	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{Г}$	$D_{\text{ср}}, \text{нм}$
1*	90 SiC – 10 СКЗР	20,01	3,33	18,01	100
2*	80 SiC – 20 СКЗР	15,74	3,49	17,67	100
3*	70 SiC – 30 СКЗР	12,66	3,66	10,68	150
4*	60 SiC – 40 СКЗР	11,02	3,59	11,14	150
5*	50 SiC – 50 СКЗР	7,71	3,72	8,49	190
6*	40 SiC – 60 СКЗР	5,61	3,86	7,40	210
7*	30 SiC – 70 СКЗР	3,23	4,11	3,40	430
8*	20 SiC – 80 СКЗР	2,86	2,79	2,47	870
9*	10 SiC – 90 СКЗР	0,83	4,67	1,29	1000

Експериментально було встановлено, що для використовуваного обладнання перевищення часу диспергування понад 10 годин не є доцільним, так як зростання дисперсності вже не відбувається. Тобто, процес подрібнення до середнього значення розміру частинок 100 нм у даних технологічних умовах реалізується за 10 годин і подальшого зменшення розміру частинок не спостерігається. Це пов'язано з агломерацією частинок через їх розвинену поверхню та нанорозмірність порошку вторинного карбиду кремнію, що підтверджується даними електронної мікроскопії (див. рис. 3.7).

3.5. Висновки до третього розділу

Результати, викладені у цьому розділі, опубліковані в [141–145].

1. Розмелювання на кульовому млині типу «рольганг» спечених залізних котунів з використанням дистильованої води дозволяє отримати нанодисперсний порошок з мінімальним розміром частинок 100 нм. Гомогенізація сумішей системи SiC – СКЗР призводить до подальшого зменшення середнього розміру частинок до 70 нм.

2. В процесі нагрівання порошкових сумішей системи SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР відбувається зміна маси зразків за рахунок протікання хімічних реакцій, що призводять до формування багатофазового стану. Основними продуктами взаємодії є фази вторинного карбїду кремнію, силїцидів заліза, оксиду та оксинїтриду кремнію.

3. Взаємодія нанодисперсного SiC та залізоокисного пігменту (α -Fe₂O₃) в середовищі аргону при нагріванні до 1400 °C супроводжується утворенням цементиту (Fe₃C), а при заміні оксиду заліза дисперсним порошком СКЗР (котуни) формуванням високовуглецевого карбїду заліза (Fe₇C₃).

4. Процес взаємодії SiC та α -Fe₂O₃ в вакуумі відбувається синтезуванням вторинного SiC з параметром ґратки, що відповідає стандартному значенню кубічного β -SiC. Така ж взаємодія в середовищі аргону супроводжується синтезом вторинного SiC зі зниженим параметром ґратки. Заміна α -Fe₂O₃ на СКЗР не призводить до зміни встановленої закономірності зміни параметра ґратки SiC. Показано, що мінімальне значення параметра ґратки спостерігається в системі з високим вмістом СКЗР.

5. Подрібнення синтезованих продуктів дозволяє отримати дисперсний порошок з мінімальним розміром частинок 100 нм. Дисперсність синтезованих продуктів залежить від масового вмісту як первинного нанорозмірного SiC у початковій суміші, так і вторинного SiC у синтезованих продуктах.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОМПОЗИТИВ З КЕРАМІЧНОЮ МАТРИЦЕЮ НА
ОСНОВІ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ ЗА УЧАСТЮ СИНТЕЗОВАНОГО
ПОРОШКОВОГО ПРОДУКТУ ВЗАЄМОДІЇ НАНОРОЗМІРНОГО КАРБІДУ
КРЕМНІЮ З ОКСИДОМ ЗАЛІЗА

4.1. Особливості формування структури композиційної кераміки на основі оксиду алюмінію за участю порошкового продукту, синтезованого в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР

Дисперсний порошок Al₂O₃ (питома поверхня за даними методу низькотемпературної адсорбції азоту $S_{\text{пит}} = 6,72 \text{ м}^2/\text{г}$) та високодисперсний порошковий продукт, синтезований в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР, використовували, як вихідні компоненти, для формування композиційної кераміки (табл. 4.1 і 4.2).

Таблиця 4.1 – Фазовий склад синтезованих порошкових продуктів у системі SiC – Fe₂O₃ в індукційній печі при 1400 °С в середовищі аргону впродовж 1 години

№ складу лігатури	Вихідний склад сумішей перед термообробкою, мас.%	Вміст фаз, мас.%
1	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	42,7SiC27,7Fe ₂ Si13,9Fe ₅ Si ₃ 6,4β-Si ₃ N ₄ 9,3Si ₂ N ₂ O
2	30 SiC – 70 Fe ₂ O ₃	4,3SiC56,8Fe ₂ Si3,9Fe ₅ Si ₃ 35,0SiO ₂

В роботі використовували два типи синтезованих порошкових продуктів (надалі лігатур): перший з найбільшим масовим вмістом карбїду кремнію; другий з найбільшим масовим вмістом силїцидів залїза. В обох цих порошкових продуктах знаходиться найменший масовий вміст оксидних

компонентів для мінімізації їх впливу на процес спікання кераміки. Використання даних лігатур може сприяти утворенню твердих розчинів та евтектик, що призведе до інтенсифікації процесу спікання алюмооксидної кераміки.

Таблиця 4.2 – Фазовий склад синтезованих порошкових продуктів у системі SiC – СКЗР в індукційній печі при 1400 °С в середовищі аргону впродовж 1 години

№ складу лігатури	Вихідний склад сумішей перед термообробкою, мас.%	Вміст фаз, мас.%
1*	80 SiC – 20 СКЗР	70,8SiC11,3Fe ₂ Si8,6Fe ₅ Si ₃ 9,3SiO ₂
2*	30 SiC – 70 СКЗР	6,7SiC28,6Fe ₃ Si22,3Fe ₅ Si ₃ 11,4Fe ₇ C ₃ 31,0SiO ₂

В системі SiC – Fe₂O₃ таким критеріям відповідають синтезовані продукти (лігатури) № 1 та № 2, а в системі SiC – СКЗР – склад лігатури № 1* та № 2*. Склад СКЗР, за даними (ТУ 14-9-385-92), містить до 20 мас.% оксиду кремнію. Тому уникнути його вмісту в синтезованих порошкових продуктах не вдається (див. табл. 4.2).

До порошку оксиду алюмінію додавали 5, 10 та 15 мас. % синтезованого високодисперсного порошкового продукту. Приготування вихідної суміші порошку оксиду алюмінію та синтезованого високодисперсного порошкового продукту здійснювали аналогічно вище описаному методу змішування реакційних сумішей систем SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР (див. розділ 2). Тривалість процесу становила 30 хв. Отримані суміші брикетували у сталевій прес-формі при навантаженні 350 МПа. Технологічною зв'язкою був розчин карбоксиметил целюлози (КМЦ) у воді. Видалення вологи зі сформованих заготовок проводили у сушильній шафі при 250 °С впродовж 2 годин.

Спікання сформованих брикетів проводили в індукційній печі при 1900 °С впродовж 30 хв в середовищі аргону, так як експериментально було

встановлено при такому режимі максимальне ущільнення кераміки. Наступною технологічною операцією було проведення гарячої деформації спечених зразків на установці гарячого пресування СПД-120 при 1950 °С та питомому тиску 5 МПа без захисного середовища.

4.1.1. Рентгенофазовий аналіз створеної композиційної кераміки

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що вільне спікання оксиду алюмінію з додаванням лігатур, синтезованих в системі SiC – Fe₂O₃, призводить до формування багатокомпонентного фазового складу (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Фазовий склад кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 1, синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%)

Вміст лігатури, мас.%	Вміст фаз, мас. %						
	α -Al ₂ O ₃	σ -Al ₂ O ₃	6H-SiC	FeO	FeSi	SiO ₂	Fe ₄ N
5	84,8	5,9	5,4	3,9	–	–	–
15	80,2	7,4	5,6	2,3	2,7	1,3	0,5

В об'ємі кераміки переважає фаза α -Al₂O₃ гексагональної модифікації. Відхилення параметра ґратки оксиду алюмінію від його стандартного значення на 0,8 % свідчить про реалізацію умов формування твердого розчину. Однак форма дифракційних піків оксиду алюмінію не є спотвореною, що може свідчити про не досить високий рівень внутрішніх напруг. Варто зазначити, що збільшення значення параметра ґратки оксиду алюмінію відбувається при зростанні вмісту лігатури до 15 мас.%. Крім того, в складі досліджуваної кераміки вдалось зафіксувати наявність фаз σ -Al₂O₃, тобто AlON – кубічного твердого розчину азоту в оксиді алюмінію (AlN)_x·(Al₂O₃)_{1-x}, де $0,30 \leq x \leq 0,37$

[146, 147], карбїду кремнїю, силїциду, оксиду та нїтриду залїза, а також стїшовїту.

Вїдомо [148], що у присутностї Al_2O_3 фазовий перехїд β -SiC в α -SiC починається при 1600 °C, що пїдтверджується даними рентгенографїчного аналізу, було встановлено фазу карбїду кремнїю гексагональної модифїкацїї α -SiC з полїтипною формою 6H. Порошкова лїгатура № 1, синтезована в системї 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%) має у своєму складї незначну кїлькїсть нїтриду та оксинїтриду кремнїю, загальний вміст яких становить 15,7 мас.% (див. табл. 4.1). Це може сприяти утворенню фаз оксиду та нїтриду залїза у спеченїй керамїцї (див. табл. 4.3).

У складї керамїки виявлено дуже щїльну модифїкацїю SiO₂ (стїшовїт), яка, зазвичай, утворюється в процесї нагрївання кварцу до 1400 °C пїд високим тиском до 10 ГПа [149]. Вїдомо, що стїшовїт характеризується вищими значеннями твердостї та густини у порївняннї з властивостями ущїльненої модифїкацїї SiO₂ (коеситу) і (кварцу).

Варто зазначити, що поява таких фаз, як силїцид, нїтрид залїза та стїшовїт зафїксовано лише у складї керамїки з вмістом 15 мас. % лїгатури, при зменшеннї вмісту лїгатури цї фази не виявлено.

При використаннї лїгатури, синтезованої в системї SiC – СКЗР, наявнїсть фази AlON у спеченїй керамїцї не спостерїгається (табл. 4.4). Це може бути пов'язано з вїдсутнїстю фаз нїтриду та оксинїтриду кремнїю у складї порошкової лїгатури № 1*, синтезованої в системї 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%). Однак, виявлено присутнїсть фази нїтриду залїза. Присутнїсть азоту в лїгатурї № 1*, можливо, може бути пов'язано з наявнїстю аморфної складової фази Si₂N₂O, яка рентгенографїчно не була виявленою.

Таблиця 4.4 – Фазовий склад кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 1*, синтезованої в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%)

Вміст лігатури, мас. %	Вміст фаз, мас. %			
	α -Al ₂ O ₃	β -SiC	FeO	Fe ₄ N
15	90,2	5,7	3,1	1,0

Даний склад кераміки характеризується наявністю фази карбіду кремнію кубічної модифікації (β -SiC) (див. табл. 4.4). Це свідчить, що при даних умовах не відбуваються структурні перетворення карбіду кремнію кубічної модифікації в гексагональну ($6H$ -SiC).

Склади синтезованих високодисперсних порошкових продуктів, що використовувались як лігатура при спіканні порошку оксиду алюмінію є досить складними, тому при нагріванні відбувається взаємодія між частинками лігатури і оксидом алюмінію, що фіксувалось втратою маси та формуванням нових фаз. Відомо, що метали можуть утворювати з оксидом алюмінію сполуки, такі як залізистий, титановий та хромистий корунд, відомі як мінерали сапфір, рубін та ін. В результаті високотемпературної взаємодії силіциди заліза частково розчиняються в оксиді алюмінію. Кремній при цьому може виходити через газову фазу у вигляді SiO, що фіксувалось втратою маси. Можна припустити, що при підвищенні температури до 1900 °C відбуваються фазові перетворення і хімічні взаємодії, в результаті яких утворюються сполуки, які дисоціюють в процесі спікання. Тому в складі спеченої кераміки переважає фаза оксиду алюмінію і незначна кількість утворених сполук.

4.2. Властивості композиційної кераміки на основі Al_2O_3 з участю порошкового продукту, синтезованого в системах $SiC - Fe_2O_3$ та $SiC - CKЗР$

4.2.1. Параметри композиційної кераміки з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі $SiC - Fe_2O_3$

Параметри вільноспеченої кераміки в залежності від кількості одного типу лігатури, представлені в таблиці 4.5. Середні значення і їх дисперсія, розраховані при довірчій ймовірності 0,95. Середня статична похибка вимірювань густини становила $\pm 0,04$ г/см³.

Таблиця 4.5 – Параметри кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 1, синтезованої в системі 60 $SiC - 40 Fe_2O_3$ (мас.%), після вільного спікання при 1900 °С впродовж 30 хв в середовищі аргону

Вміст лігатури, мас.%	Густина, ρ , г/см ³	Втрата маси, Δm , %	Об'ємна усадка, V_v , %
0	3,67	$1,7 \pm 0,2$	$33,6 \pm 1,3$
5	3,91	$3,2 \pm 0,5$	$29,9 \pm 1,3$
10	4,04	$3,9 \pm 0,7$	$31,5 \pm 1,7$
15	4,01	$4,6 \pm 0,6$	$32,1 \pm 1,5$

Примітка. 0 – спечений зразок порошку оксиду алюмінію без лігатури

При спіканні попередньо брикетованих сумішей з порошку оксиду алюмінію та синтезованого високодисперсного порошкового продукту в індукційній печі в середовищі аргону фіксується втрата маси зразків. Втрата маси брикетів прямо пропорційна відсотковому вмісту у них лігатури (див. табл. 4.5).

Спікання зразків супроводжується їх усадкою. Збільшення відсоткового вмісту лігатури сприяє зростанню об'ємної усадки та густини кераміки.

Незначне зниження густини спостерігається в складі кераміки з 15 мас. % вмістом лігатури (див. табл. 4.5), що може бути пов'язано зі збільшенням масової частки всіх компонентів у лігатурі.

При використанні лігатури № 2, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), спостерігається більша втрата маси кераміки у порівнянні з лігатурою № 1, синтезованою в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%) (табл. 4.6). Це може бути пов'язано з взаємодією SiC з SiO₂ у складі лігатури (див. табл. 4.1), так як при 1750 °C вже відбувається інтенсивна реакція з утворенням газоподібних CO та SiO.

Таблиця 4.6 – Параметри кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 2, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), після вільного спікання при 1900 °C впродовж 30 хв в середовищі аргону

Вміст лігатури, мас.%	Густина, ρ , г/см ³	Втрата маси, Δm , %	Об'ємна усадка, V_v , %
0	3,67	1,7 ± 0,2	33,6 ± 1,3
5	4,03	3,8 ± 0,5	32,9 ± 1,7
10	4,08	4,6 ± 0,8	35,5 ± 1,9
15	3,86	5,8 ± 0,8	33,0 ± 1,6

Примітка. 0 – спечений зразок порошку оксиду алюмінію без лігатури.

Спікання кераміки, утвореної з додаванням порошкової лігатури № 2, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), відбувається аналогічним чином як при використанні лігатури № 1. Збільшення відсоткового вмісту лігатури до 10 мас. % включно сприяє зростанню об'ємної усадки та густини. Також зниження цих параметрів спостерігається при введенні 15 мас. % лігатури (див. табл. 4.6), що пов'язано зі збільшенням масової частки оксидних компонентів у лігатурі. Втрата маси зразків пов'язана з взаємодією компонентів і появою газоподібних SiO та CO. Про це свідчить значна втрата маси кераміки,

утвореної з додаванням 15 мас. % порошкової лігатури № 2. Найбільша об'ємна усадка зафіксована у складі кераміки з вмістом 10 мас. % лігатури і становить 35,5 % та відповідає максимальній густині – 4,08 г/см³.

Спикання порошку Al₂O₃ без додавання лігатури у вище зазначених умовах не призводить до формування високощільного стану. Відомо, що при нагріванні Al₂O₃ в середовищі СО відбувається зміна стехіометрії на поверхні оксиду алюмінію, що призводить до виділення газоподібних AlO, Al₂O та ін. Це призводить до зменшення маси зразка (див. табл. 4.5 і 4.6).

4.2.1.1. Властивості композиційної кераміки з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, після вільного спикання.

Твердість отриманої кераміки визначали методом індентування, використовуючи індентор Віккерса (HV 1 – при навантаженні 9,8 Н). Критичний коефіцієнт в'язкості руйнування (K_{Ic}) визначали за методом індентування (див. розділ 2). Середні значення і їх дисперсія розраховані при довірчій ймовірності 0,95. Середня статична похибка вимірювань для твердості методом Віккерса ($\pm 1,5$ ГПа), а для тріщиностійкості становила $\pm 0,7$ МПа·м^{1/2}.

Властивості вільноспеченої кераміки в залежності від кількості одного типу лігатури, представлені в таблиці 4.7. Показано, що величина твердості та тріщиностійкості залежить від фазового складу та відсоткового вмісту лігатури. Зростання масової частки SiC у складі лігатури призводить до зростання як твердості, так і тріщиностійкості.

Таблиця 4.7 – Властивості кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 1, синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (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
0**	3,88	14,0	2,2

Примітки:

1. 0* – броньова кераміка на основі Al₂O₃ після спікання та ізостатичного пресування фірми «Marconi Sistemi S.r.l.», (Італія).

2. 0** – броньова кераміка на основі Al₂O₃ після спікання фірми «Marconi Sistemi S.r.l.», (Італія).

Значення твердості та тріщиностійкості кераміки корелюють з показниками густини (див. табл. 4.7). Максимальні їх значення досягаються при введенні 10 мас.% лігатури, і становлять 18,3 ГПа і 4,7 МПа·м^{1/2} відповідно. Максимальне значення густини також відповідає вмісту 10 мас. % лігатури.

Спікання оксиду алюмінію з додаванням високодисперсної порошкової лігатури призводить до підвищення значень твердості та тріщиностійкості у порівнянні з керамікою на основі Al₂O₃, отриманою в промислових умовах (див. табл. 4.7). Це може бути пов'язано зі зміцненням матриці високодисперсними частинками карбіду кремнію та формуванням твердого розчину.

Вільноспечена кераміка з додаванням порошкової лігатури № 2, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), володіє значеннями твердості та тріщиностійкості нижчими у порівнянні з керамікою, утвореною з

попередньою лігатурою, синтезованою в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%) (табл. 4.8). Це пов'язано з нижчим вмістом SiC та вищим вмістом силіцидних та оксидних фаз у складі лігатури. Вміст карбїду кремнію складає 42,7 мас. %, силіцидів – 41,6 мас.% та нітридо-оксидних фаз – 15,7 мас.%, а в складі лігатури, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%) – 4,3 мас.%, 60,7 мас.% та 35,0 мас.% відповідно.

Таблиця 4.8 – Властивості кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 2, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (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	4,03	17,0	4,1
10	4,08	17,2	4,3
15	3,86	14,4	3,2

Значення густини, твердості та тріщиностійкості кераміки також корелюють між собою, як і у випадку з керамікою, утвореною з попередньою лігатурою, синтезованою в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%) (див. табл. 4.8). Максимальні їх значення також досягаються при введенні 10 мас. % лігатури, і становлять 17,2 ГПа і 4,3 МПа·м^{1/2} та 4,08 г/см³ відповідно.

Показник статичної міцності зерен подрібненої вище спеченої кераміки на основі оксиду алюмінію визначали за допомогою приладу ДДА-33А за методом, описаним у розділі 2. Результати дослідження міцності зерен наведені в таблиці 4.9. Для порівняння також наведено дані по середньому значенню показника міцності зерен електрокорунду промислового виробництва.

Таблиця 4.9 – Показник міцності, довірчі інтервали та параметри розподілу зерен кераміки утвореної з додаванням лігатури № 1, синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%)

Вміст лігатури, мас. %	Показник міцності, P_{cp} , Н	Інтервал (\underline{P} ; \bar{P})	ΔP^+ ; ΔP^- , Н
10	3,93	(3,28; 4,35)	+ 0,43; – 0,65
15	3,89	(3,32; 4,25)	+ 0,37; – 0,57
Електрокорунд	3,52	(2,89; 3,93)	+ 0,42; – 0,63

Максимальне значення показника міцності зерен кераміки досягається при введенні 10 мас. % лігатури, і становить 3,93 Н, що корелює з властивостями даної кераміки (див. табл. 4.9). Показник міцності зерен утвореної кераміки вищий на 12 % в порівнянні з промисловим електрокорундом.

Вільноспечена кераміка з додаванням порошкової лігатури № 2, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), володіє значеннями міцності зерен нижчими у порівнянні з керамікою, утвореною з попередньою лігатурою, синтезованою в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%) (табл. 4.10). Максимальне її значення досягається при введенні 5 мас. % лігатури, і становить 3,06 Н.

Таблиця 4.10 – Показник міцності, довірчі інтервали та параметри розподілу зерен кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 2, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%)

Вміст лігатури, мас. %	Показник міцності, P_{cp} , Н	Інтервал (\underline{P} ; \bar{P})	ΔP^+ ; ΔP^- , Н
5	3,06	(2,61; 3,36)	+ 0,30; – 0,45
10	2,23	(1,89; 2,46)	+ 0,22; – 0,34
Електрокорунд	3,52	(2,89; 3,93)	+ 0,42; – 0,63

Використання лігатури № 2, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), не призводить до покращення показника міцності зерен.

4.2.1.2. Властивості композиційної кераміки з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, після вільного спікання та гарячої деформації.

Властивості вільноспеченої та гарячедеформованої кераміки, утвореної з додаванням порошкової лігатури № 1, синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%), в залежності від кількості одного типу лігатури, представлені в таблиці 4.11. Показано, що величина твердості вища майже на 2 ГПа, а показник тріщиностійкості змінюється не суттєво у порівнянні з вільноспеченою керамікою такого ж складу (див. табл. 4.7 і 4.11). Це може відбуватися за рахунок часткового деформаційного зміцнення, так як помітного зростання густини не відбувається.

Таблиця 4.11 – Властивості кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 1, синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%), після вільного спікання та гарячої деформації при 1950 °С та питомому тиску 5 МПа

Вміст лігатури, мас. %	Густина, ρ , г/см ³	HV 1, ГПа	K_{Ic} , Мпа·м ^{1/2}
5	3,94	17,5	3,9
10	4,04	20,4	5,1
15	4,05	18,8	4,5
0*	3,97	15,1	2,9
0**	3,88	14,0	2,2

Примітки:

1. 0* – броньова кераміка на основі Al₂O₃ після спікання та ізостатичного пресування фірми «Marconi Sistemi S.r.l.», (Італія).

2. 0** – броньова кераміка на основі Al₂O₃ після спікання фірми «Marconi Sistemi S.r.l.», (Італія).

Високі властивості даної кераміки можуть підтверджуватися її структурним станом. Зображення структури злому поверхні кераміки досліджували на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) Superprobe-733. З рисунку 4.1 видно, що кераміка з вмістом 5 мас. % лігатури має однорідну структуру з середнім розміром матричних зерен 3–5 мкм. Встановлено, що для неї спільним є транскристалічний характер злому зерен Al₂O₃. По границях зерен Al₂O₃, розподілені високодисперсні частинки з розміром значно менше 1 мікрона.

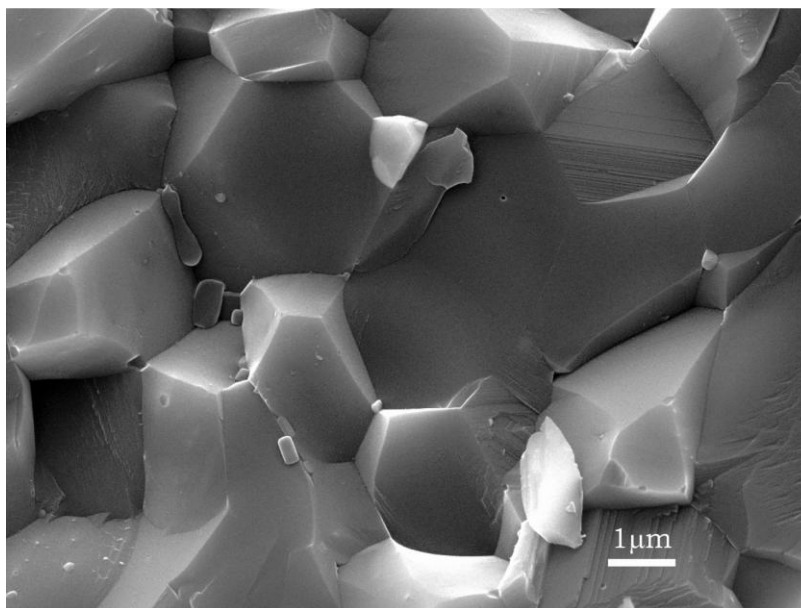


Рисунок 4.1 – Фрагмент мікроструктури злому (РЕМ) вільноспеченої та гарячедеформованої кераміки, утвореної з додаванням 5 мас.% лігатури № 1, синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%)

Подібною структурою характеризується кераміка, утворена з 15 мас. % вмістом лігатури (рис. 4.2). На зломі крупні зерна, які належать фазі оксиду алюмінію також характеризуються ступінчастим рельєфом. Високодисперсні частинки спостерігаються по границях зерен Al₂O₃. При спіканні кераміки з вмістом 15 мас. % лігатури відбувається більше зростання матричних зерен в процесі спікання у порівнянні з керамікою, яка містить 5 мас. % лігатури (див. рис. 4.1). Середній їх розмір становить до 10 мкм.

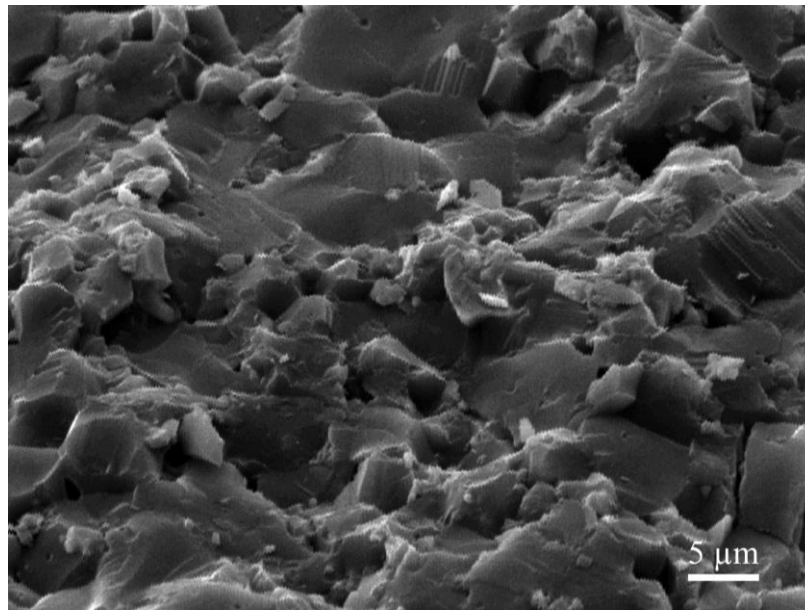


Рисунок 4.2 – Фрагмент мікроструктури (РЕМ злому поверхні) вільноспеченої та гарячедеформованої кераміки, утвореної з додаванням 15 мас. % лігатури № 1, синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%)

Відомо, що при спіканні порошку Al₂O₃ за участю активаторів спікання відбувається процес рекристалізації, який супроводжується зростанням зерен. У нашому випадку фіксується зростання зерен Al₂O₃ у кераміці з 5 мас. % вмістом лігатури до 5 мкм, з 15 мас. % – до 10 мкм. Слід зазначити, що середній розмір вихідних частинок оксиду алюмінію складав 0,2 мкм.

Аналіз отриманих результатів показав, що в процесі гарячого деформування вільноспеченої кераміки відбувається суттєве покращення характеристик. Тому доцільним було проведення досліджень отриманої кераміки як різального інструменту.

Зносостійкість отриманих зразків визначали при точінні без удару загартованої сталі марки ШХ15 HRC 62–64 на токарно-гвинторізному верстаті. Умови різання наступні: швидкість різання (V) – 50 і 100 м/хв, подача (S) – 0,05 мм/об та глибина різання (t) – 0,5 мм. Як критерій зносу різця при точінні використовували затуплення різця по задній поверхні точіння без ударного навантаження (h_3), мм за певний час різання (T), хв. Результати дослідження

наведені в таблиці 4.12. Для порівняння також наведені дані по зносостійкості пластин марок Силініт Р та ВОК-71 серійного виробництва.

Таблиця 4.12 – Порівняльні характеристики ріжучих властивостей промислового керамічного інструменту та композиційної кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 1, синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%)

Тип керамічного матеріалу	Час різання, T , хв (швидкість різання, V , м/хв)			
	5 (50)	10 (50)	15 (50)	10 (100)
	Зношування, h_3 , мм			
Силініт Р	–	–	0,25	0,40
ВОК-71	–	–	0,14	0,18
85% Al ₂ O ₃ – 15% лігатура	0,05	0,10	0,20	–

Результати дослідження поверхні різальних кромки пластин свідчать про те, що при вказаних умовах відбувається абразивне стирання з утворенням характерної фаски на задній поверхні. Кращі результати стійкості по задній грані різця h_3 показала вільноспечена та гарячедеформована кераміка, утворена з додаванням 15 мас.% лігатури № 1, синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%). Таку поведінку можна пояснити наявністю структури твердого розчину в α -Al₂O₃ та вмістом в кераміці таких фаз: кубічного твердого розчину азоту в оксиді алюмінію (AlON), карбіду кремнію, силіциду, оксиду та нітриду заліза, а також дуже щільної модифікації SiO₂ (стішовіту) (див. табл. 4.3). Збільшення швидкості точіння до 100 м/хв призводить до мікросколювання створеного матеріалу по вершині різця, що унеможливорює коректно проводити вимірювання його зношування.

З досліджень слідує, що стійкість створеної кераміки при швидкості 50 м/хв перевищує стійкість пластин марки Силініт Р на основі нітриду кремнію, але поступається стійкості інструменту марки ВОК-71 на основі оксиду алюмінію (див. табл. 4.12).

4.2.2. Параметри композиційної кераміки з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР

Спiкання попередньо брикетованих сумiшей з порошку оксиду алюмiнiю та синтезованого високодисперсного порошкового продукту в iндукцiйній печi в середовищi аргону вiдбувається аналогiчним чином, як i при використаннi лiгатури № 1, синтезованої в системi SiC – Fe₂O₃. Втрата маси брикетiв прямо пропорцiйна вiдсотковому вiмсту у них лiгатури (див. табл. 4.13).

Таблиця 4.13 – Параметри кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 1* (70,8SiC11,3Fe₂Si8,6Fe₅Si₃9,3SiO₂) (мас.%), синтезованої в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%), після вільного спікання при 1900 °С впродовж 30 хв в середовищі аргону

Вміст лігатури, мас.%	Густина, ρ , г/см ³	Втрата маси, Δm , %	Об'ємна усадка, V_v , %
0	3,67	1,7 ± 0,2	33,6 ± 1,3
5	3,98	2,9 ± 0,4	31,7 ± 1,8
10	3,97	3,3 ± 0,6	32,5 ± 1,4
15	3,96	6,7 ± 0,6	33,1 ± 1,3

Примітка. 0 – спечений зразок порошку оксиду алюмiнiю без лiгатури

Збiльшення вiдсоткового вiмсту лiгатури сприяє зростанню об'ємної усадки. Густина при цьому залишається незмiнною i знаходиться в межах похибки вимiрювання. Це може бути пов'язано зi складом використовуваної лiгатури.

Спiкання кераміки, утвореної з додаванням порошкової лiгатури № 2*, синтезованої в системi 30 SiC – 70 СКЗР (мас.%), вiдбувається аналогiчним чином як при використаннi лiгатури № 1* (табл. 4.14). При використаннi

лігатури № 2* спостерігається більша втрати маси кераміки у порівнянні з лігатурою № 1*, синтезованою в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%). Це може бути пов'язано з взаємодією SiC з SiO₂ у складі лігатури (див. табл. 4.2).

Таблиця 4.14 – Параметри кераміки, утвореної з додаванням порошкової лігатури № 2* (6,7SiC28,6Fe₃Si22,3Fe₅Si₃11,4Fe₇C₃31,0SiO₂) (мас.%), синтезованої в системі 30 SiC – 70 СКЗР (мас.%), після вільного спікання при 1900 °С впродовж 30 хв в середовищі аргону

Вміст лігатури, мас.%	Густина, ρ , г/см ³	Втрата маси, Δm , %	Об'ємна усадка, V_v , %
0	3,67	1,7 ± 0,2	33,6 ± 1,3
5	4,05	3,3 ± 0,3	33,6 ± 0,7
10	3,94	4,3 ± 0,3	32,4 ± 1,3
15	3,87	5,9 ± 0,8	27,1 ± 1,7

Примітка. 0 – спечений зразок порошку оксиду алюмінію без лігатури

Збільшення відсоткового вмісту лігатури сприяє зменшенню об'ємної усадки та густини. Втрата маси зразків пов'язана з взаємодією компонентів і появою газоподібних SiO та CO. Про це свідчить значна втрати маси кераміки, утвореної з додаванням 15 мас.% порошкової лігатури № 2*. Найбільша об'ємна усадка зафіксована у складі кераміки з вмістом 5 мас. % лігатури і становить 33,6 % та відповідає максимальній густині – 4,05 г/см³.

4.2.2.1. Властивості композиційної кераміки з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР, після вільного спікання.

Властивості вільноспеченої кераміки в залежності від кількості одного типу лігатури, представлені в таблиці 4.15. Показано, що величина твердості та тріщиностійкості залежить від фазового складу та відсоткового вмісту лігатури. Зростання масової частки SiC у складі лігатури призводить до зростання як твердості, так і тріщиностійкості.

Таблиця 4.15 – Властивості кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 1*, синтезованої в системі 80 SiC – 20 СКЗР (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	3,98	18,7	4,3
10	3,97	19,2	4,8
15	3,96	17,9	4,9
0*	3,97	15,1	2,9
0**	3,88	14,0	2,2

Примітки:

1. 0* – броньова кераміка на основі Al₂O₃ після спікання та ізостатичного пресування фірми «Marconi Sistemi S.r.l.», (Італія)

2. 0** – броньова кераміка на основі Al₂O₃ після спікання фірми «Marconi Sistemi S.r.l.», (Італія)

Значення твердості та тріщиностійкості кераміки не корелюють з показниками густини. Максимальні їх значення досягаються при введенні

10 мас.% лігатури, і становлять 19,2 ГПа і 4,8 МПа·м^{1/2} відповідно. Густина при цьому становить 3,97 г/см³.

Вільноспечена кераміка з додаванням порошкової лігатури № 1*, синтезованої в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%), володіє значеннями твердості та тріщиностійкості вищими у порівнянні з керамікою, утвореною з лігатурою № 1, синтезованою в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%) (див. табл. 4.7 і 4.15). Це пов'язано з вищим вмістом SiC та нижчим вмістом силіцидних та оксидних фаз в складі лігатури. Вміст карбіду кремнію складає 70,8 мас. %, силіцидів – 19,9 мас.% та оксидних фаз – 9,3 мас.%, а в складі лігатури, синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%) – 42,7 мас.%, 41,6 мас.% та 15,7 мас.% відповідно.

Спiкання оксиду алюмінію з додаванням високодисперсної порошкової лігатури призводить до підвищення значень твердості та тріщиностійкості у порівнянні з керамікою на основі Al₂O₃, отриманою в промислових умовах (див. табл. 4.15). Це може бути пов'язано зі зміцненням матриці високодисперсними частинками карбіду кремнію та формуванням твердого розчину.

Вільноспечена кераміка з додаванням порошкової лігатури № 2*, синтезованої в системі 30 SiC – 70 СКЗР (мас.%), володіє значеннями твердості та тріщиностійкості нижчими у порівнянні з керамікою, утвореною з попередньою лігатурою, синтезованою в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%) (табл. 4.16). Це пов'язано з нижчим вмістом SiC та вищим вмістом силіцидних та оксидних фаз в складі лігатури. Вміст карбіду кремнію складає 6,7 мас.%, силіцидів – 50,7 мас.% та оксидних фаз – 31,0 мас.%, а в складі лігатури, синтезованої в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%) – 70,8 мас.%, 19,9 мас.% та 9,3 мас. % відповідно.

Таблиця 4.16 – Властивості кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 2*, синтезованої в системі 30 SiC – 70 СКЗР (мас.%), після вільного спікання при 1900 °С впродовж 30 хв в середовищі аргону

Вміст лігатури, мас. %	Густина, ρ , г/см ³	HV 1, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
5	4,05	18,4	4,4
10	3,94	17,4	4,0
15	3,87	14,5	3,1

Значення твердості та тріщиностійкості кераміки корелюють з показниками густини. Максимальні їх значення досягаються при введенні 5 мас. % лігатури, і становлять 18,4 ГПа і 4,4 МПа·м^{1/2} відповідно (див. табл. 4.16). Максимальне значення густини також відповідає вмісту 5 мас. % лігатури. Це може бути пов'язано з вмістом у складі лігатури фази SiO₂. Так, зокрема, в роботі [150] показано, що введення 0,05 мас.% SiO₂ у кераміку на основі Al₂O₃ призводить до значного збільшення мікротвердості зі збереженням розміру зерна.

Результати дослідження міцності зерен вільноспеченої кераміки, утвореної з додаванням порошкової лігатури № 1*, наведені в таблиці 4.17. Показано, що міцність зерен залежить від відсоткового вмісту лігатури.

Таблиця 4.17 – Показник міцності, довірчі інтервали та параметри розподілу зерен кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 1*, синтезованої в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%)

Вміст лігатури, мас. %	Показник міцності, P_{cp} , Н	Інтервал (\underline{P} ; \bar{P})	ΔP^+ , ΔP^- , Н
5	4,49	(3,71; 5,01)	+ 0,53; – 0,78
10	3,97	(3,39; 4,34)	+ 0,38; – 0,58
15	4,12	(3,52; 4,51)	+ 0,39; – 0,60
Електрокорунд	3,52	(2,89; 3,93)	+ 0,42; – 0,63

Максимальне значення показника міцності зерен кераміки досягається при введенні 5 мас. % лігатури, і становить 4,49 Н, що не корелює з властивостями даної кераміки (див. табл. 4.15), так як максимальні значення твердості та тріщиностійкості досягаються при 10 мас. % вмісту лігатури. Показник міцності зерен утвореної кераміки вищий на 28 % в порівнянні з промисловим електрокорундом.

Міцність зерен кераміки, утвореної з додаванням лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР, вища у порівнянні з керамікою, утвореною з лігатурою, синтезованою в системі SiC – Fe₂O₃ (див. табл. 4.9 і 4.17).

4.2.2.2. Властивості композиційної кераміки з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР, після вільного спікання та гарячої деформації.

Властивості вільноспеченої та гарячедеформованої кераміки, утвореної з додаванням порошкової лігатури № 1*, синтезованої в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%), в залежності від кількості одного типу лігатури, представлені в таблиці 4.18. Показано, що значення твердості та тріщиностійкості мають незначне підвищення у порівнянні з вільноспеченою керамікою такого ж складу (див. табл. 4.15 і 4.18). Це може відбуватися за рахунок часткового деформаційного зміцнення, так як помітного зростання густини не відбувається.

Таблиця 4.18 – Властивості кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 1*, синтезованої в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%), після вільного спікання та гарячої деформації при 1950 °С та питомому тиску 5 МПа

Вміст лігатури, мас. %	Густина, ρ , г/см ³	HV 1, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
5	3,98	17,5	4,0
10	4,01	19,6	4,9
15	3,99	18,2	4,7

Значення твердості та тріщиностійкості кераміки корелюють з показниками густини, на відміну від вільноспеченої кераміки такого ж складу. Максимальні їх значення також досягаються при введенні 10 мас. % лігатури, і становлять 19,6 ГПа і 4,9 МПа·м^{1/2} відповідно. Максимальне значення густини також відповідає вмісту 10 мас. % лігатури і становить 4,01 г/см³.

Властивості даної кераміки, можуть, підтверджуватися її структурним станом (рис. 4.3).

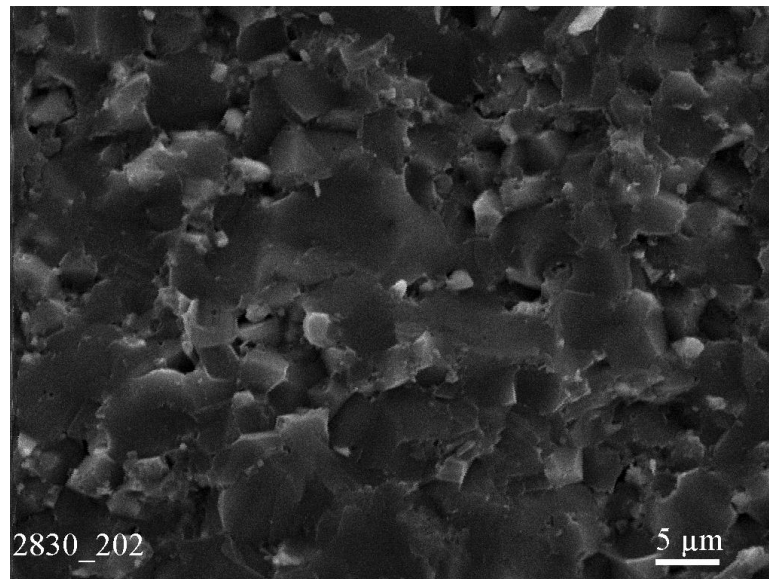


Рисунок 4.3 – Фрагмент мікроструктури злому (РЕМ) вільноспеченої та гарячедеформованої кераміки, утвореної з додаванням 15 мас. % лігатури № 1*, синтезованої в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%)

Ділянки злому кераміки мають структуру подібну кераміці, утвореній з лігатурою № 1, синтезованою в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%) (див. рис. 4.2 і 4.3). На зломі крупні зерна, які належать фазі оксиду алюмінію також характеризуються ступінчатим рельєфом. Високодисперсні зерна спостерігаються по границях зерен Al₂O₃. При спіканні кераміки відбувається менше зростання матричних зерен в процесі спікання у порівнянні з керамікою, яка містить 15 мас. % лігатури № 1, синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%) (див. рис. 4.2 і 4.3). Середній їх розмір становить 7 мкм.

Властивості вільноспеченої та гарячедеформованої кераміки, утвореної з додаванням порошкової лігатури № 2*, синтезованої в системі 30 SiC – 70 СКЗР (мас.%), в залежності від кількості одного типу лігатури, представлені в таблиці 4.19. Показано, що значення твердості вищі, а густина нижча у порівнянні з вільноспеченою керамікою такого ж складу (див. табл. 4.17 і 4.19). Помітного зростання тріщиностійкості не відбувається.

Таблиця 4.19 – Властивості кераміки, утвореної з додаванням лігатури № 2*, синтезованої в системі 30 SiC – 70 СКЗР (мас.%), після вільного спікання та гарячої деформації при 1950 °С та питомому тиску 5 МПа

Вміст лігатури, мас. %	Густина, ρ , г/см ³	HV 1, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
5	4,04	19,9	4,2
10	3,62	18,0	3,9
15	3,58	17,4	4,0

За отриманими експериментальними даними встановлено, що кераміка на основі оксиду алюмінію з вмістом лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР, за своїми властивостями не поступається кераміці, отриманій при введенні лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃. Зростання масової частки лігатури від 5 до 15 мас. % призводить до формування композиційного матеріалу, характеристики якого є результатом адитивного впливу кожної із складових.

Тому рівень твердості та тріщиностійкості кераміки при 10 мас. % вмісті лігатури є найбільшим, що зумовлено впливом дисперсних частинок на структуроутворення щільної кераміки при вільному спіканні та гарячій деформації.

4.3. Висновки до четвертого розділу

Представлені у цьому розділі результати, опубліковано в [151–154].

1. Рентгенівським фазовим аналізом встановлено, що у композитів з керамічною матрицею, сформованих на основі оксиду алюмінію та синтезованого високодисперсного порошкового продукту, домінуючою є фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Відхилення її параметра ґратки від стандартного значення свідчить про формування твердого розчину. В складі досліджуваної кераміки виявлено фази $\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$ кубічної модифікації, тобто твердого розчину азоту в оксиді алюмінію $(\text{AlN})_x \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, де $0,30 \leq x \leq 0,37$, карбиду кремнію та оксиду заліза. Зростання масової частки лігатури до 15 мас.% призводить до появи силіциду та нітриду заліза, а також стішовіту.

2. У процесі вільного спікання порошку оксиду алюмінію та синтезованого дисперсного порошкового продукту в системі $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в індукційній печі в середовищі аргону фіксується втрата маси зразків та об'ємна усадка. Втрата маси брикетів прямо пропорційна відсотковому вмісту у них лігатури.

3. Твердість кераміки, утвореної з додаванням порошкової лігатури, синтезованої в системі $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, підвищується зі збільшенням вмісту SiC та зменшенням силіцидних фаз в лігатурі. Найкращі показники твердості та тріщиностійкості досягались при введенні 10 мас.% лігатури, синтезованої в системі $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

4. Із отриманих експериментальних даних видно, що кращими характеристиками по міцності зерен володіє спечена кераміка з додаванням порошкової лігатури № 1 ($42,7\text{SiC}27,7\text{Fe}_2\text{Si}13,9\text{Fe}_5\text{Si}_36,4\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованої в системі $60\text{ SiC} - 40\text{ Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%), що на 12 % вище від міцності зерен промислового електрокорунду. Варіювання вмісту лігатури від 10 до 15 мас.% практично не змінює як твердості, так і середнього значення показника міцності зерен.

5. Твердість кераміки, утвореної з додаванням порошкової лігатури № 1 ($42,7\text{SiC}27,7\text{Fe}_2\text{Si}13,9\text{Fe}_5\text{Si}_36,4\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованої в системі $60\text{ SiC} - 40\text{ Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%), після проведення гарячої деформації зростає майже до 2 ГПа за рахунок часткового деформаційного зміцнення без помітного зростання густини, а показник тріщиностійкості змінюється не суттєво.

6. Електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено транскристалічний характер злому кераміки на основі Al_2O_3 , що характеризується ступінчастим рельєфом з середнім розміром зерен 3–5 мкм. Високодисперсні частинки з розміром менше 1 мікрона виявлені на границях зерен Al_2O_3 .

7. Встановлено, що кращі результати стійкості при точінні без удару загартованої сталі ШХ15 показала кераміка, утворена з додаванням 15 мас.% порошкової лігатури № 1 ($42,7\text{SiC}27,7\text{Fe}_2\text{Si}13,9\text{Fe}_5\text{Si}_36,4\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованої в системі $60\text{ SiC} - 40\text{ Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%). Стійкість створеної кераміки при швидкості 50 м/хв перевищує стійкість пластин марки Силініт Р на основі нітриду кремнію, але поступається стійкості інструменту марки ВОК-71 на основі оксиду алюмінію.

8. Заміна оксиду заліза на СКЗР при синтезуванні порошкових лігатур не призводить до суттєвих змін при спіканні кераміки на основі оксиду алюмінію. Використання лігатури № 1* ($70,8\text{SiC}11,3\text{Fe}_2\text{Si}8,6\text{Fe}_5\text{Si}_39,3\text{SiO}_2$) (мас.%), синтезованої в системі $80\text{ SiC} - 20\text{ СКЗР}$ (мас.%), призводить до отримання вищих характеристик у порівнянні з керамікою, утвореною додаванням порошкової лігатури № 1 ($42,7\text{SiC}27,7\text{Fe}_2\text{Si}13,9\text{Fe}_5\text{Si}_36,4\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)

(мас.%), синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%). Встановлено, що зростання кількості лігатури від 5 до 15 мас.% не призводить до суттєвих змін твердості та тріщиностійкості.

9. Зниження твердості кераміки, утвореної спіканням оксиду алюмінію з додаванням лігатури № 2* (6,7SiC28,6Fe₃Si22,3Fe₅Si₃11,4Fe₇C₃31,0SiO₂) (мас.%), синтезованої в системі 30 SiC – 70 СКЗР (мас.%), пояснюється масовою часткою силіцидних фаз, яка збільшується при зростанні відсотку введення лігатури.

10. Проведення гарячої деформації призводить до незначного підвищення твердості кераміки, утвореної з використанням порошкової лігатури № 1*, синтезованої в системі SiC – СКЗР, у порівнянні зі спеченою керамікою за рахунок часткового деформаційного зміцнення без помітного зростання густини.

11. Кращими характеристиками міцності зерен володіє спечена кераміка на основі оксиду алюмінію з додаванням синтезованої лігатури № 1* в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%), які на 28 % перевищують значення міцності зерен промислового електрокорунду. При цьому лігатура відповідала фазовому складу 70,8SiC11,3Fe₂Si8,6Fe₅Si₃9,3SiO₂ (мас.%) та не перевищувала 5 мас.%.

РОЗДІЛ 5

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОМПОЗИТІВ З МЕТАЛЕВОЮ МАТРИЦЕЮ НА
ОСНОВІ ПОРОШКОВОГО ЗАЛІЗА ЗА УЧАСТЮ СИНТЕЗОВАНОГО
ПОРОШКОВОГО ПРОДУКТУ ВЗАЄМОДІЇ НАНОРОЗМІРНОГО КАРБІДУ
КРЕМНІЮ З ОКСИДОМ ЗАЛІЗА

5.1. Особливості формування структури металевих композитів на основі заліза за участю порошкового продукту, синтезованого в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР

Порошкове залізо марки ПЖР4М3 (середній розмір частинок 45–160 мкм) та високодисперсний порошковий продукт, синтезований в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР використовували, як вихідні компоненти, для формування металевих композитів (табл. 5.1 і 5.2).

Таблиця 5.1 – Фазовий склад синтезованих порошкових продуктів у системі SiC – Fe₂O₃ в індукційній печі при 1400 °С у середовищі аргону впродовж 1 години

№ складу лігатури	Вихідний склад сумішей перед термообробкою, мас. %	Вміст фаз, мас. %
1	90 SiC – 10 Fe ₂ O ₃	64,6SiC5,8Fe ₂ Si2,6Fe ₅ Si ₃ 22,5β-Si ₃ N ₄ 4,5Si ₂ N ₂ O
2	80 SiC – 20 Fe ₂ O ₃	61,9SiC14,6Fe ₂ Si6,8Fe ₅ Si ₃ 9,4β-Si ₃ N ₄ 7,3Si ₂ N ₂ O
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	55,2SiC19,6Fe ₂ Si7,9Fe ₅ Si ₃ 8,1β-Si ₃ N ₄ 9,2Si ₂ N ₂ O
4	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	42,7SiC27,7Fe ₂ Si13,9Fe ₅ Si ₃ 6,4β-Si ₃ N ₄ 9,3Si ₂ N ₂ O
5	50 SiC – 50 Fe ₂ O ₃	33,9SiC33,0Fe ₂ Si18,4Fe ₅ Si ₃ 14,7SiO ₂
6	40 SiC – 60 Fe ₂ O ₃	14,0SiC37,2Fe ₂ Si25,6Fe ₅ Si ₃ 23,2SiO ₂
7	30 SiC – 70 Fe ₂ O ₃	4,3SiC56,8Fe ₂ Si3,9Fe ₅ Si ₃ 35,0SiO ₂
8	20 SiC – 80 Fe ₂ O ₃	22,7α-Fe6,7Fe ₃ C10,1Fe ₃ O ₄ 60,5SiO ₂
9	10 SiC – 90 Fe ₂ O ₃	16,2α-Fe58,4Fe ₂ SiO ₄ 25,4(FeSi ₂)O ₄

Таблиця 5.2 – Фазовий склад синтезованих порошкових продуктів у системі SiC – СКЗР в індукційній печі при 1400 °С у середовищі аргону впродовж 1 години

№ складу лігатури	Вихідний склад сумішей перед термообробкою, мас. %	Вміст фаз, мас. %
1*	90 SiC – 10 СКЗР	76,7SiC4,5Fe ₂ Si5,3Fe ₅ Si ₃ 4,0SiO ₂ 9,5Si ₂ N ₂ O
2*	80 SiC – 20 СКЗР	70,8SiC11,3Fe ₂ Si8,6Fe ₅ Si ₃ 9,3SiO ₂
3*	70 SiC – 30 СКЗР	56,3SiC13,9Fe ₂ Si12,7Fe ₅ Si ₃ 11,8SiO ₂ 5,3FeO
4*	60 SiC – 40 СКЗР	40,7SiC14,7Fe ₂ Si16,7Fe ₅ Si ₃ 22,2SiO ₂ 5,7FeO
5*	50 SiC – 50 СКЗР	28,2SiC14,8Fe ₂ Si24,9Fe ₅ Si ₃ 25,4SiO ₂ 6,7FeO
6*	40 SiC – 60 СКЗР	22,1SiC15,6Fe ₂ Si29,3Fe ₅ Si ₃ 26,3SiO ₂ 6,7FeO
7*	30 SiC – 70 СКЗР	6,7SiC28,6Fe ₃ Si22,3Fe ₅ Si ₃ 11,4Fe ₇ C ₃ 31,0SiO ₂

До порошку заліза додавали 1, 3, 5, та 7 мас. % синтезованого високодисперсного порошкового продукту (надалі лігатури). Також до кожної суміші додавали 2 мас. % CaF₂ для шлакоутворення. Приготування вихідної суміші порошку заліза та синтезованого високодисперсного порошкового продукту здійснювали аналогічно вище описаному методу змішування реакційних сумішей систем SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР (див. розділ 2). Тривалість процесу становила 30 хв.

Сплавлення отриманих сумішей проводили в індукційній печі при 1700 °С впродовж 40 хв в середовищі СО газу з повільним охолодженням разом з піччю. Наступною технологічною операцією було проведення високотемпературної механічної обробки (вільне кування) сплавлених металевих композитів з метою отримання зразків відповідної форми для подальшого дослідження. Гаряче кування проводили в газовій печі при 900 °С з використанням пневматичного молота. Загальна ступінь деформації не перевищувала 50 % (4 проходи зі ступеню деформації в середньому 12,5 %).

Загартування металевих композитів з 1, 3, 5 та 7 мас.% вмістом лігатури, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), проводили з варіюванням

температури в інтервалі 850–1050 °С з кроком у 100 °С та охолодженням у водяній ванні.

Холодну ущільнюючу прокатку металевих композитів з 3 мас. % вмістом лігатури проводили на прокатному стані до відносної деформації в середньому 58 % (в середньому 10 проходів).

Відпал металевих композитів з 3, 5 та 7 мас. % вмістом лігатури проводили в печі опору при 700 °С впродовж 2 год з подальшим охолодженням разом з піччю з метою зняття наклепу та усунення внутрішніх напруг.

5.1.1. Рентгенофазовий аналіз створених металевих композитів

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що сплавлення заліза з додаванням лігатур, синтезованих у системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР, призводить до формування однієї фази фериту α -Fe (рис. 5.1).

Значення параметра ґратки цієї фази ($a = 0,28710$ нм) на 0,3 % більше за параметр ґратки нормального фериту (0,28620 нм) [155], що свідчить про формування твердого розчину вуглецю та кремнію в залізі. Відомо, що карбідні та інтерметалеві сполуки дають на рентгенограмах помітні лінії лише тоді, коли вміст цих фаз в сталі великий [156]. В даному випадку на рентгенограмах карбідних фаз, а також фази мартенситу не було виявлено. Як відомо, навіть при швидкому нагріві зразків чистого Fe до 1400–1500 °С ще до його розплавлення в місці контакту з SiC утворюється рідка фаза в результаті дифузійного насичення металу кремнієм і вуглецем. Ця рідка фаза добре змочує поверхню SiC. При повному розплавленні металу відбувається інтенсивне розчинення карбїду кремнію [2].

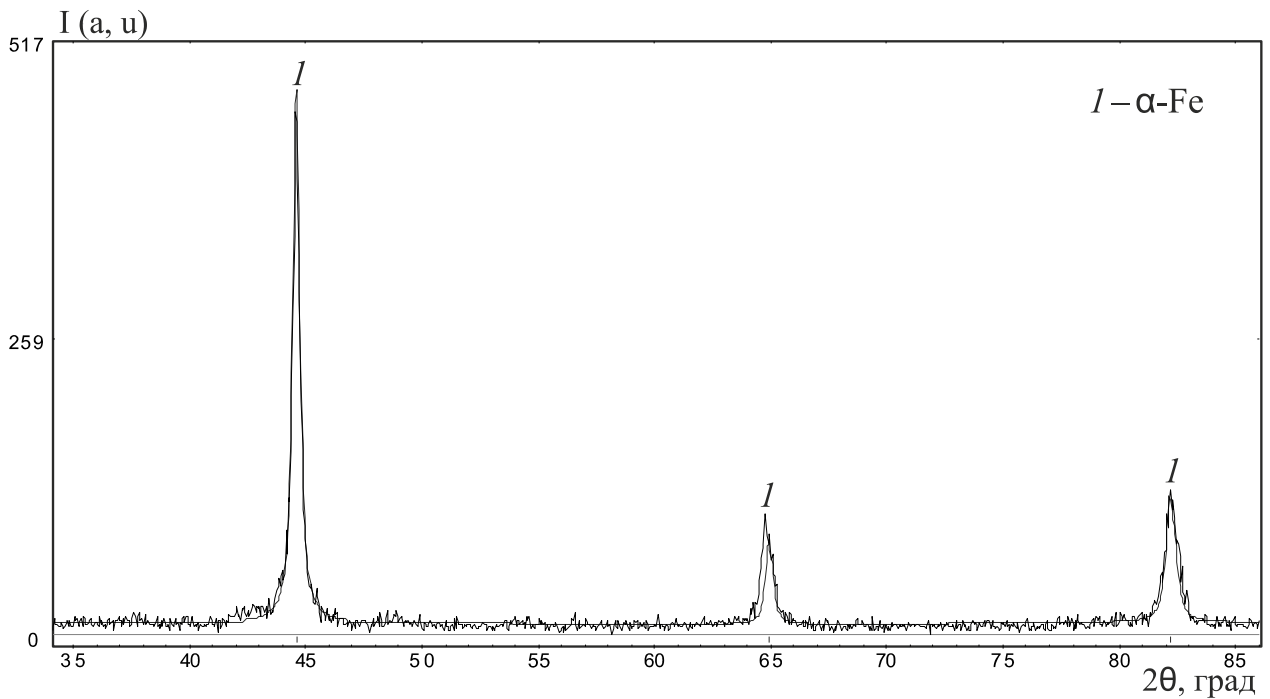


Рисунок 5.1 – Фрагмент рентгенограми кованого та холоднокатаного металевго композиту, утвореного з додаванням 3 мас.% лігатури № 2 ($61,9\text{SiC}14,6\text{Fe}_2\text{Si}6,8\text{Fe}_5\text{Si}_39,4\beta\text{-Si}_3\text{N}_47,3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованої в системі $80\text{SiC} - 20\text{Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%)

При повільному охолодженні формування злитку відбувається шляхом гомогенного утворення центрів кристалізації на основі розчиненого вуглецю, що належав складовим фазам лігатури.

5.1.2. Мікроструктура створених металевих композитів

З рисунку 5.2 видно, що загальною характеристикою структури кованого та холоднокатаного металевго композиту з вмістом 3 мас. % лігатури є прояв типового контрасту, що пов'язаний із структурою високодисперсного перліту. Ниткоподібні (пластинчаті) карбідні утворення спостерігаються на всіх

ділянках структури. Також виявлена їх переважна орієнтація в межах малих за розміром об'ємах.

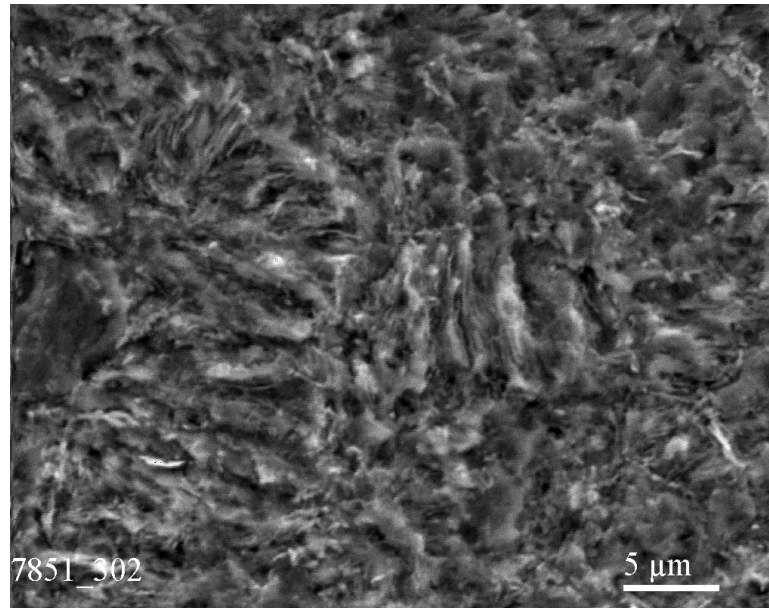


Рисунок 5.2 – Фрагмент мікроструктури травленої поверхні (РЕМ) ковального та холоднокатаного металевого композиту, утвореного з додаванням 3 мас.% лігатури № 3 ($55,2\text{SiC}19,6\text{Fe}_2\text{Si}7,9\text{Fe}_5\text{Si}_38,1\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованої в системі $70\text{SiC} - 30\text{Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%)

Спостережуваний контраст на електронно-мікроскопічному зображенні (див. рис. 5.2) зумовлений наявністю в структурі стійких до дії кислоти структурних елементів. Такими стійкими елементами виступають карбіди заліза як стехіометричного, так і нестехіометричного складів. В структурі отриманого металевого композиту спостерігаються ділянки зі світлим і темним контрастом (див. рис. 5.2). Світлі області належать фазам карбідів, а темні – металевій матриці.

Подібною структурою характеризується металевий композит, утворений з вмістом лігатури синтезованої в системі $\text{SiC} - \text{СКЗР}$ (рис. 5.3). Карбідні пластинчаті утворення також спостерігаються на всіх ділянках структури.

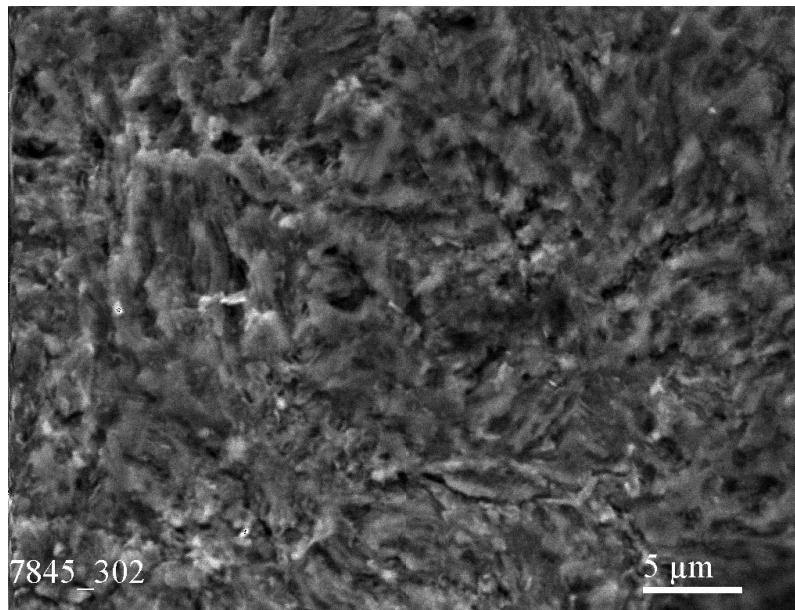


Рисунок 5.3 – Фрагмент мікроструктури травленої поверхні (РЕМ) кованого та холоднокатаного металевого композиту, утвореного з додаванням 3 мас.% лігатури № 2* ($70,8\text{SiC}11,3\text{Fe}_2\text{Si}8,6\text{Fe}_5\text{Si}_39,3\text{SiO}_2$) (мас.%), синтезованої в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%)

При використанні лігатури № 2* спостерігається більш однорідна і високодисперсна структура у порівнянні з лігатурою № 3, синтезованою в системі 70 SiC – 30 Fe₂O₃ (мас.%). Це можливо пов'язано з нижчим вмістом оксидних фаз та вищим вмістом SiC в складі лігатури (табл. 5.3). Це може бути причиною формування більш дисперсної структури.

Таблиця 5.3 – Фазовий склад лігатур, синтезованих у системах SiC – СКЗР та SiC – Fe₂O₃ при 1400 °С у середовищі аргону

№ складу лігатури	Вихідний склад лігатури перед термообробкою, мас.%	Вміст фаз, мас. %		
		Карбід кремнію	Силіциди заліза	Нітрид, оксинітрид та оксид кремнію
2*	80 SiC – 20 СКЗР	70,8	19,9	9,3
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	55,2	27,5	17,3

Структура досліджуваних металевих композитів є досить високодисперсною, що ускладнює провести режим хімічного травлення зразків в оптимальному режимі. Однак, при збільшенні масової частки карбїду кремнію в складі лігатури спостерігається зростання щільності ниткоподібних карбїдних утворень. Також слід зазначити, що у складі лігатури оксидні сполуки не входять до структури композиту, але можуть сприяти більш ефективному процесу шлакоутворення та формуванню досконалих границь зерен.

Проведення холодного прокатування попередньо кованих металевих композитів призводить до утворення на зображеннях злому поверхні характерного контрасту, що зумовлений наявністю в структурі дислокаційних сіток та стінок (рис. 5.4). Вони досить текстуровані та однорідні за розмірами. Також є прояв високодисперсної перлітної структури.

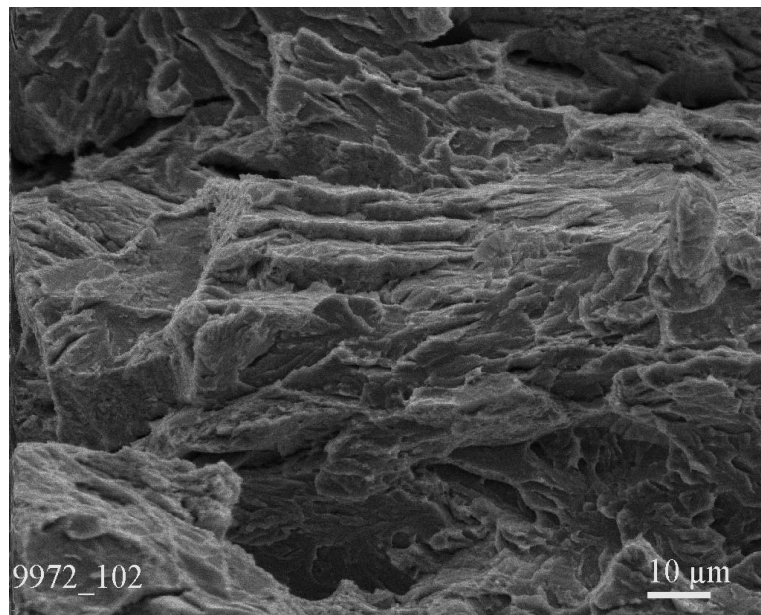


Рисунок 5.4 – Фрагмент мікроструктури злому (РЕМ) кованого та холоднокатаного металевого композиту, утвореного з додаванням 3 мас.% лігатури № 1 ($64,6\text{SiC}5,8\text{Fe}_2\text{Si}2,6\text{Fe}_5\text{Si}_322,5\beta\text{-Si}_3\text{N}_44,5\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованої в системі $90\text{ SiC} - 10\text{ Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%)

Просвічуючою електронною мікроскопією (ПЕМ) на приладі JEM-100СХ встановлена високодисперсна перлітна структура металевго композиту, отриманого після процесів кування та холодного прокатування (рис. 5.5). Структура характеризується наявністю карбідних пластинчатих утворень товщиною 20–25 нм з середньою відстанню між ними до 150 нм. В окремих випадках вона не перевищує 100 нм, що свідчить про наноструктурованість в цілому структури металевих композитів.

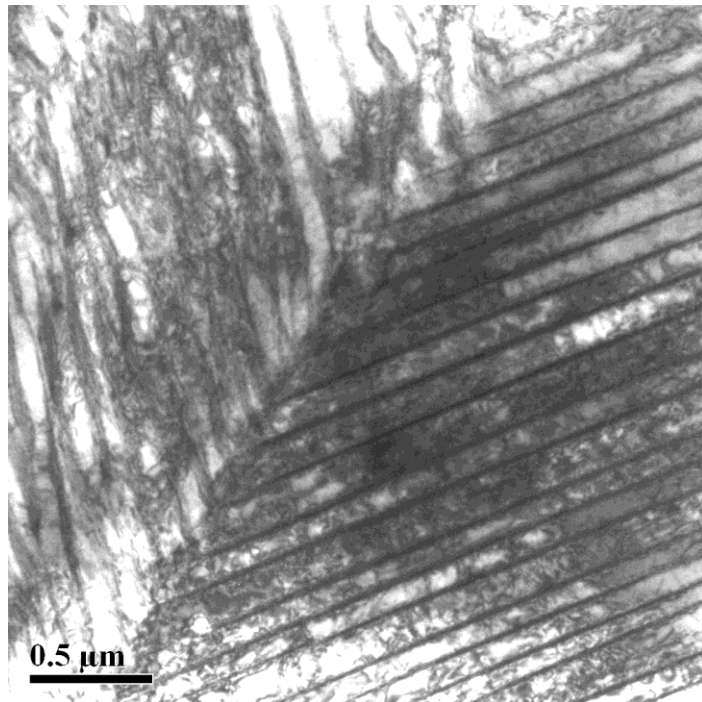


Рисунок 5.5 – Фрагмент мікроструктури (ПЕМ) кованого та холоднокатаного металевго композиту, утвореного з додаванням 3 мас.% лігатури № 3 ($55,2\text{SiC}19,6\text{Fe}_2\text{Si}7,9\text{Fe}_5\text{Si}_38,1\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованої в системі $70\text{SiC} - 30\text{Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%)

Виявлена структура нанорозмірного перліту стосується металевих композитів, що після повільного охолодження (кристалізації) розплаву пройшли стадії гарячого кування та холодного прокатування. Сформована структура нанорозмірного перліту є досить стабільною і не пов'язана з режимом охолодження.

Аналіз мікродифракційних картин від різних ділянок кованого та холоднокатаного металевого композиту виявив присутність трьох фаз (α -Fe, Fe_3C , FeC) (рис. 5.6 і табл. 5.4). У всіх виявлених фазах ряд рефлексів відсутній. Це пов'язано з тим, що на мікроелектронограмах (МЕГ) не суцільні кільця від полікристалу, а дуги, тобто ділянка являє текстуровану область з невеликим числом зерен (див. рис. 5.6). Також слід зазначити, що у складі виявлена фаза Fe_2O_3 .

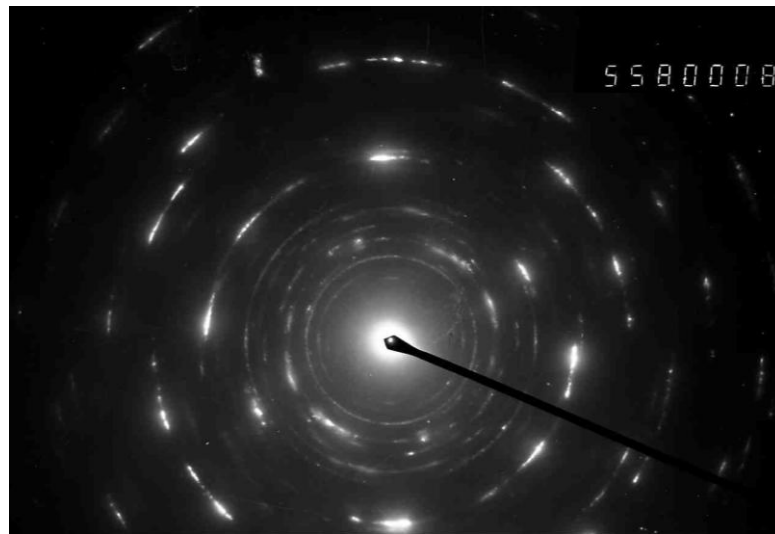


Рисунок 5.6 – Мікродифракційна картина кованого та холоднокатаного металевого композиту, утвореного з додаванням 3 мас.% лігатури № 3 ($55,2\text{SiC}19,6\text{Fe}_2\text{Si}7,9\text{Fe}_5\text{Si}_38,1\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованої в системі 70 SiC – 30 Fe_2O_3 (мас.%)

Перліт представляє собою чергування паралельних між собою пластин α -фази і карбіду заліза – цементиту Fe_3C . Виявлена фаза карбіду заліза FeC, ймовірно, знаходиться в пластинчатих утвореннях цементиту, утворюючи з ним евтектику. Як видно з рисунку 5.6, кільцева мікродифракційна картина може свідчити, що виявлені карбіди (Fe_3C і FeC) знаходяться у нанодисперсному стані. Сильні дугові рефлекси на мікродифракціях свідчать про деформаційний стан фази фериту.

5.2. Властивості металевих композитів на основі заліза з участю порошкового продукту, синтезованого в системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР

5.2.1. Механічні властивості металевих композитів з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%)

Механічні характеристики кованих металевих композитів досліджували при одновісному розтягу на розривній машині «UTM-100». Мікротвердість визначали методом індентування, використовуючи індентор Віккерса (HV 0,2 при навантаженні 1,96 Н). Середні значення і їх дисперсія розраховані при довірчій ймовірності 0,95. Середня статична похибка вимірювань мікротвердості методом Віккерса становила $\pm 0,04$ ГПа.

При сплавленні сумішей з порошку заліза та 1, 3, 5, та 7 мас. % лігатури № 7 (4,3SiC56,8Fe₂Si3,9Fe₅Si₃35,0SiO₂) (мас.%), синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%) в індукційній печі фіксується втрата маси зразків. Втрата маси металевих композитів прямо пропорційна відсотковому вмісту у них лігатури та складає 5–6 %. Порошкова лігатура № 7, синтезована в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%) має у своєму складі значну кількість оксиду кремнію, загальний вміст якої становить 35,0 мас.% (див. табл. 5.1). В процесі сплавлення порошкових сумішей відбувається шлаковидалення. Про це свідчить помітна втрата маси металевих композитів.

Густина металевих композитів, утворених з додаванням порошкової лігатури № 7, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), складає 7,58–7,64 г/см³ в залежності від відсоткового вмісту лігатури. Певної закономірності по зміні густини не спостерігається.

Використання 5 мас.% лігатури (74,8Fe₃Si24,2SiO₂1,0C(G)) (мас.%), синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%) у вакуумі (див. розділ 3 табл. 3.7) призводить до подібних значень зміни маси та густини металевих композитів у порівнянні з лігатурою № 7, синтезованою в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%) у аргоні, та складає 5,6 % і – 7,62 г/см³ відповідно.

Сплавлений металевий композит з додаванням 5 мас.% лігатури № 7*, синтезованої в системі 30 SiC – 70 СКЗР (мас.%), володіє подібними значеннями зміни маси та густини у порівнянні з металевим композитом, утвореним лігатурою № 7, синтезованою в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%). Втрата маси становить 5,4 %, а густина – 7,64 г/см³.

Механічні характеристики кованих металевих композитів, утворених з додаванням порошкової лігатури № 7, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), представлені в таблиці 5.5. Встановлено, що показник границі плинності та міцності не залежить від відсоткового вмісту лігатури. Фактично, розбіжності даних границі плинності пов'язані з межею похибки вимірювання.

Таблиця 5.5 – Механічні характеристики кованих металевих композитів, утворених з додаванням лігатури № 7 (4,3SiC56,8Fe₂Si3,9Fe₅Si₃35,0SiO₂) (мас.%), синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), після сплавлення при 1700 °С

Вміст лігатури, мас. %	Густина, ρ, г/см ³	Границя плинності, σ _{0,2} , МПа	Границя міцності, σ _в , МПа	Пластична деформація, ε, %	Модуль пружності, Е, ГПа
0	7,86	257	394	30,0	–
1	7,58	383	565	17,0	207
3	7,58	458	691	14,0	205
5	7,62	464	715	15,0	206
7	7,60	480	700	13,0	209

Примітка. 0 – сплавлений зразок порошкового заліза марки ПЖР4МЗ без лігатури

Збільшення відсоткового вмісту лігатури призводить до зниження пластичної деформації. Густина при цьому залишається незмінною і знаходиться в межах похибки вимірювання. Зростання масової частки SiC у

складі лігатури не призводить до зростання границі плинності. Значний вміст силіцидів заліза (60,7 мас. %) також практично не впливає на формування механічних характеристик металевих композитів (див. табл. 5.5).

Певної закономірності по зміні модуля пружності в залежності від відсоткового вмісту лігатури не виявлено. Фактично, розбіжності цих даних пов'язані з межею похибки вимірювання. Значення модуля пружності кованих металевих композитів вищий в середньому на 3 %, ніж у заліза (200 ГПа).

Використання 5 мас.% лігатури ($74,8\text{Fe}_3\text{Si}24,2\text{SiO}_21,0\text{C}(\text{G})$) (мас.%), синтезованої в системі $30\text{SiC} - 70\text{Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%) у вакуумі (див. розділ 3 табл. 3.7), призводить до подібних значень механічних характеристик кованих металевих композитів у порівнянні з лігатурою № 7, синтезованою в системі $30\text{SiC} - 70\text{Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%) в аргоні. Показник границі плинності становить 407 МПа, а пластичної деформації – 17 %.

Металевий композит з додаванням 5 мас.% лігатури № 7*, синтезованої в системі $30\text{SiC} - 70\text{СКЗР}$ (мас.%), володіє подібними значеннями механічних характеристик у порівнянні з металевим композитом, утвореним лігатурою № 7, синтезованою в системі $30\text{SiC} - 70\text{Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%). Показник границі плинності становить 463 МПа, а пластичної деформації – 16 %. Порошкова лігатура № 7* характеризується вищим вмістом SiC (6,7 мас.%) та появою карбиду заліза (Fe_7C_3) (11,4 мас.%) в складі лігатури (див. табл. 5.2). Однак це суттєво не впливає на властивості сплавлених металевих композитів.

Згідно експериментальних даних встановлено, що металеві композити на основі заліза з додаванням лігатури, синтезованої як у системі $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, так і в системі $\text{SiC} - \text{СКЗР}$, володіють подібними значеннями показників границі плинності та пластичної деформації.

При загартуванні сплавлених і кованих металевих композитів, утворених з додаванням порошкової лігатури № 7, синтезованої в системі $30\text{SiC} - 70\text{Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%), фіксується втрата маси зразків. При температурах загартування 850 і 950 °C відбувається незначна втрата маси до 1 %. Зростання температури до 1050 °C характеризується значною втратою маси, що становить

4–7 %. Відомо, що при високому та тривалому нагріві сталі в окиснювальному середовищі відбувається її поверхневе знеуглецювання. Це може призводити до втрати маси металевих композитів. З підвищенням температури загартування також відбувається зменшення густини металевих композитів майже на 1,7 %. Як відомо, [157] при загартуванні сталі відбувається зменшення її густини, причому, чим більше вмісту вуглецю та вища температура загартування, тим вона стає меншою.

Використання 5 мас.% лігатури, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%) у вакуумі, або лігатури № 7*, синтезованої в системі 30 SiC – 70 СКЗР (мас.%), не призводить до суттєвих відмінностей в зміні маси та густини сплавлених і кованих металевих композитів після загартування.

Результати дослідження мікротвердості кованих металевих композитів, утворених з додаванням порошкової лігатури № 7, представлені в таблиці 5.6. Встановлено, що величина мікротвердості залежить від відсоткового вмісту лігатури.

Таблиця 5.6 – Мікротвердість металевих композитів, утворених з додаванням лігатури № 7, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), після різних обробок (гаряче кування, гаряче кування та загартування)

Вміст лігатури, мас. %	Ковані	Температура загартування, °С		
		850	950	1050
Мікротвердість, HV 0,2, ГПа				
1	1,5	1,7	1,2	2,1
3	1,6	2,0	1,7	2,8
5	1,7	2,2	1,8	2,1
7	2,4	2,3	4,9	3,0

Збільшення від 1 до 5 мас.% вмісту лігатури призводить до незначного зростання мікротвердості металевих композитів. Фактично, розбіжності цих даних пов'язані з межею похибки вимірювання. При введенні 7 мас.% лігатури

спостерігається зростання мікротвердості на 50 %. Це пов'язано зі збільшенням частки карбідної складової, що в процесі розчинення лігатури сприяє формуванню твердого розчину.

Використання 5 мас.% лігатури ($74,8\text{Fe}_3\text{Si}24,2\text{SiO}_21,0\text{C(G)}$) (мас.%), синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%) у вакуумі (див. розділ 3 табл. 3.7), не призводить до суттєвих відмінностей в значенні мікротвердості сплавлених і кованих металевих композитів у порівнянні з попередньою лігатурою № 7, синтезованою в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%) в аргоні. Значення мікротвердості становить 1,6 ГПа.

Кований металевий композит з додаванням 5 мас.% лігатури № 7*, синтезованої в системі 30 SiC – 70 СКЗР (мас.%), володіє вищими значеннями мікротвердості в порівнянні з металевим композитом, утвореним з 5 мас.% лігатурою № 7, синтезованою в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%). Це пов'язано з вищим вмістом у лігатурі № 7* фази SiC (до 6,7 мас.%) та появою карбиду заліза (Fe₇C₃). Значення мікротвердості становить 2,0 ГПа.

Загартування сплавлених і кованих металевих композитів, утворених з додаванням порошкової лігатури № 7, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), не призводить до помітного зростання мікротвердості (див. табл. 5.6). Це можливо пов'язано з низьким вмістом розчиненого вуглецю в отриманих металевих композитах. Як відомо [158] твердість залежить від концентрації вуглецю в загартованих простих маловуглецевих сталях (до 0,01 % C). Найбільша мікротвердість досягається при введенні 7 мас.% лігатури після температури загартування 950 °C і становить 4,9 ГПа. Це, можливо, зумовлено зростанням концентрації вуглецю в складі лігатури. Відомо, що при загартуванні доєвтектоїдної сталі температура нагріву перед загартуванням повинна бути вище температури кінця перетворення фериту в аустеніт, для досягнення найвищої твердості та однорідності в загартованому стані [159]. Зниження мікротвердості майже на 39 % при температурі загартування 1050 °C зумовлено поверхневим зневуглецюванням металевого композиту, що підтверджується значною втратою маси до 7 %.

За класичною схемою повне загартування кованих металевих композитів відбувалося при 950 °С. Про це свідчить зростання мікротвердості металевого композиту з 7 мас.% вмістом лігатури № 7 (див. табл. 5.6). При такому нагріві матеріал отримує структуру аустеніту, який при швидкому охолодженні перетворюється в мартенсит.

Сплавлення та проковування порошкового заліза (марки ПЖР4М3) без додавання лігатури в вище зазначених умовах призводить до утворення щільного матеріалу, що характеризується значенням мікротвердості 2,1 ГПа. Відомо, що навіть незначний вміст у залізі неметалічних домішок (фосфор, сіра, азот, вуглець та інші) у великій мірі впливає на його властивості [160]. Варто зазначити, що, згідно даних спектрального аналізу, порошок містить домішки атомів кремнію та марганцю, загальний вміст яких не перевищує 0,5 мас. %. Введення дисперсної порошкової лігатури № 7, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe₂O₃ (мас.%), при утворенні металевих композитів на основі порошкового заліза шляхом сплавлення сприяє підвищенню показників границі плинності, короткочасної міцності та твердості в порівнянні з характеристиками сплавленого порошку заліза (див. табл. 5.5).

5.2.2. Механічні властивості металевих композитів з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃

Механічні характеристики сплавлених металевих композитів після технологічних операцій (гаряче кування, холодна прокатка і відпал) досліджували при одновісному стиску на універсальній машині «Ceramtest system».

Як зазначалось вище, сплавлене та коване порошкове заліза (марки ПЖР4М3) без додавання лігатури характеризується значенням мікротвердості

2,1 ГПа. Проведення відпалу цього зразка знижує мікротвердість на 14 %, що становить 1,8 ГПа.

При сплавленні сумішей з порошку заліза та 3, 5, та 7 мас. % лігатури, синтезованої в системі $x \text{ SiC} - (100-x) \text{ Fe}_2\text{O}_3$, де $x \geq 40$ мас.% в індукційній печі, фіксується втрата маси зразків (табл. 5.7).

Таблиця 5.7 – Параметри металевих композитів, утворених з додаванням лігатури, синтезованої в системі $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, після сплавлення при $1700 \text{ }^\circ\text{C}$

№ складу лігатури	Вихідний склад лігатури перед термообробкою, мас. %	Вміст лігатури, %					
		3		5		7	
		Втрата маси, Δm , % та густина, ρ , г/см ³					
		Δm , %	ρ , г/см ³	Δm , %	ρ , г/см ³	Δm , %	ρ , г/см ³
1	90 SiC – 10 Fe ₂ O ₃	-3,43	7,67	-3,98	7,47	-5,88	7,10
2	80 SiC – 20 Fe ₂ O ₃	-3,43	7,72	-3,45	7,63	-6,08	7,21
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	-3,43	7,73	-3,65	7,68	-5,69	7,58
4	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	-3,43	7,74	-3,24	7,71	-5,49	7,60
5	50 SiC – 50 Fe ₂ O ₃	-3,53	7,75	-3,75	7,74	-5,10	7,72
6	40 SiC – 60 Fe ₂ O ₃	-3,92	7,79	-3,55	7,75	-5,20	7,76

Втрата маси металевих композитів прямо пропорційна відсотковому вмісту у них лігатури та складає 3–6 %. Порошкові лігатури мають у своєму складі різну кількість оксидних компонентів (див. табл. 5.1). В процесі сплавлення сумішей з порошку заліза та лігатури відбувається шлаковидалення. Певної закономірності у зміні втрати маси в залежності від масового вмісту оксидних компонентів у складі лігатур не виявлено. Збільшення від 3 до 5 мас.% вмісту лігатури не призводить до помітного зростання втрати маси металевих композитів. Проте, найбільша втрата маси досягається при введенні 7 мас.% лігатури.

Густина металевих композитів залежить від фазового складу та відсоткового вмісту лігатури і становить 7,10–7,79 г/см³ (див. табл. 5.7).

Зменшення масової частки SiC у складі лігатури призводить до зростання густини. Така закономірність спостерігається при введенні всіх концентрацій лігатури. Збільшення від 3 до 7 мас.% вмісту лігатури призводить до зниження густини. Це пов'язано з фазовим складом лігатури.

Механічні характеристики кованих металевих композитів в залежності від кількості одного типу лігатури, представлені в таблиці 5.8. Встановлено, що показник границі плинності, пластичної деформації та мікротвердість залежить від відсоткового вмісту лігатури.

Таблиця 5.8 – Механічні характеристики кованих металевих композитів утворених з додаванням лігатури № 3 (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, σ _{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)

Збільшення відсоткового вмісту лігатури призводить до зниження показників границі плинності та пластичної деформації. Максимальні їх значення досягаються при введенні 3 мас.% лігатури, і становлять 1237 МПа і 29,1 % відповідно.

Значення мікротвердості не корелюють з показниками границі плинності. Максимальні їх значення досягаються при введенні 7 мас.% лігатури, і

становлять 4,9 ГПа. Зростання показника мікротвердості при збільшенні відсоткового вмісту лігатури пов'язано зі збільшенням частки карбідної складової, що формується в процесі розчинення лігатури.

За даними спектрального аналізу, загальний вміст домішок у металевих композитах, утворених з додаванням порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, не перевищує 2,34 мас. % (табл. 5.9).

Таблиця 5.9 – Хімічний склад кованиго металевого композиту, утвореного з додаванням 3 мас.% лігатури № 2 (61,9SiC14,6Fe₂Si6,8Fe₅Si₃9,4β-Si₃N₄7,3Si₂N₂O) (мас.%), синтезованої в системі 80 SiC – 20 Fe₂O₃ (мас.%)

Масова частка, %										
Fe	Si	Mn	Cr	Al	Ni	Cu	Zr	W	P	Ti
97,66	1,38	0,20	0,18	0,13	0,12	0,11	0,07	0,06	0,03	0,01

Раніше нами був досліджений фазовий склад синтезованої лігатури в системі SiC – Fe₂O₃ (див. розділ 3). Для співвідношення 80 SiC – 20 Fe₂O₃ (мас.%) фазовий склад синтезованого продукту відповідає 61,9SiC14,6Fe₂Si6,8Fe₅Si₃9,4β-Si₃N₄7,3Si₂N₂O (мас.%). Масова частка кремнію в синтезованому продукті в складі SiC становить не більше 43,3 %. В утвореному металевому композиті з 3 мас.% лігатури № 2, синтезованої в системі 80 SiC – 20 Fe₂O₃ (мас.%), вміст кремнію може складати не більше 1,3 мас.%. Варто зазначити, що, згідно даних хімічного аналізу, порошкове залізо (марки ПЖР4М3) містить домішки атомів кремнію до 0,08 мас. %. За теоретичними підрахунками, загальний вміст кремнію у металевому композиті, утвореному з додаванням 3 мас.% порошкової лігатури № 2, синтезованої в системі 80 SiC – 20 Fe₂O₃ (мас.%), містить до 1,38 мас. %, що відповідає даним спектрального аналізу даного сплаву (див. табл. 5.9).

Масова частка вуглецю в синтезованому продукті (лігатури № 2) складає не більше 18,5 % згідно теоретичних розрахунків. В утвореному металевому

композиті з 3 мас.% лігатури № 2, синтезованої в системі $80 \text{ SiC} - 20 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%), вміст вуглецю теоретично може складати не більше 0,5 мас.%.

Сплавлені та ковани металеві композити, утворені з додаванням високодисперсної порошкової лігатури № 3, синтезованої в системі $70 \text{ SiC} - 30 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%), призводять до підвищення механічних характеристик у порівнянні з промисловою конструкційною низьколегованою сталлю марки 22Х2Г2Р (див. табл. 5.8). Це пов'язано з реалізацією дисперсійного зміцнення заліза високодисперсними частинками цементиту складу Fe_3C та FeC , як це раніше було продемонстровано в пункті 5.1.2.

Оксидні сполуки, що містяться в порошковій лігатурі № 3, синтезованої в системі $70 \text{ SiC} - 30 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (мас.%), сприяють очищенню границь зерен від оксидів та формуванню їх досконалого стану, отриманого металевого композиту.

Механічні характеристики металевих композитів, утворених з додаванням 3 мас.% лігатури різного складу, представлені в таблиці 5.10. Випробування їх проводили при одновісному розтягу на розривній машині «UTM-100» (див. розділ 2). Зростання вуглецевої складової у складі лігатур призводить до зростання границі плинності.

Показники границі плинності не корелюють зі значеннями пластичної деформації. Максимальне значення міцності досягаються при введенні лігатури № 7 і становить 507 МПа, а пластичної деформації при введенні лігатури № 9, і становить 26,9 %.

Таблиця 5.10 – Механічні характеристики металевих композитів, утворених з додаванням 3 мас.% лігатури різного складу після різних обробок (гаряче кування, гаряче кування та холодна прокатка)

№ складу лігатури	Вміст фаз у лігатурі, мас.%	Границя плинності, $\sigma_{0,2}$, МПа	Границя міцності, σ_B , МПа	Пластична деформація, ϵ , %
0	–	257 (957)	394 (1329)	30,0 (19,5)
7	4,3SiC56,8Fe ₂ Si3,9Fe ₅ Si ₃ 35,0SiO ₂	507 (1390)	783 (1860)	16,2 (10,0)
8	22,7 α -Fe6,7Fe ₃ C10,1Fe ₃ O ₄ 60,5SiO ₂	396 (1186)	584 (1509)	19,7 (13,0)
9	16,2 α -Fe58,4Fe ₂ SiO ₄ 25,4(FeSi ₂)O ₄	328 (1130)	427 (1345)	26,9 (17,0)

Примітки:

- 0 – сплавлений зразок порошкового заліза марки ПЖР4МЗ без лігатури.
- У дужках вказані механічні характеристики зразків після процесів гарячого кування та холодної прокатки, що були випробувані на чотириточковий згин.

Введення таких елементів, як вуглець і кремній, у вигляді SiC при утворенні металевих композитів на основі порошкового заліза шляхом сплавлення сприяє більш повному і кращому засвоєнню розплавом заліза цих елементів, а ніж у вигляді карбідів заліза та оксиду кремнію (див. табл. 5.10). Порошкова лігатура № 7 має у своєму складі до 4,3 мас.% SiC, а лігатура № 8 – містить лише Fe₃C до 6,7 мас.%. Розчинення карбиду кремнію в розплаві заліза призводить до дисперсійного зміцнення та зростання міцності отриманих металевих композитів.

Проведення холодної ущільнюючої прокатки кованих металевих композитів, утворених з додаванням 3 мас.% лігатур різного складу підвищує показники границі плинності майже на 800 МПа у порівнянні зі зразками після

гарячого кування (див. табл. 5.10). Варто зазначити, що випробування цих зразків проводили на чотириточковий згин (див. розділ 2). Зростання міцності та зниження пластичної деформації металевих композитів пов'язано зі збільшенням густини дислокацій.

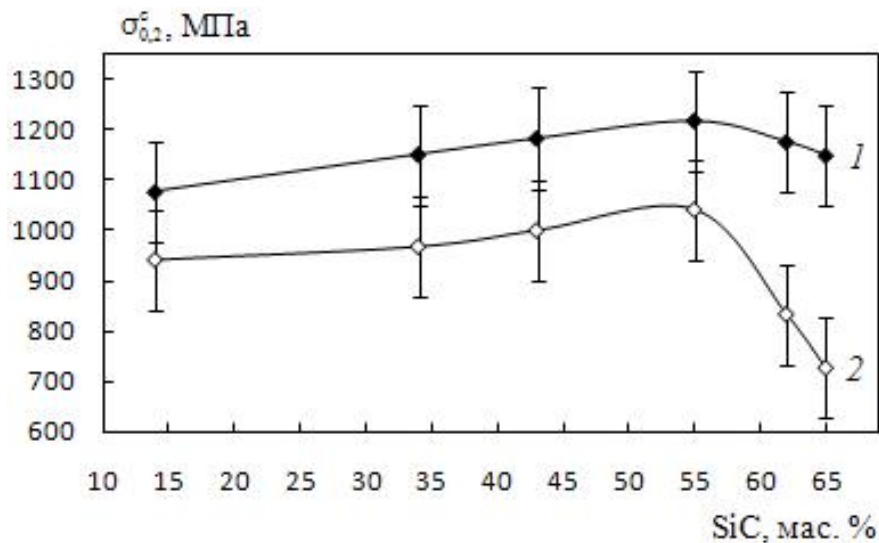
5.2.2.1. Механічні властивості металевих композитів з вмістом 5 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃.

Як раніше нами було встановлено (див. розділ 3), нагрівання порошкових сумішей системи SiC – Fe₂O₃ призводить до формування багатофазового складу. Основними продуктами взаємодії є фази карбиду кремнію, силіцидів заліза, оксиду та оксинітриду кремнію (табл. 5.11). Закономірним є зменшення вмісту вторинного високодисперсного карбиду кремнію та зростання фаз силіцидів заліза в порошкових лігатурах при зменшенні масової частки SiC у вихідній суміші.

Таблиця 5.11 – Фазовий склад лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃ при 1400 °C у середовищі аргону

№ складу лігатури	Вихідний склад лігатури перед термообробкою, мас.%	Вміст фаз лігатури, мас. %		
		Карбід кремнію	Силіциди заліза	Нітрид, оксинітрид та оксид кремнію
1	90 SiC – 10 Fe ₂ O ₃	64,6	8,4	27,0
2	80 SiC – 20 Fe ₂ O ₃	61,9	21,4	16,7
3	70 SiC – 30 Fe ₂ O ₃	55,2	27,5	17,3
4	60 SiC – 40 Fe ₂ O ₃	42,7	41,6	15,7
5	50 SiC – 50 Fe ₂ O ₃	33,9	51,4	14,7
6	40 SiC – 60 Fe ₂ O ₃	14,0	62,8	23,2

Залежність показника границі плинності кованих та після відпалу металевих композитів, утворених з додаванням 5 мас.% порошкової лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур, представлена на рисунку 5.7. Зростання масової частки SiC та зниження силіцидів заліза в складі лігатур призводить до зростання границі плинності.



1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та відпал

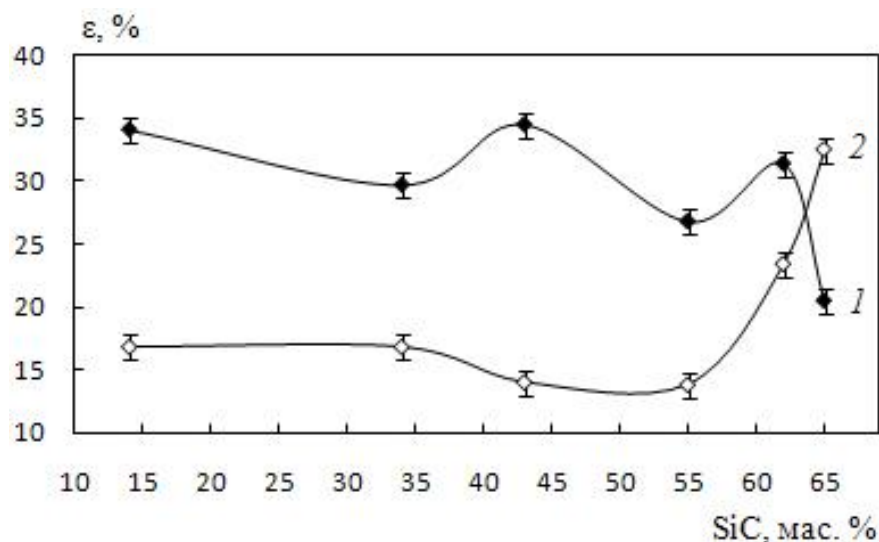
Рисунок 5.7 – Залежність границі плинності металевих композитів, утворених з додаванням 5 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

Показник границі плинності кованих металевих композитів складає 1077–1218 МПа в залежності від складу лігатури (див. рис. 5.7) (крива 1). Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 3, що містить 55,2 мас.% SiC і становить 1218 МПа. Додавання лігатури № 1 і 2, що містить 64,6 і 61,9 мас.% SiC, відповідно, призводить до зниження показника границі плинності (див. рис. 5.7) (крива 1). Це, можливо, пов'язано зі зростанням оксидних фаз у складі лігатур (див. табл. 5.11). У металевих композитах з

5 мас.% лігатури № 1 і 2 в процесі гарячого кування виникали тріщини. Це також може впливати на механічні характеристики отриманих металевих композитів.

Проведення відпалу кованих металевих композитів знижує показники границі плинності в середньому на 20 % (див. рис. 5.7) (крива 2). Показник границі плинності відпалених металевих композитів складає 703–1036 МПа в залежності від складу лігатури. Залежність показників границі плинності від масової частки SiC у складі лігатур проявляється аналогічним чином як і в кованих металевих композитів (див. рис. 5.7) (крива 1 і 2).

Значення пластичної деформації кованих металевих композитів знижується зі зростанням показника границі плинності (рис. 5.8) (крива 1).



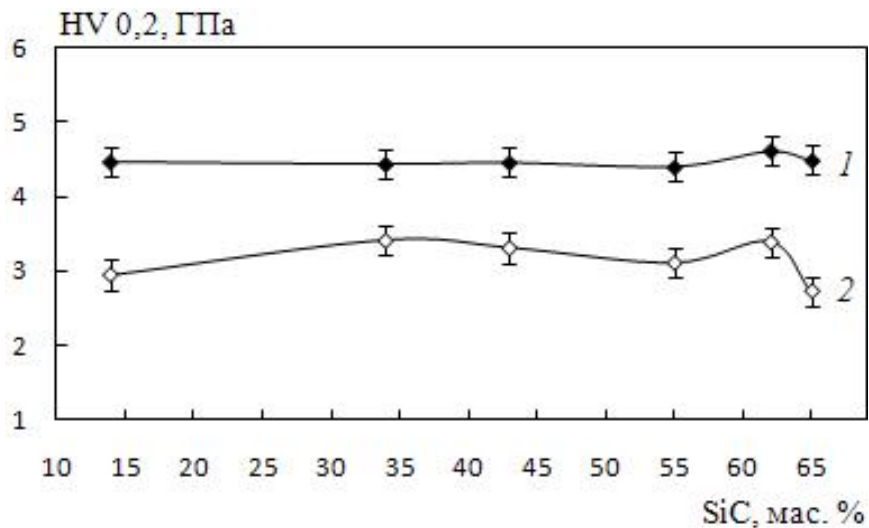
1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та відпал

Рисунок 5.8 – Залежність пластичної деформації металевих композитів, утворених з додаванням 5 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

Значення пластичної деформації кованих металевих композитів становить 20,5–34,5 % в залежності від складу лігатур (див. рис. 5.8) (крива 1). Встановлено, що пластична деформація, залежить також від фазового складу лігатури. Зростання масової частки SiC та зниження силіцидів заліза у складі лігатур призводить до зниження пластичної деформації. Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 4, що містить 42,7 мас.% SiC, і становить 34,5 %. Показник границі плинності при цьому становить 1183 МПа. Додавання лігатури № 1, що містить 64,6 мас.% SiC також призводить до зниження пластичної деформації (див. рис. 5.7 і 5.8) (крива 1).

Відпал кованих металевих композитів призводить до протилежної поведінки значень пластичної деформації, ніж для кованих металевих композитів (див. рис. 5.8) (крива 2). Відбувається зростання пластичної деформації зі зниженням показника границі плинності (див. рис. 5.7 і 5.8) (крива 2). Вплив відпалу на значення пластичної деформації в повному обсязі проявляється при додаванні лігатури № 1 і 2, що містить 64,6 і 61,9 мас.% SiC відповідно. Відпал кованих металевих композитів з лігатурою № 1 і 2 призводить до зниження показника границі плинності та зростання пластичної деформації. Як відомо, в процесі відпалу відбувається усунення внутрішніх напруг, що призводить до зниження твердості та підвищення їх пластичності та в'язкості. Максимальне значення пластичної деформації досягається при введенні лігатури № 1, що містить 64,6 мас.% SiC, і становить 32,5 %. Показник границі плинності при цьому становить 703 МПа.

Значення мікротвердості кованих металевих композитів не корелюють з показниками границі плинності (рис. 5.9) (крива 1).



1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та відпал

Рисунок 5.9 – Залежність мікротвердості металевих композитів, утворених з додаванням 5 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

Мікротвердість кованих металевих композитів становить 4,4–4,6 ГПа в залежності від складу лігатури. Встановлено, що мікротвердість не залежить від фазового складу лігатури. Зростання масової частки SiC та зниження силіцидів заліза у складі лігатур не призводить до зростання мікротвердості. Фактично, розбіжності цих даних пов'язані з межею похибки вимірювання. Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 2, що містить 61,9 мас.% SiC, і становить 4,6 ГПа. Показник границі плинності при цьому становить 1176 МПа.

Проведення відпалу кованих металевих композитів знижує мікротвердість в середньому на 30 % (див. рис. 5.9) (крива 2). Залежність значень мікротвердості від масової частки SiC у складі лігатури проявляється аналогічним чином як і в кованих металевих композитів (див. рис. 5.9) (крива 1 і 2). Однак, встановлено вплив оксидних фаз у складі лігатур у порівнянні з даними мікротвердості кованих металевих композитів. Максимальне значення мікротвердості досягається при введенні лігатури № 5, що містить 33,9 мас.%

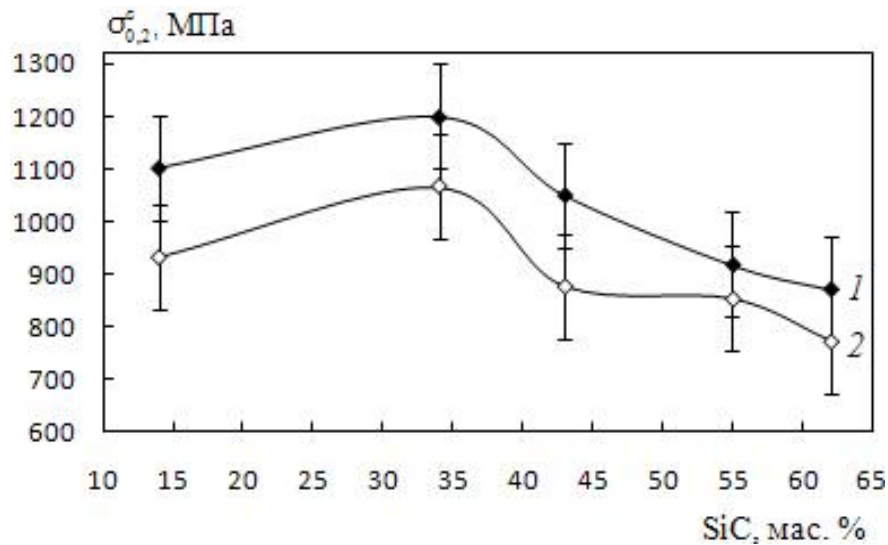
SiC та відповідає мінімальному вмісту оксидних фаз у складі лігатури (до 14,7 мас.%). Спостережуваний максимум фактично знаходиться в межах похибки вимірювання. Це свідчить про сталість цієї величини при зростанні SiC від 33,9 до 61,9 мас.%, що міститься в складі лігатур № 5–2. Вміст оксидних фаз у складі цих лігатур становить 14,7–16,7 мас.% (див. табл. 5.11). Мінімальні значення встановлено при введенні лігатур № 1 і 6, що містять 64,6 і 14,0 мас.% SiC відповідно та відповідають 27,0 і 23,2 мас.% вмісту оксидних фаз у складі лігатур. Максимальне значення мікротвердості досягається при введенні лігатури № 5, що містить 33,9 мас.% SiC, і становить 3,4 ГПа. Показник границі плинності при цьому становить 968 МПа. Мікротвердість кованих і відпалених металевих композитів становить 2,7–3,4 ГПа в залежності від складу лігатури.

Впливу масової частки оксидних фаз на механічні характеристики, зокрема показників границі плинності та пластичної деформації, металевих композитів з 5 мас.% лігатури не виявлено.

5.2.2.2. Механічні властивості металевих композитів з вмістом 7 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃.

Залежність показника границі плинності кованих та після відпалу металевих композитів, утворених з додаванням 7 мас.% порошкової лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур, представлена на рисунку 5.10. Встановлено, що показник границі плинності також залежить від фазового складу лігатури. Однак, фазовий склад лігатури більш суттєво впливає на показники границі плинності у порівнянні з показниками границі плинності кованих металевих композитів, утворених з 5 мас.% лігатур такого ж складу (див. рис. 5.7 і 5.10) (крива 1). Зростання

масової частки SiC та зниження силіцидів заліза у складі лігатур призводить до зниження границі плинності.



1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та відпал

Рисунок 5.10 – Залежність границі плинності металевих композитів, утворених з додаванням 7 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

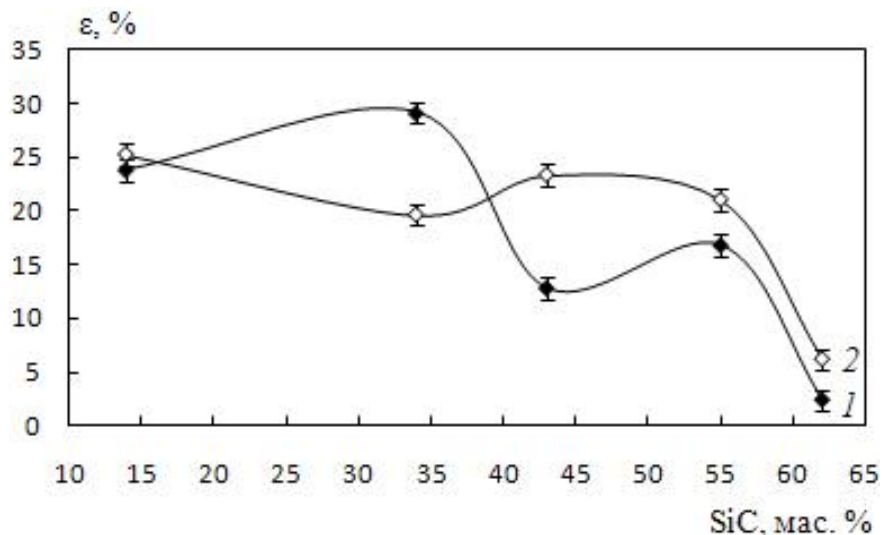
При збільшенні від 5 до 7 мас.% вмісту лігатури зростання показників границі плинності не відбувається (див. рис. 5.7 і 5.10) (крива 1). Спостерігаються аналогічні закономірності залежності показника границі плинності від масової частки SiC як для 5, так і для 7 мас.% лігатури. Падіння показника границі плинності в залежності від частки SiC також відбувається, але більш суттєво, ніж для 5 мас.% лігатури. Це пов'язано з тим, що збільшення від 5 до 7 мас.% лігатур призводить відповідно до зростання масової частки всіх компонентів лігатури.

Оксидні фази у складі лігатур помітно вже впливають на показники границі плинності у порівнянні з даними показників границі плинності кованих металевих композитів, утворених з 5 мас.% лігатур такого ж складу (див.

рис. 5.7 і 5.10) (крива 1). Збільшення масової частки оксидних фаз призводить до зниження показників границі плинності. Максимальне значення показника границі плинності досягається при введенні лігатури № 5, що містить 33,9 мас.% SiC, і становить 1200 МПа. Це, можливо, пов'язано з низьким вмістом оксидних фаз у складі лігатури № 5, що становить 14,7 мас.% (див. табл. 5.11). Показник границі плинності кованих металевих композитів складає 900–1200 МПа в залежності від складу лігатури (див. рис. 5.10) (крива 1).

Проведення відпалу кованих металевих композитів знижує показники границі плинності в середньому на 14 % (див. рис. 5.10) (крива 2). Показник границі плинності відпалених металевих композитів складає 773–1066 МПа в залежності від складу лігатури. Залежність показників границі плинності від масової частки SiC у складі лігатур проявляється аналогічним чином як і в кованих металевих композитів (див. рис. 5.10) (крива 1 і 2).

Значення пластичної деформації кованих металевих композитів корелює з показниками границі плинності (рис. 5.11) (крива 1).



1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та відпал

Рисунок 5.11 – Залежність пластичної деформації металевих композитів, утворених з додаванням 7 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

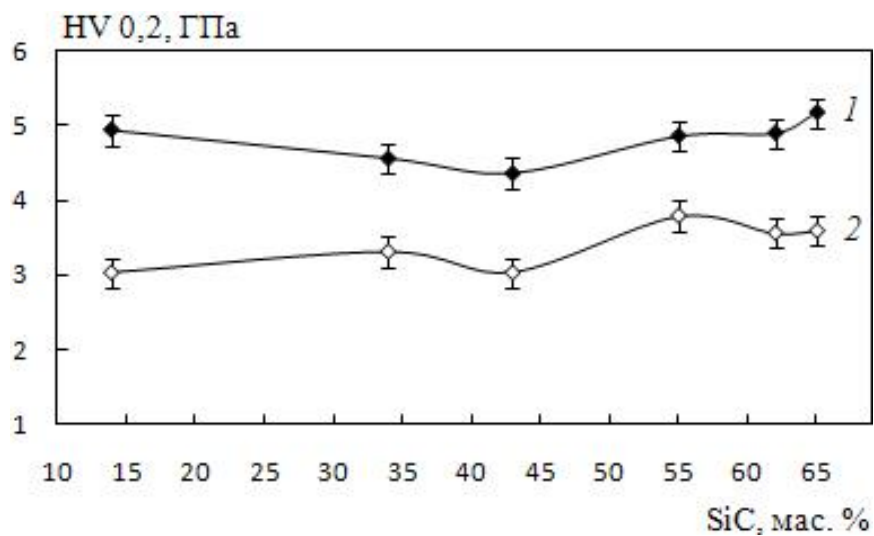
Спостерігаються аналогічні закономірності залежності значень пластичної деформації від масової частки SiC як для 5, так і для 7 мас.% лігатури (див. рис. 5.8 і 5.11) (крива 1). Встановлено, що пластична деформація також залежить від фазового складу лігатури. Збільшення масової частки оксидних фаз призводить до зниження пластичної деформації. Можливо, в процесі плавлення не всі оксидні фази у складі лігатури відшлаковуються, що призводить до можливої присутності дисперсних оксидних частинок у структурі металевих композитів які впливають на їх пластичність. Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 5, що містить 33,9 мас.% SiC та найнижчий вміст оксидних фаз (14,7 мас.%), і становить понад 29,1 %. Що також відповідає максимальному значенню показника границі плинності – 1200 МПа. Значення пластичної деформації кованих металевих композитів становить 2,4–29,1 % в залежності від складу лігатури.

Як раніше нами було встановлено (див. розділ 3), порошкові продукти, синтезовані в системі SiC – Fe₂O₃, містять різні оксидні компоненти у своєму складі. Лігатури № 5 і 6, що містять 33,9 і 14,0 мас.% SiC відповідно мають у своєму складі оксидні фази у вигляді SiO₂, а лігатури № 1–4, що містять від 64,6 до 42,7 мас.% SiC відповідно мають – β-Si₃N₄ і Si₂N₂O. Як відомо, одним з основних шлакоутворюючих компонентів в металургії є оксид кремнію. Оксидні сполуки сприяють очищенню границь зерен від оксидів та формуванню їх досконалого стану в отриманому матеріалі. Це сприяє вищим значенням пластичної деформації та показників границі плинності кованих металевих композитів, утворених з лігатурами № 5 і 6, а ніж у металевих композитів, утворених з лігатурами № 1–4 (див. рис. 5.10 і 5.11) (крива 1).

Відпал кованих металевих композитів призводить до аналогічної поведінки значень пластичної деформації як для кованих металевих композитів (див. рис. 5.11) (крива 2). Відбувається зростання пластичної деформації зі зниженням показника границі плинності (див. рис. 5.10 і 5.11) (крива 2). Вплив відпалу на значення пластичної деформації не проявляється при додаванні лігатури № 2, що містить 61,9 мас.% SiC. Додавання лігатури № 2 призводить

до зниження як пластичної деформації, так і показника границі плинності. У металевому композиті з 7 мас.% вмістом лігатури № 2 в процесі гарячого кування виникали тріщини. Це може впливати на механічні характеристики отриманих металевих композитів. Максимальне значення пластичної деформації досягається при введенні лігатури № 6, що містить 14,0 мас.% SiC і становить 25,2 %. Показник границі плинності при цьому становить 932 МПа.

Значення мікротвердості кованих металевих композитів не корелюють з показниками границі плинності (рис. 5.12) (крива 1).



1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та відпал

Рисунок 5.12 – Залежність мікротвердості металевих композитів, утворених з додаванням 7 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

Мікротвердість кованих металевих композитів становить 4,4–5,2 ГПа в залежності від складу лігатури. Фазовий склад лігатур вже помітно впливає на значення мікротвердості у порівнянні зі значеннями мікротвердості кованих металевих композитів, утворених з 5 мас.% лігатур такого ж складу (див. рис. 5.9 і 5.12) (крива 1). Зростання масової частки SiC від 14,0 до 64,6 мас.% у складі лігатур призводить до нелінійної залежності мікротвердості.

Встановлена залежність корелює з вмістом оксидних фаз у складі лігатур (див. табл. 5.11). Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 1, що містить 64,6 мас.% SiC та відповідає максимальному вмісту оксидних фаз у складі лігатури (до 27,0 мас.%). Мінімальне значення встановлено при введенні лігатури № 4, що містить 42,7 мас.% SiC та відповідає 15,7 мас.% вмісту оксидних фаз у складі лігатури. Це, можливо, пов'язано з тим, що оксидні сполуки сприяють очищенню границь зерен від оксидів за рахунок більш ефективного відшлаковування та формуванню їх досконалого стану. Максимальне значення мікротвердості досягається при введенні лігатури № 1, що містить 64,6 мас.% SiC, і становить 5,2 ГПа. Показник границі плинності при цьому становить 1176 МПа.

Проведення відпалу кованих металевих композитів знижує мікротвердість в середньому на 29 % (див. рис. 5.12) (крива 2). Залежність значень мікротвердості від масової частки SiC у складі лігатури проявляється аналогічним чином як і в кованих металевих композитах (див. рис. 5.12) (крива 1 і 2). Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 3, що містить 55,2 мас.% SiC, і становить 3,8 ГПа. Показник границі плинності при цьому становить 853 МПа. Впливу масової частки оксидних фаз на значення мікротвердості металевих композитів у порівнянні з металевими композитами після гарячого кування не виявлено. Мікротвердість кованих і відпалених металевих композитів становить 3,0–3,8 ГПа в залежності від складу лігатури.

Ковані металеві композити з додаванням 7 мас.% лігатур володіють значеннями границі плинності та пластичної деформації нижчими в порівнянні з кованими металевими композитами, утвореними з 5 мас.% лігатур. Однак значення мікротвердості дещо кращі (див. рис. 5.7–5.12) (крива 1). Це, можливо, пов'язано зі зростанням масової частки SiC, силіцидів заліза та оксидних фаз у складі лігатур. Про це свідчить помітне зниження густини металевих композитів з додаванням 7 мас.% лігатур у порівнянні з кованими металевими композитами, утвореними з 5 мас.% лігатур.

5.2.2.3. Вплив холодної ущільнюючої прокатки на механічні властивості металевих композитів з вмістом 3 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃.

Залежність показника границі плинності кованих і холоднокатаних металевих композитів, утворених з додаванням 3 мас.% порошкової лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур, представлена на рисунку 5.13. Зростання масової частки SiC у складі лігатури призводить до зростання границі плинності.

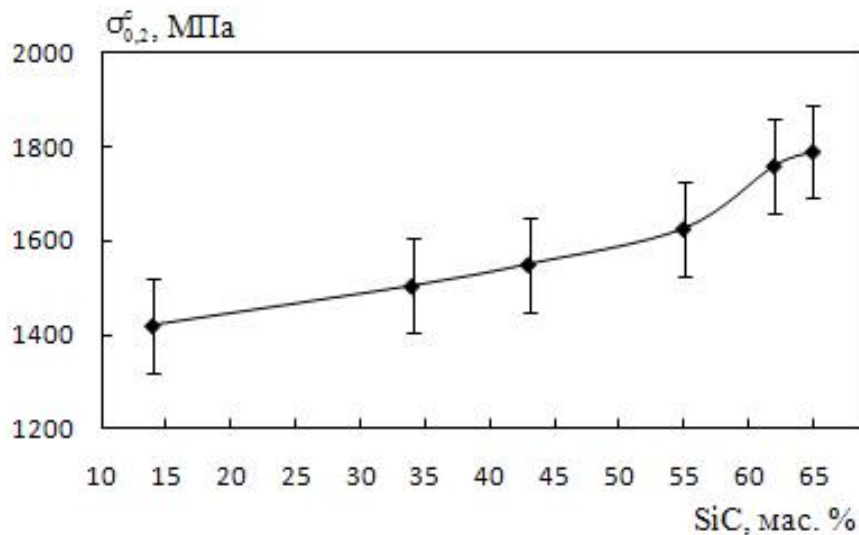


Рисунок 5.13 – Залежність границі плинності кованих і холоднокатаних металевих композитів, утворених з додаванням 3 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур

Показник границі плинності кованих і холоднокатаних металевих композитів складає 1420–1790 МПа в залежності від складу лігатури (див. рис. 5.13). Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 1, що містить 64,6 мас.% SiC, і становить 1790 МПа. Додавання лігатури № 1 і 2, що містить 64,6 і 61,9 мас.% SiC відповідно не призводить до помітної зміни

показника границі плинності (див. рис. 5.13). Фактично, розбіжності цих даних пов'язані з межею похибки вимірювання. Це, можливо, пов'язано з майже однаковим вмістом SiC у складі лігатури (див. табл. 5.11). Структура кованих і холоднокатаних металевих композитів характеризується наявністю карбідних пластинчатих утворень товщиною 20–25 нм з середньою відстанню між ними до 150 нм (див. рис. 5.5).

Залежність пластичної деформації кованих і холоднокатаних металевих композитів від вмісту SiC у складі лігатур, представлена на рисунку 5.14. Встановлено, що пластична деформація залежить також від фазового складу лігатури. Зростання масової частки SiC у складі лігатури призводить до зниження пластичної деформації.

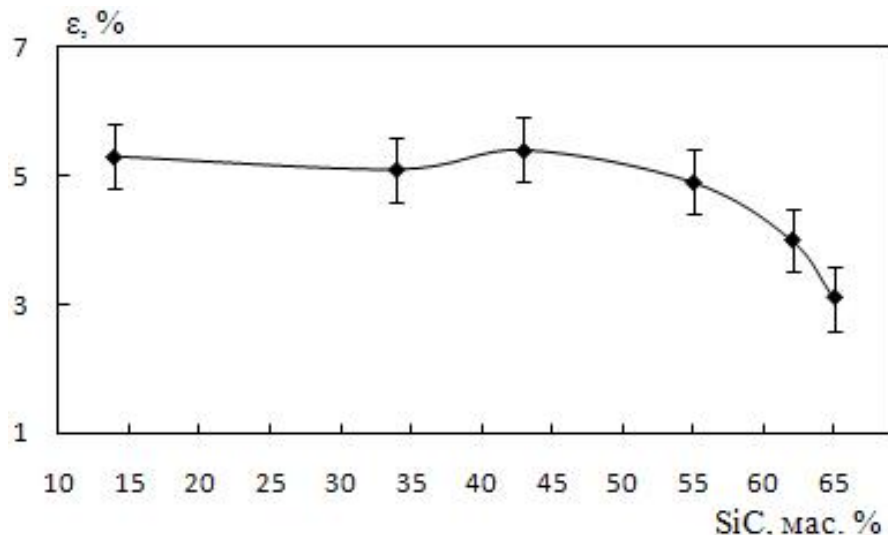
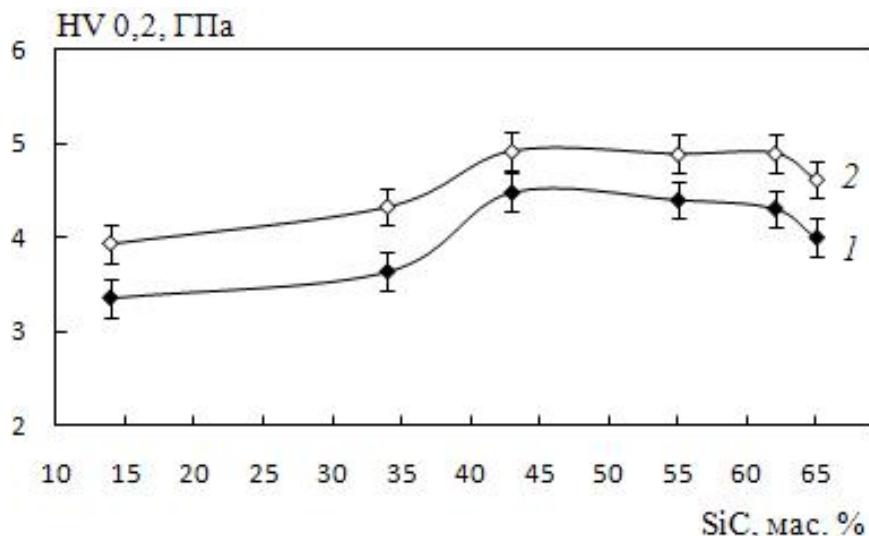


Рисунок 5.14 – Залежність пластичної деформації кованих і холоднокатаних металевих композитів, утворених з додаванням 3 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур

Значення пластичної деформації кованих і холоднокатаних металевих композитів знижується зі зростанням показника границі плинності (див. рис. 5.13 і 5.14). 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 [161]. Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 4, що містить 42,7 мас.% SiC, і становить 5,4 %. Показник границі плинності при цьому становить 1550 МПа. Пластична деформація кованих і холоднокатаних металевих композитів становить 3,1–5,4 % в залежності від складу лігатури. Відомо, що при холодній прокатці відбуваються міжзеренні та внутрізеренні руйнування, з'являються мікроскопічні тріщини, які з ростом ступеню деформації збільшуються, що й призводить до зниження пластичності металу.

Залежність мікротвердості кованих і холоднокатаних металевих композитів від вмісту SiC у складі лігатур, представлена на рисунку 5.15. Встановлено, що мікротвердість залежить також від фазового складу лігатури. Зростання масової частки SiC у складі лігатури призводить до зростання мікротвердості.



1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та холодна прокатка

Рисунок 5.15 – Залежність мікротвердості металевих композитів, утворених з додаванням 3 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

Значення мікротвердості кованих і холоднокатаних металевих композитів корелюють з показниками границі плинності (див. рис. 5.13 і 5.15) (крива 2). Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 4, що містить 42,7 мас.% SiC, і становить 4,9 ГПа. Що також відповідає максимальному значенню пластичної деформації (5,4 %). Показник границі плинності при цьому становить 1550 МПа. Спостережуваний максимум значення мікротвердості фактично знаходиться в межах похибки вимірювання. Це може свідчити про сталість цієї величини при зростанні SiC від 42,7 до 61,9 мас.%, що міститься в складі лігатур № 4–2 (див. рис. 5.15) (крива 2). Це можливо пов'язано з нижчим вмістом оксидних фаз у складі лігатур № 2–4, що становить 15,7–17,3 мас.% (див. табл. 5.11). Помітне зниження мікротвердості спостерігається при зростанні оксидних фаз у складі лігатури № 1 (до 27,0 мас.%). Мікротвердість кованих і холоднокатаних металевих композитів становить 3,9–4,9 ГПа в залежності від складу лігатури.

Проведення холодного прокатування кованих металевих композитів підвищує мікротвердість в середньому на 14 %. Залежність значень мікротвердості від масової частки SiC у складі лігатури проявляється аналогічним чином як і в кованих металевих композитів (див. рис. 5.15) (крива 1 і 2).

Проведення холодної ущільнюючої прокатки кованих металевих композитів підвищує показники границі плинності на 31 % у порівнянні зі зразками після гарячого кування (табл. 5.12). Причиною формування високих показників міцності та низької пластичної деформації в сформованих металевих композитах після процесів кування та холодного прокатування є зростання густини дислокацій. Відомо [162], що при холодній прокатці сталі зі збільшенням ступеню деформації підвищуються всі характеристики міцності: границя плинності, міцності та твердість (див. табл. 5.12).

Таблиця 5.12 – Механічні характеристики металевих композитів, утворених з додаванням 3 мас.% лігатури № 3 ($55,2\text{SiC}19,6\text{Fe}_2\text{Si}7,9\text{Fe}_5\text{Si}_38,1\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованої в системі 70 SiC – 30 Fe₂O₃ (мас.%), після різних обробок

Механічні характеристики	Ковані	Ковані та холоднокатані	Ковані, холоднокатані та відпалені
Границя плинності, $\sigma_{0,2}^c$, МПа	1237	1626	750
Границя міцності, σ_B^c , МПа	1898	1910	1620
Пластична деформація, ϵ , %	29,1	4,9	34,5
Мікротвердість, HV 0,2, ГПа	4,4	4,9	3,2

Відпал кованих і холоднокатаних металевих композитів призводить до зниження показників границі плинності на 54 %, а мікротвердості – на 35 % (див. табл. 5.12). Значення пластичної деформації при цьому підвищуються майже у 7 разів. Відомо, що при обробці матеріалу тиском у холодному стані відбувається її наклеп, що призводить до утворення значних внутрішніх напруг, спотворення кристалічної ґрадки та видовженню в одному напрямку зерен. Слід зазначити, що температура відпалу (700 °С) не перевищувала температуру переходу $\alpha\text{-Fe}$ у $\gamma\text{-Fe}$, тобто всі релаксаційні процеси в структурі проходили в умовах стабільності фази фериту.

За даними [163], перлітна сталь 60Г володіє значеннями границі плинності 400 МПа, що пов'язано з грубопластинчастою структурою, але в наслідок певних термічних операцій (нагрів до 780 °С з витримкою 1 год та ізотермічне перетворення аустеніту при 550 °С впродовж 15 хв з охолодженням на повітрі) вона трансформується в тонкопластинчасту та при цьому її значення досягає 790 МПа. Структура сталі 60Г після відпалу характеризується наявністю карбідних пластинчатих утворень товщиною ≈ 10 нм з середньою відстанню між ними 100–150 нм, що подібна структурі кованих і холоднокатаних металевих композитів на основі заліза, утворених з

використанням 3 мас.% синтезованих порошкових лігатур (див. рис. 5.5).

Аналіз отриманих результатів показав, що введення дисперсної порошкової лігатури при утворенні металевих композитів на основі порошкового заліза шляхом сплавлення сприяє суттєвому покращенню характеристик міцності. Тому доцільним було проведення трибологічних досліджень отриманих металевих композитів.

Абразивну стійкість отриманих сплавів визначали при сухому терті. Умови наступні: швидкість ковзання – 1 м/с; навантаження – 2 кг; матеріал контртіла (КТ) – алмазний круг АСВ 160/125-МСВ-100; схема контакту – вал (контртіло) – площина (досліджуваній зразок); загальний шлях сухого тертя – 1000 м. Як критерій зношування зразка використовували темп зношування та вагове зношування при сухому терті. Результати дослідження наведені в таблиці 5.13. Для порівняння також наведені дані по абразивній стійкості легованих чавунів марок ЧХЗТ та хромонікелевого ЧХ28Н2 промислового виробництва.

Таблиця 5.13 – Порівняльні характеристики абразивної стійкості промислових чавунів та кованого металевого композиту, утвореного з додаванням лігатури № 4 ($42,7\text{SiC}27,7\text{Fe}_2\text{Si}13,9\text{Fe}_5\text{Si}_36,4\beta\text{-Si}_3\text{N}_49,3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (мас.%), синтезованої в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%)

Тип матеріалу	Темп зношування, мкм/км	Вагове зношування, мг/км	Твердість, HRC
Чавун ЧХЗТ	284,3	58,8	48–49
Чавун хромонікелевий ЧХ28Н2	90,3	16,7	59–60
97% Fe – 3% лігатура	120,7	30,6	29–30

З досліджень слідує, що інтенсивність зносу створеного металевого композиту при навантаженні 2 кг перевищує зносостійкість чавуну марки ЧХЗТ, але поступається зносостійкості чавуну хромонікелевому марки ЧХ28Н2

(див. табл. 5.13). Таку поведінку можна пояснити реалізацією дисперсійного зміцнення заліза високодисперсними частинками цементиту складу Fe_3C і FeC та формуванням структури нанодисперсного перліту (див. пункті 5.1.2).

5.2.3. Механічні властивості металевих композитів з участю порошкової лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР

Сплавлення сумішей порошку заліза та 3, 5, та 7 мас. % лігатури, синтезованої в системі x SiC – $(100-x)$ СКЗР, де $x \geq 40$ мас.% в індукційній печі, відбувається аналогічним чином як при використанні лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe_2O_3 . Втрата маси металевих композитів прямо пропорційна відсотковому вмісту у них лігатури та складає 3–6 % (табл. 5.14). Порошкові лігатури мають у своєму складі різну кількість оксидних компонентів (див. табл. 5.2). В процесі сплавлення сумішей порошку заліза та лігатури

Таблиця 5.14 – Параметри металевих композитів, утворених з додаванням лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР, після сплавлення при 1700 °С

№ складу лігатури	Вихідний склад лігатури перед термообробкою, мас. %	Вміст лігатури, %					
		3		5		7	
		Втрата маси, Δm , % та густина, ρ , г/см ³					
		Δm , %	ρ , г/см ³	Δm , %	ρ , г/см ³	Δm , %	ρ , г/см ³
1*	90 SiC – 10 СКЗР	-3,04	7,68	-3,84	7,26	-6,08	7,20
2*	80 SiC – 20 СКЗР	-3,53	7,75	-3,43	7,48	-6,08	7,50
3*	70 SiC – 30 СКЗР	-3,43	7,76	-4,02	7,62	-5,49	7,62
4*	60 SiC – 40 СКЗР	-3,73	7,77	-3,73	7,72	-5,69	7,65
5*	50 SiC – 50 СКЗР	-3,92	7,80	-3,92	7,75	-5,88	7,74
6*	40 SiC – 60 СКЗР	-3,92	7,81	-4,22	7,78	-5,59	7,79

відбувається шлаковидалення. Певної закономірності у зміні втрати маси в залежності від масового вмісту оксидних компонентів у складі лігатур не виявлено. Збільшення від 3 до 5 мас.% вмісту лігатури не призводить до помітного зростання втрати маси металевих композитів. Проте, найбільша втрата маси досягається при введенні 7 мас.% лігатури.

Густина металевих композитів вища в середньому на 0,8 % у порівнянні з густиною металевих композитів, утворених з лігатурою, синтезованою в системі SiC – Fe₂O₃. Закономірність впливу масової частки SiC у складі лігатури на густину спостерігається аналогічним чином як і при використанні лігатури синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃. Густина залежить від фазового складу та відсоткового вмісту лігатури, і становить 7,20–7,81 г/см³ (див. табл. 5.14).

Механічні характеристики кованих металевих композитів в залежності від кількості одного типу лігатури, представлені в таблиці 5.15. Встановлено, що показник границі плинності, пластичної деформації та мікротвердість залежить від відсоткового вмісту лігатури.

Таблиця 5.15 – Механічні характеристики кованих металевих композитів, утворених з додаванням лігатури № 3* (56,3SiC13,9Fe₂Si12,7Fe₅Si₃11,8SiO₂ 5,3FeO) (мас.%), синтезованої в системі 70 SiC – 30 СКЗР (мас.%), після сплавлення при 1700 °С

Вміст лігатури, мас. %	Густина, ρ, г/см ³	Границя плинності, σ _{0,2} ^c , МПа	Границя міцності, σ _B ^c , МПа	Пластична деформація, ε, %	Мікротвердість, HV 0,2, ГПа
3	7,76	1251	1960	31,1	4,4
5	7,62	1095	1725	30,0	4,4
7	7,62	994	1353	8,0	4,9
22Х2Г2Р	–	980	1230	6,0	–

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

Збільшення відсоткового вмісту лігатури призводить до зниження показників границі плинності та пластичної деформації. Максимальні їх значення досягаються при введенні 3 мас.% лігатури, і становлять 1251 МПа і 31,1 % відповідно.

Значення мікротвердості не корелюють з показниками границі плинності. Максимальні їх значення досягаються при введенні 7 мас.% лігатури, і становлять 4,9 ГПа. Зростання показника мікротвердості при збільшенні відсоткового вмісту лігатури пов'язано зі збільшенням частки карбідної складової, що формується в процесі розчинення лігатури.

Сплавлені та ковани металеві композити, утворені з додаванням високодисперсної порошкової лігатури № 3*, синтезованої в системі 70 SiC – 30 СКЗР (мас.%), призводять до підвищення механічних характеристик у порівнянні з промисловою конструкційною низьколегованою сталлю марки 22Х2Г2Р (див. табл. 5.15). Це пов'язано з реалізацією дисперсійного зміцнення заліза високодисперсними частинками цементиту складу Fe_3C та FeC , як це раніше було продемонстровано в пункті 5.1.2.

Закономірність впливу відсоткового вмісту лігатури на механічні характеристики кованих металевих композитів спостерігається аналогічним чином як і при використанні лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe_2O_3 (див. табл. 5.8 і 5.15). Порівняльні характеристики механічних властивостей кованих металевих композитів показують, що дані показників границі плинності не суттєво нижчі по відношенню до показників границі плинності металевих композитів, утворених з лігатурою, синтезованою в системі SiC – Fe_2O_3 , але при цьому зростає пластична деформація в середньому на 10 %. Більш детальний аналіз показує, що використання 3 мас.% лігатури призводить до подібних значень показників границі плинності в порівнянні з кованими металевими композитами, утвореними з 3 мас.% лігатури № 3, синтезованої в системі 70 SiC – 30 Fe_2O_3 (мас.%) (див. табл. 5.8 і 5.15). При 5 мас.% лігатури значення показника границі плинності нижчі на 10 %. Значення пластичної деформації при цьому вищі на 7 і 12 % відповідно. В складі лігатури № 3*, синтезованої в

системі 70 SiC – 30 СКЗР (мас.%), вміст оксидних фаз більший, ніж у лігатурі № 3, синтезований в системі 70 SiC – 30 Fe₂O₃ (мас.%) (див. табл. 5.1 і 5.2). Оксидні сполуки, що містяться в порошковій лігатурі № 3* сприяють більш кращому очищенню границь зерен від оксидів та формуванню їх досконалого стану отриманого металевого композиту, а ніж у металевих композитів, утворених з лігатурою № 3, синтезованою в системі 70 SiC – 30 Fe₂O₃ (мас.%).

Використання 7 мас.% лігатури дещо відрізняється від встановлених закономірностей. Додавання 7 мас.% лігатури призводить до нижчих значень пластичної деформації на 52 %. Це може бути пов'язано із температурним режимом отримання металевих композитів. Також, збільшення масової частки оксидних фаз може призводити до зниження пластичної деформації. Можливо в процесі плавлення не всі оксидні фази у складі лігатури відшлаковуються, що призводить до можливої присутності дисперсних оксидних частинок у структурі металевих композитів які впливають на їх пластичність.

В цілому, використання лігатури № 3*, синтезованої в системі SiC – СКЗР, призводить до подібних значень механічних характеристик сплавлених і кованих металевих композитів у порівнянні з лігатурою № 3, синтезованою в системі SiC – Fe₂O₃.

5.2.3.1. Механічні властивості металевих композитів з вмістом 5 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР.

Як раніше нами було встановлено (див. розділ 3), при заміні оксиду заліза дисперсним порошком СКЗР (ТУ 14-9-385-92) істотних змін у формуванні фазового складу не відбувається (табл. 5.16). Основними продуктами взаємодії є також фази карбіду кремнію, силіцидів заліза, оксиду та оксинітриду кремнію. Закономірним є зменшення вмісту вторинного високодисперсного карбіду кремнію та зростання силіцидів заліза і оксидних фаз у порошкових лігатурах

при зменшенні масової частки SiC у вихідній суміші. Встановлено значне збільшення вмісту оксидних фаз, зокрема SiO₂, у порівнянні з продуктами, отриманими з використанням порошку оксиду заліза (див. табл. 5.11). Причиною цього є склад СКЗР, який містить до 20 мас.% оксиду кремнію (ТУ 14-9-385-92).

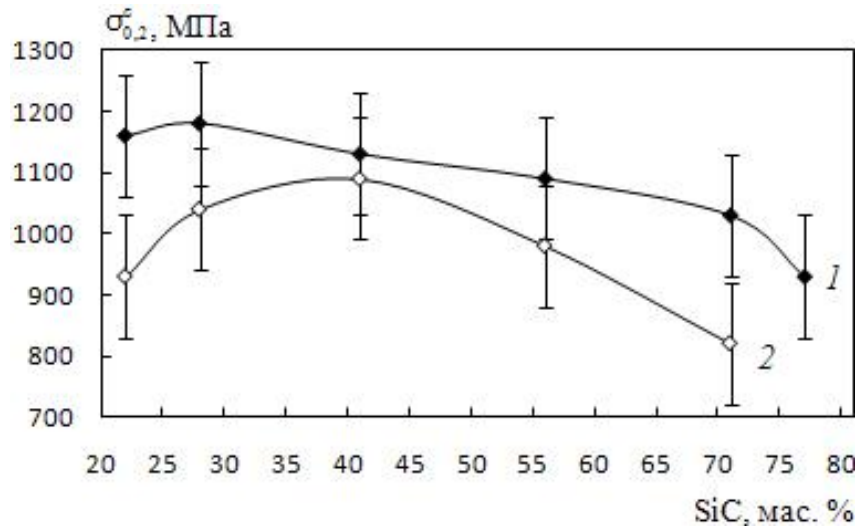
Таблиця 5.16 – Фазовий склад лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР при 1400 °С у середовищі аргону

№ складу лігатури	Вихідний склад лігатури перед термообробкою, мас.%	Вміст фаз лігатури, мас. %		
		Карбід кремнію	Силіциди заліза	Нітрид, оксинітрид та оксид кремнію
1*	90 SiC – 10 СКЗР	76,7	9,8	13,5
2*	80 SiC – 20 СКЗР	70,8	19,9	9,3
3*	70 SiC – 30 СКЗР	56,3	26,6	17,1
4*	60 SiC – 40 СКЗР	40,7	31,4	27,9
5*	50 SiC – 50 СКЗР	28,2	39,7	32,1
6*	40 SiC – 60 СКЗР	22,1	44,9	33,0

Залежність показника границі плинності кованих та після відпалу металевих композитів утворених з додаванням 5 мас.% порошкової лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – СКЗР, від вмісту SiC у складі лігатур, представлена на рисунку 5.16. Зростання масової частки SiC та зниження силіцидів заліза в складі лігатур призводить до зниження границі плинності.

Падіння показника границі плинності в залежності від масової частки SiC відбувається аналогічно як і для 7 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃ (див. рис. 5.10 і 5.16) (крива 1). Показник границі плинності кованих металевих композитів складає 902–1176 МПа в залежності від складу лігатури (див. рис. 5.16) (крива 1). Додавання лігатури № 5* і 6*, що містить 28,2 і 22,1 мас.% SiC відповідно не призводить до помітної зміни показника границі

плинності. Фактично, розбіжності цих даних пов'язані з межею похибки вимірювання. Це, можливо, пов'язано з майже однаковим вмістом SiC у складі лігатури (див. табл. 5.16). Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 5*, що містить 28,2 мас.% SiC, і становить 1176 МПа.



1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та відпал

Рисунок 5.16 – Залежність границі плинності металевих композитів, утворених з додаванням 5 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – СКЗР, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

Виявлено вплив масової частки оксидних фаз на показник границі плинності в порівнянні з даними показників границі плинності кованих металевих композитів, утворених з 5 мас.% лігатур, синтезованих у системі SiC – Fe₂O₃. Збільшення частки оксидних фаз призводить до зростання показників границі плинності. Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 5*, що містить 28,2 мас.% SiC та відповідає 32,1 мас.% вмісту оксидних фаз у складі лігатури. Мінімальне значення встановлено при введенні лігатури № 1*, що містить 76,7 мас.% SiC та відповідає 13,5 мас.% вмісту оксидних фаз у складі лігатури. Це, можливо, пов'язано з тим, що

оксидні сполуки сприяють очищенню границь зерен від оксидів за рахунок більш ефективного відшлаковування та формуванню їх досконалого стану.

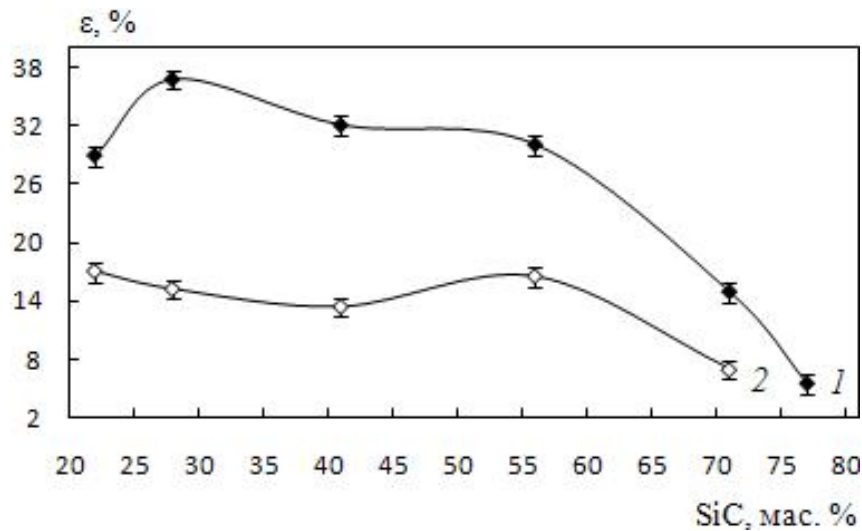
Кований металевий композит з додаванням лігатури № 2*, що містить 70,8 мас.% SiC володіє вищими значеннями показника границі плинності в порівнянні з металевим композитом, утвореним з лігатурою № 1*, що містить 76,7 мас.% SiC (див. рис. 5.16) (крива 1). Це пов'язано з вищим вмістом SiO₂ у складі лігатури. Вміст SiO₂ у складі лігатури № 2* складає 9,3 мас.%, а в складі лігатури № 1* – 4,0 мас.% (див. табл. 5.2). Незважаючи на 13,5 мас.% вміст нітридо-оксидних фаз у складі лігатури № 1* (9,5 мас.% Si₂N₂O та 4,0 мас.% SiO₂), що на 31 % більше, ніж у складі лігатури № 2*, все ж таки рівень границі плинності поступається за рахунок ефективнішого сприйняття розплавом заліза оксидних сполук у вигляді SiO₂, а ніж нітридо-оксидних фаз.

Проведення відпалу кованих металевих композитів знижує показники границі плинності в середньому на 15 % (див. рис. 5.16) (крива 2). Показник границі плинності кованих і відпалених металевих композитів складає 819–1086 МПа в залежності від складу лігатури. Залежність показників границі плинності від масової частки SiC у складі лігатур проявляється аналогічним чином як і в кованих металевих композитів (див. рис. 5.16) (крива 1 і 2).

Значення пластичної деформації кованих металевих композитів корелює з показниками границі плинності (див. рис. 5.17) (крива 1).

Значення пластичної деформації кованих металевих композитів становить 5,5–36,7 % в залежності від складу лігатур (див. рис. 5.17) (крива 1). Встановлено, що пластична деформація також залежить від фазового складу лігатури. Зростання масової частки SiC та зниження силіцидів заліза у складі лігатур призводить до зниження пластичної деформації. Збільшення частки оксидних фаз призводить до зростання пластичної деформації. Оксидні сполуки сприяють очищенню границь зерен від оксидів за рахунок більш ефективного відшлаковування та формуванню їх досконалого стану, що впливає на пластичність металевих композитів. Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 5*, що містить 28,2 мас.% SiC, і становить понад 36,7 %.

Це також відповідає максимальному значенню показника границі плинності – 1176 МПа (див. рис. 5.16 і 5.17) (крива 1).



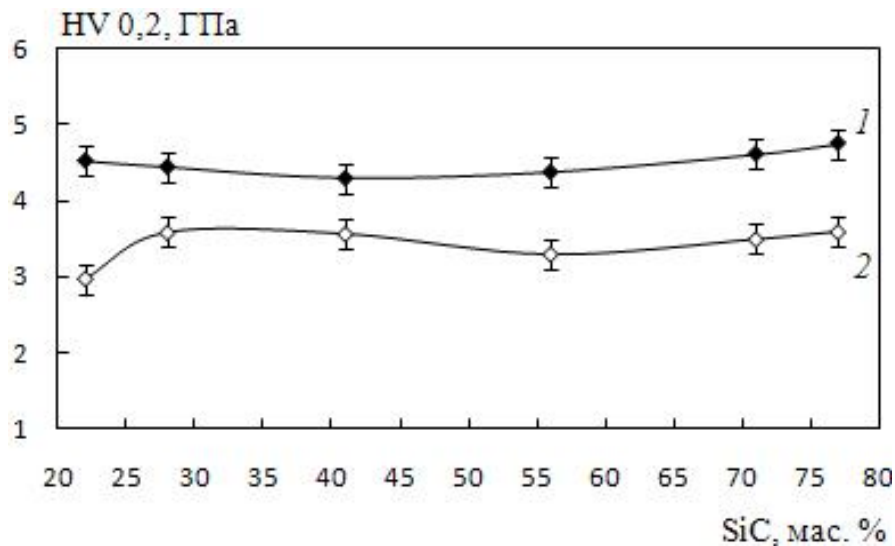
1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та відпал

Рисунок 5.17 – Залежність пластичної деформації металевих композитів, утворених з додаванням 5 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – СКЗР, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

Відпал кованих металевих композитів призводить до аналогічної поведінки значень пластичної деформації як для кованих металевих композитів (див. рис. 5.17) (крива 2). Відбувається зростання пластичної деформації зі зниженням показника границі плинності (див. рис. 5.16 і 5.17) (крива 2). Вплив відпалу на значення пластичної деформації не проявляється при додаванні лігатури № 2*, що містить 70,8 мас.% SiC. Додавання лігатури № 2* призводить до зниження як пластичної деформації, так і показника границі плинності. Слід зазначити, що в металевому композиті з 5 мас.% вмістом лігатури № 2* у процесі гарячого кування виникали тріщини. Це може впливати на механічні характеристики отриманих металевих композитів. Як відомо, в процесі відпалу відбувається усунення внутрішніх напруг, що призводить до зниження твердості та підвищення їх пластичності та в'язкості. Максимальне значення

пластичної деформації досягається при введенні лігатури № 3*, що містить 56,3 мас.% SiC, і становить 17,4 %. Показник границі плинності при цьому становить 979 МПа.

Значення мікротвердості кованих металевих композитів не корелюють з показниками границі плинності (рис. 5.18) (крива 1).



1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та відпал

Рисунок 5.18 – Залежність мікротвердості металевих композитів, утворених з додаванням 5 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – СКЗР, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

Залежність значень мікротвердості від масової частки SiC у складі лігатури проявляється аналогічно як для 5 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃ (див. рис. 5.9 і 5.18) (крива 1). Мікротвердість кованих металевих композитів становить 4,3–4,8 ГПа у залежності від складу лігатури. Встановлено, що мікротвердість не залежить від фазового складу лігатури. Фактично, розбіжності цих даних пов'язані з межею похибки вимірювання. Зростання масової частки SiC та зниження силіцидів заліза у складі лігатури не призводить до помітних змін мікротвердості. Впливу частки оксидних фаз на

значення мікротвердості також не виявлено. Максимальне значення мікротвердості досягається при введенні лігатури № 1*, що містить 76,7 мас.% SiC, і становить 4,8 ГПа. Показник границі плинності при цьому становить 902 МПа.

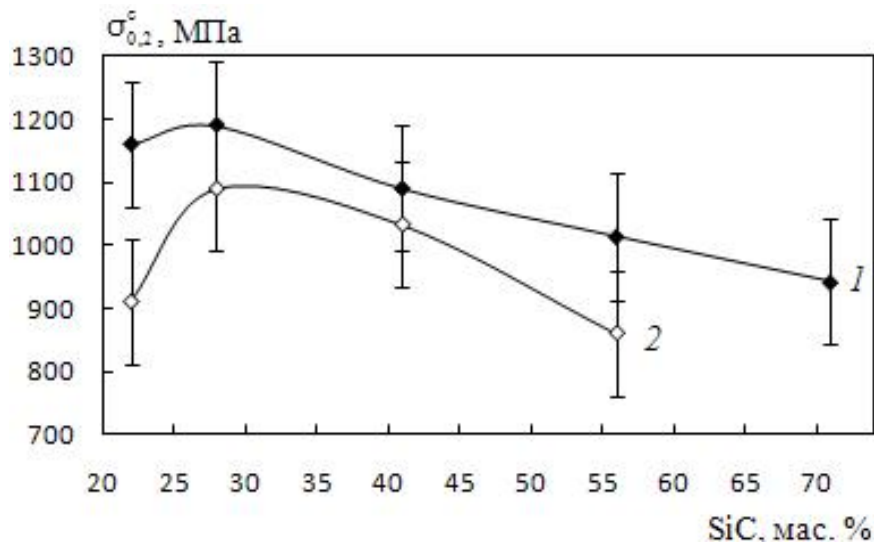
Проведення відпалу кованих металевих композитів знижує мікротвердість в середньому на 24 % (див. рис. 5.18) (крива 2). Залежність значень мікротвердості від масової частки SiC у складі лігатури проявляється аналогічним чином як і в кованих металевих композитів (див. рис. 5.18) (крива 1 і 2). Мікротвердість кованих і відпалених металевих композитів становить 3,0–3,6 ГПа у залежності від складу лігатури.

Ковані металеві композити з додаванням 5 мас.% лігатур, синтезованих у системі SiC – СКЗР, володіють значеннями показників границі плинності та пластичної деформації нижчими в середньому на 13 і 36 % відповідно в порівнянні з металевими композитами, утвореними з 5 мас.% лігатур, синтезованих у системі SiC – Fe₂O₃. Однак значення мікротвердості не відрізняються (див. рис. 5.7–5.9 і 5.16–5.18).

5.2.3.2. Механічні властивості металевих композитів з вмістом 7 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР.

Залежність показника границі плинності кованих та після відпалу металевих композитів, утворених з додаванням 7 мас.% порошкової лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – СКЗР, від вмісту SiC у складі лігатур, представлена на рисунку 5.19. Встановлено, що показник границі плинності також залежить від фазового складу лігатури. Однак, фазовий склад лігатури більш суттєво впливає на показники границі плинності в порівнянні з показниками границі плинності кованих металевих композитів, утворених з 5 мас.% лігатур такого ж складу (див. рис. 5.16 і 5.19) (крива 1). Зростання

масової частки SiC та зниження силіцидів заліза в складі лігатур призводить до зниження границі плинності (див. табл. 5.16).



1 – гаряче кування; *2* – гаряче кування та відпал

Рисунок 5.19 – Залежність границі плинності металевих композитів, утворених з додаванням 7 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – СКЗР, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

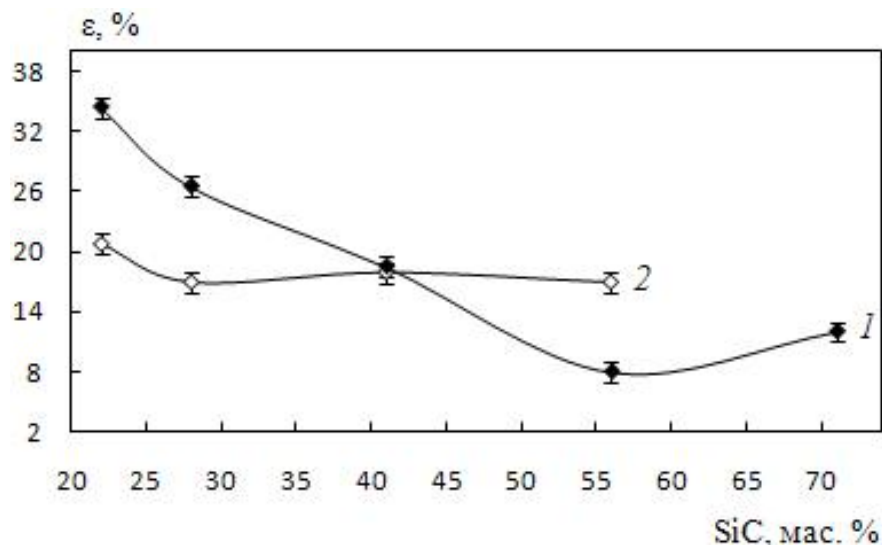
При збільшенні від 5 до 7 мас.% вмісту лігатури зростання показників границі плинності не відбувається (див. рис. 5.16 і 5.19) (крива *1*). Це пов'язано з тим, що збільшення від 5 до 7 мас.% лігатур призводить відповідно до зростання масової частки всіх компонентів лігатури. Падіння показника границі плинності в залежності від частки SiC відбувається аналогічно як для 5 мас.% лігатури такого ж складу. Спостерігається також подібна залежність показника границі плинності від частки SiC як і для 7 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, (див. рис. 5.10 і 5.19) (крива *1*).

Збільшення масової частки оксидних фаз призводить до зростання показників границі плинності аналогічно як для 5 мас.% лігатури такого ж складу (див. рис. 5.16 і 5.19) (крива *1*). Максимальне її значення досягається

при введенні лігатури № 5*, що містить 28,2 мас.% SiC, і становить 1181 МПа. Це, можливо, пов'язано з високим вмістом оксидних фаз у складі лігатури № 5*, що становить 32,1 мас.% (див. табл. 5.16). Показник границі плинності кованих металевих композитів складає 942–1181 МПа у залежності від складу лігатури (див. рис. 5.10) (крива 1).

Проведення відпалу кованих металевих композитів знижує показники границі плинності в середньому на 12 % (див. рис. 5.19) (крива 2). Залежність показників границі плинності від масової частки SiC у складі лігатур проявляється аналогічним чином як і в кованих металевих композитів (див. рис. 5.19) (крива 1 і 2). Показник границі плинності відпалених металевих композитів складає 857–1086 МПа в залежності від складу лігатури.

Значення пластичної деформації кованих металевих композитів корелює з показниками границі плинності (рис. 5.20) (крива 1).



1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та відпал

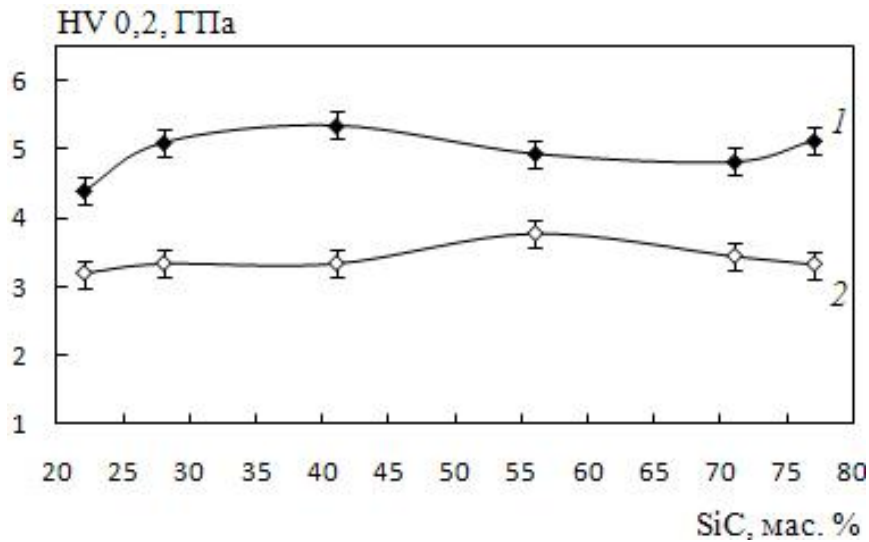
Рисунок 5.20 – Залежність пластичної деформації металевих композитів, утворених з додаванням 7 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – СКЗР, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

Спостерігається аналогічна залежність значень пластичної деформації від масової частки SiC як для 5 мас.% лігатури такого ж складу, так і для 5 і 7 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – Fe₂O₃, (див. рис. 5.8, 5.11, 5.17 і 5.20) (крива 1). Збільшення частки оксидних фаз також призводить до зростання пластичної деформації як і для 5 мас.% лігатури такого ж складу. Однак, фазовий склад лігатури більш суттєво впливає на значення пластичної деформації в порівнянні зі значеннями пластичної деформації кованих металевих композитів, утворених з 5 мас.% лігатури. Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 6*, що містить 22,1 мас.% SiC та найвищий вміст оксидних фаз (до 33,0 мас.%), і становить понад 34,4 %. Показник границі плинності при цьому становить 1160 МПа (див. рис. 5.19 і 5.20) (крива 1). Значення пластичної деформації кованих металевих композитів становить 8,0–34,4 % у залежності від складу лігатури (див. рис. 5.20) (крива 1).

Відпал кованих металевих композитів призводить до аналогічної поведінки значень пластичної деформації як для кованих металевих композитів (див. рис. 5.20) (крива 1 і 2) лише в межах 22,1–28,2 мас.% вмісту SiC. Зростання масової частки SiC від 28,2 до 56,3 мас.% у складі лігатур не призводить до зміни пластичної деформації. Фактично, розбіжності цих даних пов'язані з межею похибки вимірювання.

Відбувається зростання пластичної деформації зі зниженням показника границі плинності (див. рис. 5.19 і 5.20) (крива 2). Вплив відпалу на значення пластичної деформації в повному обсязі проявляється при додаванні лігатури № 6*, що містить 22,1 мас.% SiC. Відпал кованих металевих композитів з лігатурою № 6* призводить до зниження показника границі плинності та зростання пластичної деформації. Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 6*, що містить 22,1 мас.% SiC, і становить понад 20,8 %. Показник границі плинності при цьому становить 910 МПа.

Значення мікротвердості кованих металевих композитів не корелюють з показниками границі плинності (рис. 5.21) (крива 1).



1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та відпал

Рисунок 5.21 – Залежність мікротвердості металевих композитів, утворених з додаванням 7 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – СКЗР, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

Мікротвердість кованих металевих композитів становить 4,4–5,3 ГПа у залежності від складу лігатури. Вплив фазового складу лігатур на значення мікротвердості аналогічно як і для 5 мас.% лігатури такого ж складу (див. рис. 5.18 і 5.21) (крива 1). Встановлено, що мікротвердість не залежить від фазового складу лігатури. Фактично, розбіжності цих даних пов'язані з межею похибки вимірювання. Зростання масової частки SiC та зниження силіцидів заліза у складі лігатури не призводить до помітних змін мікротвердості. Впливу частки оксидних фаз на значення мікротвердості також не виявлено. Максимальне значення мікротвердості досягається при введенні лігатури № 4*, що містить 40,7 мас.% SiC, і становить 5,3 ГПа. Показник границі плинності при цьому становить 1090 МПа.

Проведення відпалу кованих металевих композитів знижує мікротвердість в середньому на 31 % (див. рис. 5.21) (крива 2). Залежність значень мікротвердості від масової частки SiC у складі лігатури проявляється

аналогічним чином як і в кованих металевих композитів (див. рис. 5.21) (крива 1 і 2). Впливу частки оксидних фаз на значення мікротвердості металевих композитів також не виявлено. Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 3*, що містить 56,3 мас.% SiC, і становить 3,8 ГПа. Показник границі плинності при цьому становить 857 МПа. Мікротвердість кованих і відпалених металевих композитів становить 3,2–3,8 ГПа у залежності від складу лігатури.

Ковані металеві композити з додаванням 7 мас.% лігатур володіють нижчими значеннями показників границі плинності та пластичної деформації в порівнянні з кованими металевими композитами, утвореними з 5 мас.% лігатур. Однак значення мікротвердості дещо кращі (див. рис. 5.16–5.21) (крива 1). Це, можливо, пов'язано зі зростанням масової частки SiC, силіцидів заліза та оксидних фаз у складі лігатур. Про це свідчить помітне зниження густини металевих композитів з додаванням 7 мас.% лігатур у порівнянні з кованими металевими композитами, утвореними з 5 мас.% лігатур.

Ковані металеві композити з додаванням 7 мас.% лігатур, синтезованих у системі SiC – СКЗР, мають вищі значення показників границі плинності та пластичної деформації в середньому на 5 і 40 % відповідно в порівнянні з металевими композитами, утвореними з 7 мас.% лігатур, синтезованих у системі SiC – Fe₂O₃. Однак значення мікротвердості не відрізняються (див. рис. 5.10–5.12 і 5.19–5.21).

В цілому, використання лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР, призводить до подібних значень механічних характеристик сплавлених і кованих металевих композитів у порівнянні з лігатурою, синтезованою в системі SiC – Fe₂O₃.

5.2.3.3. Вплив холодної ущільнюючої прокатки на механічні властивості металевих композитів з вмістом 3 мас.% лігатури, синтезованої в системі SiC – СКЗР.

Залежність показника границі плинності кованих і холоднокатаних металевих композитів, утворених з додаванням 3 мас.% порошкової лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – СКЗР, від вмісту SiC у складі лігатури, представлена на рисунку 5.22. Встановлено, що показник границі плинності, залежить від фазового складу лігатури. Зростання масової частки SiC у складі лігатури призводить до зростання границі плинності.

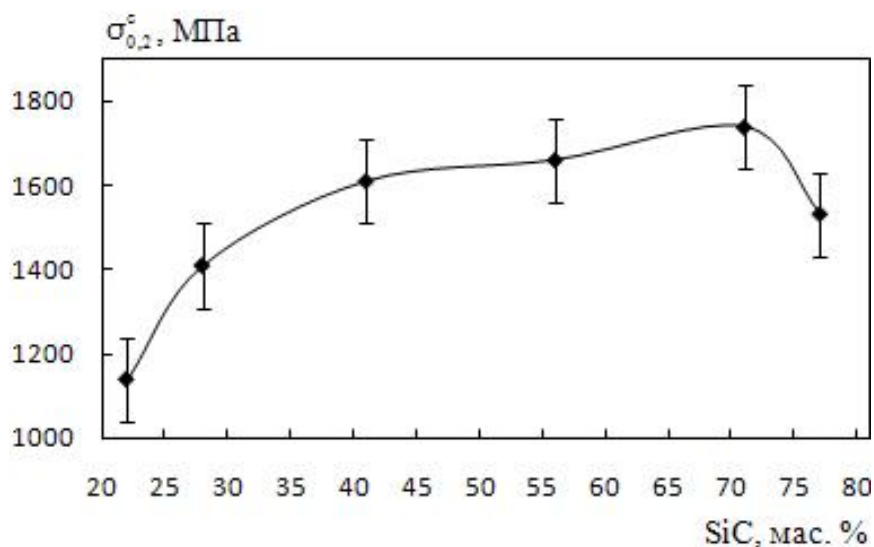


Рисунок 5.22 – Залежність границі плинності кованих і холоднокатаних металевих композитів, утворених з додаванням 3 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – СКЗР, від вмісту SiC у складі лігатур

Показник границі плинності кованих і холоднокатаних металевих композитів складає 1140–1738 МПа у залежності від складу лігатури (див. рис. 5.22). Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 2*, що містить 70,8 мас.% SiC, і становить 1738 МПа. Кований та холоднокатаний

металевий композит з додаванням лігатури № 2*, що містить 70,8 мас.% SiC мають вищі значення показника границі плинності в порівнянні з металевим композитом, утвореним з лігатурою № 1*, що містить 76,7 мас.% SiC (див. рис. 5.22). Це пов'язано з нижчим вмістом оксидних фаз у складі лігатури. Вміст нітридо-оксидних фаз у складі лігатури № 2* складає 9,3 мас.%, а в складі лігатури № 1* – 13,5 мас.% (див. табл. 5.16). Незважаючи на 76,7 мас.% вміст карбиду кремнію в складі лігатури № 1*, що на 8 % більше ніж у складі лігатури № 2*, все ж таки рівень границі плинності поступається за рахунок ефективнішого сприйняття розплавом заліза без оксидних складових лігатури. Загальний вміст таких фаз різний для лігатури № 1* та № 2* і становить 86,5 мас.% та 90,7 мас.% відповідно. Це може бути причиною переваги значення границі плинності. Структура кованих і холоднокатаних металевих композитів характеризується наявністю карбідних пластинчатих утворень товщиною 20–25 нм з середньою відстанню між ними до 150 нм (див. рис. 5.5).

Залежність пластичної деформації кованих і холоднокатаних металевих композитів від вмісту SiC у складі лігатури, представлена на рисунку 5.23.

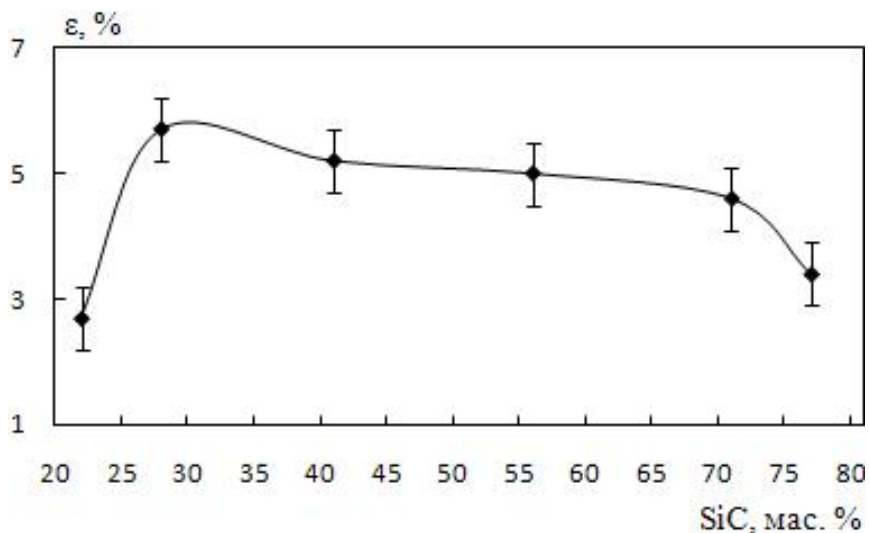
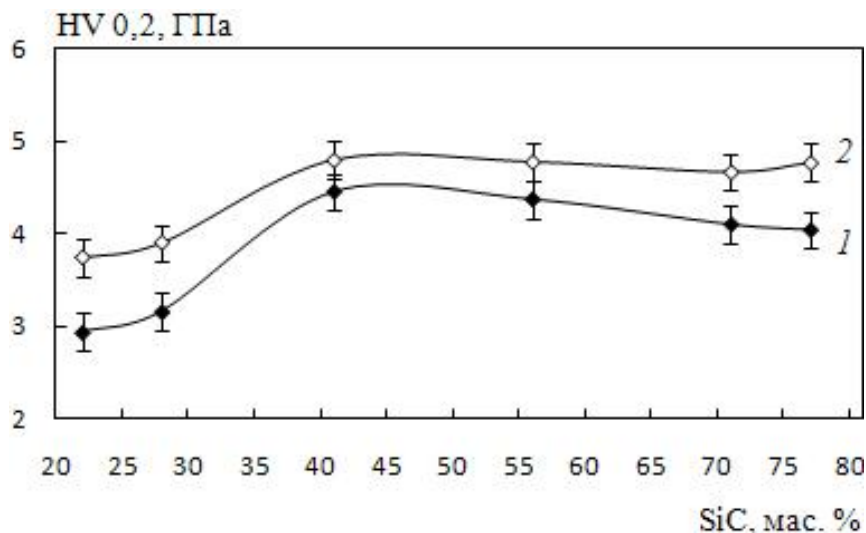


Рисунок 5.23 – Залежність пластичної деформації кованих і холоднокатаних металевих композитів, утворених з додаванням 3 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – СКЗР, від вмісту SiC у складі лігатур

Встановлено, що пластична деформація залежить також від фазового складу лігатури.

Значення пластичної деформації кованих і холоднокатаних металевих композитів корелює з показниками границі плинності лише в межах 22,1–28,2 мас.% вмісту SiC. Зростання масової частки SiC від 28,2 до 76,7 мас.% у складі лігатур призводить до зниження пластичної деформації. Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 5*, що містить 28,2 мас.% SiC, і становить 5,7 %. Показник границі плинності при цьому становить 1410 МПа. Значення пластичної деформації кованих і холоднокатаних металевих композитів становить 2,7–5,7 % у залежності від складу лігатури. Відомо, що при холодній прокатці відбуваються міжзеренні та внутрізеренні руйнування, з'являються мікроскопічні тріщини, які з ростом ступеню деформації збільшуються, що й призводить до зниження пластичності металу.

Залежність мікротвердості кованих і холоднокатаних металевих композитів від вмісту SiC у складі лігатур, представлена на рисунку 5.24.



1 – гаряче кування; 2 – гаряче кування та холодна прокатка

Рисунок 5.24 – Залежність мікротвердості металевих композитів, утворених з додаванням 3 мас.% лігатури різного складу, синтезованої в системі SiC – СКЗР, від вмісту SiC у складі лігатур після різних обробок

Встановлено, що мікротвердість залежить також від фазового складу лігатури. Зростання масової частки SiC у складі лігатури призводить до зростання мікротвердості.

Значення мікротвердості кованих і холоднокатаних металевих композитів корелюють з показниками границі плинності (див. рис. 5.22 і 5.24) (крива 2). Максимальне її значення досягається при введенні лігатури № 4*, що містить 40,7 мас.% SiC, і становить 4,8 ГПа. Показник границі плинності при цьому становить 1610 МПа. Спостережуваний максимум значення мікротвердості фактично знаходиться в межах похибки вимірювання. Це може свідчити про сталість цієї величини при зростанні SiC від 40,7 до 76,7 мас.%, що міститься в складі лігатур № 4*–1* (див. рис. 5.24) (крива 2). Це, можливо, пов'язано з нижчим вмістом оксидних фаз у складі лігатур № 1*–4*, що становить 13,5–27,9 мас.% (див. табл. 5.16). Мікротвердість кованих і холоднокатаних металевих композитів становить 3,7–4,8 ГПа в залежності від складу лігатури.

Проведення холодної прокатки кованих металевих композитів підвищує мікротвердість в середньому на 17 % (див. рис. 5.24) (крива 1 і 2). Залежність значень мікротвердості від масової частки SiC у складі лігатури проявляється аналогічним чином як і в кованих металевих композитів.

Проведення холодної ущільнюючої прокатки кованих металевих композитів підвищує показники границі плинності на 33 % у порівнянні зі зразками після гарячого кування (табл. 5.17). Причиною формування високих показників міцності та низької пластичної деформації в сформованих металевих композитах після процесів кування та холодної прокатування є зростання густини дислокацій.

Таблиця 5.17 – Механічні характеристики металевих композитів утворених з додаванням 3 мас.% лігатури № 3* ($56,3\text{SiC}13,9\text{Fe}_2\text{Si}12,7\text{Fe}_5\text{Si}_3$ $11,8\text{SiO}_25,3\text{FeO}$) (мас.%), синтезованої в системі 70 SiC – 30 СКЗР (мас.%), після різних обробок

Механічні характеристики	Ковані	Ковані та холоднокатані	Ковані, холоднокатані та відпалені
Границя плинності, $\sigma_{0,2}^c$, МПа	1251	1660	652
Границя міцності, σ_B^c , МПа	1925	1960	1373
Пластична деформація, ϵ , %	31,1	5,0	30,5
Мікротвердість, HV 0,2, ГПа	4,4	4,8	2,9

Відпал кованих і холоднокатаних металевих композитів призводить до зниження показників границі плинності на 61 %, а мікротвердості на 40 % (див. табл. 5.17). Значення пластичної деформації при цьому підвищуються майже в 6 разів. Відомо, що при обробці матеріалу тиском у холодному стані відбувається її наклеп, що призводить до утворення значних внутрішніх напруг, спотворення кристалічної ґратки та видовженню в одному напрямку зерен. Слід зазначити, що температура відпалу (700 °С) не перевищувала температуру переходу α -Fe у γ -Fe, тобто всі релаксаційні процеси у структурі проходили в умовах стабільності фази фериту.

Ковані та холоднокатані металеві композити з додаванням 3 мас.% лігатур, синтезованих у системі SiC – СКЗР, характеризуються нижчими значеннями показників границі плинності в середньому на 10 % та мікротвердості – на 5 % у порівнянні з металевими композитами, утвореними з 3 мас.% лігатур, синтезованих у системі SiC – Fe₂O₃. Однак, значення пластичної деформації вищі в середньому на 9 % (див. рис. 5.13–5.15 і 5.22-5.24). Це, можливо, пов'язано з тим, що лігатури, синтезовані в системі SiC – СКЗР, мають більший вміст SiC та оксидних фаз у порівнянні з лігатурами, синтезованими в системі SiC – Fe₂O₃ (див. табл. 5.11 і 5.16).

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.

5.3. Висновки до п'ятого розділу

Експериментальні дані, представлені у цьому розділі, опубліковано в [152, 164–167].

1. Формування металевих композитів на основі заліза з використанням синтезованих високодисперсних порошкових продуктів у системі SiC – Fe₂O₃, як лігатури, 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.

2. Загальною характеристикою структури досліджуваних металевих композитів є прояв високої дисперсності, що пов'язаний із структурою перліту. Карбідні 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 металевих композитів в цілому. Встановлено, що найбільш однорідна і високодисперсна структура проявляється у металевому композиті з вищим значенням границі плинності.

3. Холодне прокатування попередньо кованих металевих композитів призводить до утворення на зображеннях злому характерного контрасту, що зумовлений наявністю в структурі дислокаційних сіток та текстурованих однорідних за розмірами зерен фериту.

4. Аналіз мікродифракційних картин виявив присутність трьох фаз: α -Fe, Fe_3C та FeC. Наявність на мікродифракційній картині кільцевих рефлексів свідчить про нанокристалічність карбідів Fe_3C та FeC.

5. Введення дисперсної порошкової лігатури, синтезованої в системі 30 SiC – 70 Fe_2O_3 (мас.%), при утворенні металевих композитів на основі порошкового заліза шляхом сплавлення сприяє підвищенню показників границі плинності на 87 % та твердості на 14 % у порівнянні з характеристиками сплавленого порошку заліза. Зміна вмісту лігатури від 1 до 7 мас.% суттєво не впливає на характеристики одержаних металевих композитів.

6. Загартування створених металевих композитів помітно не впливає на досліджувані характеристики, лише при введенні 7 мас.% лігатури, що утворена в системі 30 SiC – 70 Fe_2O_3 (мас.%) відбувається зростання мікротвердості на 50 % за рахунок збільшення частки карбідної складової, що в процесі розчинення лігатури сприяє формуванню твердого розчину.

7. Сплавлені та ковани металеві композити, утворені з додаванням 3 мас.% порошкової лігатури, синтезованої в системі 70 SiC – 30 Fe_2O_3 (мас.%), характеризуються вищими показниками границі плинності на 26 % та пластичної деформації у 4,8 рази у порівнянні з характеристиками сталі марки 22Х2Г2Р.

8. Використання лігатур, утворених у системах 10-30 SiC – 90-70 Fe_2O_3 (мас. %) у кількості 3 мас.% призводить до формування таких станів, які сприяють холодним прокатуванням гарячекованих металевих композитів досягнути високих показників границі плинності (до 1390 МПа) та короткочасної міцності (до 1860 МПа).

9. Відпал кованих металевих композитів при 700 °С 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.

10. Проведення холодного прокатування гарячекованих металевих композитів, утворених з додаванням порошкової лігатури, синтезованої в системі $x \text{ SiC} - (100-x) \text{ Fe}_2\text{O}_3$, де $x = 40-90$ мас.%, у кількості 3 мас.% сприяє підвищенню показників границі плинності від 1420 до 1790 МПа залежно від складу лігатури. Відпал цих металевих композитів при 700 °С призводить до зниження границі плинності на 54 %.

11. Заміна оксиду заліза на СКЗР при синтезуванні порошкових лігатур не призводить до суттєвих змін при сплавленні металевих композитів на основі порошкового заліза. Використання лігатури, 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 – Fe₂O₃.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В результаті виконаних досліджень вирішена актуальна науково-технічна задача з отримання порошкового продукту при взаємодії нанорозмірного карбїду 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 заліза, оксиду та оксинїтриду кремнію. Виявлено, що взаємодія нанорозмірного карбїду кремнію з α-Fe₂O₃ в середовищі аргону супроводжується утворенням цементиту (Fe₃C), а при заміні оксиду заліза диспергованим порошком СКЗР формуванням високовуглецевого карбїду заліза (Fe₇C₃). Подрібнення синтезованих продуктів дозволяє отримати композиційний дисперсний порошок з мінімальним середнім розміром частинок 100 нм.

2. Вперше виявлено, що процес взаємодії нанорозмірного SiC з α-Fe₂O₃ у вакуумі призводить, поряд з відновленням оксиду заліза, до синтезування вторинного SiC з параметром ґратки, що відповідає стандартному значенню кубічного β-SiC, за рахунок низького парціального тиску CO, що утворюється при відновленні оксиду заліза. Така ж взаємодія в середовищі аргону супроводжується синтезом вторинного SiC зі зниженим параметром ґратки. Заміна α-Fe₂O₃ 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 кубічного β-SiC.

3. Встановлено, що формування композитів з керамічною матрицею на основі оксиду алюмінію з використанням синтезованих у системах SiC – Fe₂O₃ та SiC – СКЗР високодисперсних порошкових продуктів при вільному спіканні відбувається з частковим розчиненням компонентів і формуванням однорідної структури твердого розчину та утворенням нових фаз. Підвищені характеристики зумовлені впливом високодисперсних частинок карбідних та силіцидних фаз, а також трансформацією гексагональної структури оксиду алюмінію у кубічну модифікацію (AlN)_x·(Al₂O₃)_{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 полікристалічного 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 (70,8SiC11,3Fe₂Si8,6Fe₅Si₃9,3SiO₂) (мас.%), що синтезується в системі 80 SiC – 20 СКЗР (мас.%). Виготовлені прототипи різальних пластин із створеної кераміки на основі оксиду алюмінію з додаванням 15 мас.% високодисперсного порошкового продукту (лігатури) складу (42,7SiC27,7Fe₂Si13,9Fe₅Si₃6,4β-Si₃N₄9,3Si₂N₂O) (мас.%), що синтезована в системі 60 SiC – 40 Fe₂O₃ (мас.%), продемонстрували при обробці загартованих легованих сталей 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 %.

5. Вперше встановлено, що використання синтезованих у системах xSiC – (100-x)Fe₂O₃ та xSiC – (100-x)СКЗР, де x = 40–90 мас.% високодисперсних порошкових продуктів (лігатур) у кількості 3 мас.% при утворенні композитів з металевою матрицею на основі порошкового заліза шляхом сплавлення призводить до формування таких станів, які при холодному прокатуванні гарячечованих 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 карбиду заліза складають 20–25 нм в поперечині, а відстань між ними не перевищує 150 нм, що свідчить про наноструктурованість одержаних композитів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бережной А. С. Кремний и его бинарные системы / А. С. Бережной. – К. : АН УССР, 1958. – 251 с.
2. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин – Москва : Metallurgy, 1977. – 216 с.
3. Неметаллические тугоплавкие соединения / [Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. С. Бартницкая и др.]. – Москва : Metallurgy, 1985 – 224 с.
4. Карбид кремния : [сб. науч. ст. / под ред. Г. Хениша, Р. Роя ; пер. с англ. С. Н. Горина]. – Москва : Мир, 1972. – 386 с.
5. Lebedev A. A. Heterojunctions and superlattices based on silicon carbide / A. A. Lebedev // Semiconductor science and technology. – 2006. – Vol. 21, Iss. 6. – P. R17–R34.
6. Гнесин Г. Г. Бескислородные керамические материалы / Г. Г. Гнесин – К. : Техніка, 1987. – 152 с.
7. Андриевский Р. А. Наноразмерный карбид кремния : синтез, структура, свойства / Р. А. Андриевский // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 9. – С. 889–900.
8. Semiconductors and semimetals. Vol. 52. SiC materials and devices / [ed. by R. K. Willardson, Eicke R. Weber] ; ed. by Yoon Soo Park. – San Diego : Academic press, 1998. – 420 p.
9. Harris G. L. Properties of silicon carbide / Gary Lynn Harris. – United Kingdom : IEE, 1995. – 282 p.
10. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин ; под. ред. А. А. Потехина, А. И. Ефимова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Химия, 1991. – 432 с.
11. Pat. 492767 United States, Int. C04B 35/56. Production of artificial crystalline carbonaceous material / Acheson E. G. ; Assignee Acheson E. G. – № 432,482 ; filed 10.05.1892 ; dated 28.02.1893.

12. Пат. 2327638 Российская Федерация, МПК C01B 31/36, B82B 3/00. Способ получения нанопорошка карбида кремния / Галевский Г. В., Галевский С. Г., Руднева В. В., Полях О. А. ; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Сибирский государственный индустриальный университет. – № 2006143225/15 ; заявл. 06.12.2006 ; опубл. 27.06.2008, Бюл. № 18.

13. Семенов А. П. Синтез карбида кремния в мощной плавильной установке под воздействием электронного пучка / А. П. Семенов, Н. Н. Смирнягина, Е. И. Гырылов // Технология минерального сырья : теория и практика : сб. науч. тр. / отв. ред. К. А. Никифоров. – Улан-Удэ, 1993. – С. 156–161.

14. Пат. 88108 Україна, МПК C01B 31/30, C01B 31/36. Спосіб одержання карбиду кремнію / Сорока П. Г., Біла А. О., Смірнова О. С., Тертишний О. О. ; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет". – № а200802934 ; від 06.03.2008 ; опубл. 10.09.2009, Бюл. № 17.

15. Иванова Л. М. Получение поликристаллического карбида кремния термическим разложением метилтрихлорсилана / Л. М. Иванова, А. А. Плетюшкин // Карбид кремния (строение, свойства и области применения) : научное издание / Ин-т проблем материаловедения АН УССР ; отв. ред. И. Н. Францевич. – К, 1966. – С. 151–158.

16. Пат. 2339574 Российская Федерация, МПК C01B 31/36, B82B 3/00. Способ получения высокодисперсного карбида кремния / Севастьянов В. Г., Павелко Р. Г., Симоненко Е. П., Кузнецов Н. Т. ; заявитель и патентообладатель Ин-т общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН). – № 2007105126/15 ; заявл. 12.02.2007 ; опубл. 27.11.2008, Бюл. № 33.

17. Synthesis of high purity Si_3N_4 and SiC powders by CVD method / M. Halamka, S. Kavecky, B. Docekal [et al.] // Ceram-Silikaty. – 2003. – Vol. 47, № 3. – P. 88–93.

18. Пат. 80418 Україна, МПК H01C 17/00. Спосіб отримання порошоків карбиду кремнію / Курмашев Ш. Д., Вікулін І. М., Софронков О. Н. ; заявник і

патентовласник Одеська національна академія зв'язку ім. О. С. Попова. – № u2012 14364 ; від 17.12.2012 ; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 10.

19. Wagner R. S. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth / R. S. Wagner, W. C. Ellis // *Applied physics letters*. – 1964. – Vol. 4, Num. 5. – P. 89–90.

20. SiC nanowire vapor-liquid-solid growth using vapor-phase catalyst delivery / R. V. K. G. Thirumalai, Bharat Krishnan, A. V. Davydov [et al.] // *Journal of materials research*. – 2013. – Vol. 28, No 1. – P. 50–56.

21. Investigation of 3C-SiC growth on Si(111) by vapor–liquid–solid transport using a SiGe liquid phase / S. Berckmans, L. Auvray, G. Ferro [et al.] // *Journal of crystal growth*. – 2012. – Vol. 354, Iss. 1. – P. 119–128.

22. Chen Y. F. Factors affecting the growth of SiC nano-whiskers / Y. F. Chen, X. Z. Liu, X. W. Deng // *Journal of materials science & technology*. – 2010. – Vol. 26, Iss. 11. – P. 1041–1046.

23. Rajesh J. A. Extended vapor–liquid–solid growth of silicon carbide nanowires / J. A. Rajesh, A. Pandurangan // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2014. – Vol. 14, No. 4. – P. 2741–2751.

24. Получение ультрадисперсного кристаллического карбида кремния методом плазмодинамического синтеза / А. А. Сивков, Д. С. Никитин, А. Я. Пак, И. А. Рахматуллин // *Сверхтвердые материалы*. – 2013. – № 3. – С. 11–18.

25. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere / O. Yamada, K. Hiraо, M. Koizumi, Y. Miyamoto // *Journal of the american ceramic society*. – 1989. – Vol. 72, Iss. 9. – P. 1735–1738.

26. Пат. 2493937 Российская Федерация, МПК C01B 31/36, B22F 9/16, B82Y 30/00. Способ получения нанопорошка карбида кремния / Мукасян А. С., Рогачев А. С., Московских Д. О ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС". –

№ 2012130892/02 ; заявл. 20.07.2012 ; опубл. 27.09.2013, Бюл. № 27.

27. Гадзыра Н. Ф. Синтез и структурообразование нанокристаллических композиционных материалов в системе Si – C и новой трещиностойкой сверхтвердой керамики : дис. докт. техн. наук : 05.05.01 / Гадзыра Николай Филлипович. – К., 2001. – 303 с.

28. Synthesis and structural peculiarities of nonstoichiometric β -SiC / M. P. Gadzyra, G. G. Gnesin, O. O. Mykhaylyk, O. V. Andreyev // *Diamond and related materials*. – 1998. – Vol. 7, Iss. 10. – P. 1466–1470.

29. Гадзыра Н. Ф. Спекание порошка твердого раствора углерода в карбиде кремния при высоком давлении / Н. Ф. Гадзыра, Г. Г. Гнесин, А. А. Михайлик // *Неорганические материалы*. – 1999. – Т. 35, № 10. – С. 1237–1242.

30. Mykhaylyk O. O. Arrangement of C atoms in the SiC-C solid solution / O. O. Mykhaylyk, M. P. Gadzyra // *Acta crystallographica section B* 55. – 1999. – Part 3. – P. 297–305.

31. Юрковский И. М. Исследование графита Завальевского месторождения / И. М. Юрковский, А. М. Романюха // *Химия твердого топлива*. – 1974. – № 4. – С. 74–81.

32. 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.

33. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной – К. : Наукова думка, 1970. – 544 с.

34. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 2. Даффа реакция – Меди сульфат / [гл. ред. И. Л. Кнунянц, Н. С. Зефиоров]. – Москва : Сов. энцикл., 1990. – 671 с.

35. Реми Г. Курс неорганической химии. В 2 т. Т. 2. / Г. Реми; [пер. с нем. А. И. Григорьева и др. ; под. ред.чл.-корр. АН СССР А. В. Новоселовой] – XI-е изд. – Москва : Мир, 1966. – 833 с.

36. Schwertmann U. Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization / U. Schwertmann, R. M. Cornell. – 2nd Ed. – Weinheim : WILEY-VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 2000. – 188 p.

37. Cornell R. M. The Iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences and uses / R. M. Cornell, U. Schwertmann. – 2nd Ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – 664 p.

38. Северденко В. П. Окалина при горячей обработке металлов давлением / В. П. Северденко, Е. М. Макушок, А. М. Равин. – Москва : Metallurgiya, 1977. – 208 с.

39. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов : учеб. пособие для вузов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – 4-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Химия, 1974. – 656 с.

40. Ермилов П. И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы : учеб. пособие для вузов / П. И. Ермилов, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. – Ленинград : Химия, 1987. – 200 с.

41. Орлова О. В. Технология лаков и красок : учеб. для техникумов / О. В. Орлова, Т. Н. Фомичева. – Москва : Химия, 1990. – 384 с.

42. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов : справочное пособие / [под ред. М. М. Гольдберга]. – Москва : Химия, 1978. – 512 с.

43. Пат. 10105 Україна, МПК C09D 1/00. Спосіб одержання залізоокисного пігменту / Гончаренко О. І., Сіренко Ю. В. ; заявник і патентовласник Гончаренко О. І., Сіренко Ю. В. – № 20041210514 ; від. 20.12.2004 ; опубл. 15.11.2005, Бюл. № 11.

44. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов : учеб. пособ. для вузов / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. – 309 с.

45. Synthesis and characterization of nanosized Fe₂O₃ pigments / M. F. R. Fouda, M. B. El-Kholy, S. A. Moustafa [et al.] // International journal of inorganic chemistry. – 2012. – Vol. 2012, Article ID 989281. – P. 1–9.

46. Legodi M. A. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste / M. A. Legodi, D. de Waal // Dyes and Pigments. – 2007. – Vol. 74, Iss. 1. – P. 161–168.

47. Пат. 75224 Україна, МПК C08J 3/20, C09C 1/00. Спосіб одержання червоного залізоокисного пігменту / Русских Н. В., Колодій О. М., Кашин А. П., Пономаренко Є. М. ; заявник і патентовласник Державна акціонерна компанія «Титан». – № 20040503682 ; від. 18.05.2004 ; опубл. 15.03.2006, Бюл. № 3.

48. Крашение пластмасс / [пер. с нем. В. Н. Шнурова; под ред. Т. В. Парамонкова]. – Ленинград : Химия, 1980. – 320 с.

49. Корсунский Л. Ф. Неорганические пигменты : справочник / Л. Ф. Корсунский, Т. В. Калининская, С. Н. Степин. – Санкт-Петербург : Химия, 1992. – 334 с.

50. Пат. 2303046 Российская Федерация, МПК C09C 1/24, C01G 49/06. Способ получения красного железокисного пигмента / Клещев Д. Г., Крымский В. В., Лопушан В. И. ; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южно-Уральский государственный ун-т". – № 2006100434/15 ; заявл. 10.01.2006 ; опубл. 20.07.2007, Бюл. № 20.

51. Mohapatra M. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review [Електронний ресурс] / М. Mohapatra, S. Anand // International journal of engineering, science and technology. – 2010. – Vol. 2, No. 8. – P. 127–146. – Режим доступу до журн. : <http://www.ijest-ng.com/vol2-no8-2010.html>.

52. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents : a parametric study / L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy [et al.] // Journal of colloid and interface science. – 1999. – Vol. 212, Iss. 2. – P. 474–482.

53. Получение нанодисперсных железосодержащих пигментов с использованием контактной неравновесной плазмы / А. А. Пивоваров, Л. А. Фролова, Е. Г. Цепич, М. И. Воробьева // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 5/6, (71). С. 17–21.

54. Исаев Е. А. Современная теория окомкования сыпучих материалов / Е. А. Исаев, И. Е. Чернецкая, Л. Н. Крахт ; под ред. Е. А. Исаева. – Старый Оскол : Тонкие наукоемкие технологии, 2001. – 242 с.

55. Коротич В. И. Основы теории и технологии подготовки сырья к доменной плавке : учеб. для вузов / В. И. Коротич. – Москва : Metallurgy, 1978. – 207 с.

56. Копырин И. А. Производство окатышей различной основности / И. А. Копырин, Ю. М. Борц, И. Ф. Граур. – Москва : Metallurgy, 1975. – 191 с.

57. Сырье для черной металлургии : справочник. В 2 т. Т. 1. Производство окучкованного сырья для черной металлургии (сырье, технологии, оборудование) / [М. Г. Ладыгичев, В. М. Чижиков, В. И. Лобанов, А. А. Винтовкин ; под ред. В. М. Чижиковой]. – Москва : Машиностроение-1, 2001. – 896 с.

58. Ручкин И. Е. Производство железорудных окатышей / И. Е. Ручкин – Москва : Metallurgy, 1976. – 184 с.

59. Теоретические основы производства окучкованного сырья : учеб. пособ. для вузов / [Д. А. Ковалев, Н. Д. Ванюкова, В. П. Иващенко и др.]. – НметАУ. – Днепропетровск : ИМА-пресс, 2011. – 476 с.

60. Гірничий енциклопедичний словник. В 3 т. Т. 3. / [за ред. В. С. Білецького]. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2004. – 752 с.

61. Берман Ю. А. Основные закономерности производства окатышей / Ю. А. Берман. – Челябинск : Metallurgy, 1991. – 184 с.

62. Бережной Н. Н. Окомкование тонкоизмельченных концентратов железных руд / Н. Н. Бережной, Г. В. Губин, Л. А. Дрожилов. – Москва : Недра, 1971. – 176 с.

63. Вегман Е. Ф. Краткий справочник доменщика / Е. Ф. Вегман. – Москва : Metallurgy, 1981. – 240 с.

64. Болобан Б. А. Применение марганцевого бентонита при производстве железорудных окатышей / Б. А. Болобан, В. А. Евтушенко, Г. А. Кириченко // Горный журнал. – 1993. – № 7. – С. 9–11.

65. Бессараб В. И. Проектирование и эксплуатация оборудования фабрик окомкования : справочник / В. И. Бессараб. – Москва : Metallurgy, 1986. – 152 с.

66. Маерчак Ш. Производство окатышей / Ш. Маерчак ; пер. со словац.

Т. Григеровой, Я. Григера ; под ред. Ю. С. Юсфина. – Москва : Metallurgiya, 1982. – 232 с.

67. Зима С. М. Мінералогічні дослідження залізородних окатишів у НДПІ “МЕХАНОБРЧОРМЕТ” / С. М. Зима, І. Ф. Дворніченко // Записки Українського мінералогічного товариства. – 2011. – Т. 8. – С. 89–92.

68. Юсфин Ю. С. Обжиг железородных окатышей / Ю. С. Юсфин, Т. Н. Базилевич – Москва : Metallurgiya, 1973. – 272 с.

69. Справочник по обогащению руд. Специальные и вспомогательные процессы, испытания обогатимости, контроль и автоматика / [под ред. О. С. Богданова, В. И. Ревнивцева]. – 2-е изд., перераб. и доп.. – Москва : Недра, 1983. – 376 с.

70. Карбид кремния, свойства и области применения / [И. Н. Францевич, Г. Г. Гнесин, С. М. Зубкова и др.] ; отв. ред. И. Н. Францевич. – К. : Наукова думка, 1975. – 80 с.

71. Самсонов Г. В. Силициды / Г. В. Самсонов, Л. А. Дворина, Б. М. Рудь. – Москва : Metallurgiya, 1979. – 272 с.

72. Wachtel E. Zum Aufbau des Teilsystems FeSi-Si / E. Wachtel, T. Mager // Z. Metallkd. – 1970. – Bd. 61. – S. 762–766.

73. Карбид кремния (строение, свойства и области применения) : [сб. науч. тр. / отв. ред. И. Н. Францевич ; ИПМ АН УССР]. – К. : Наукова думка, 1966. – 360 с.

74. Falk L. K. L. Microstructural development during liquid phase sintering of silicon carbide ceramics / L. K. L. Falk // Journal of the european ceramic society. – 1997. – Vol. 17, Iss. 8 – P. 983–994.

75. Foster D. The use of MgO as a densification aid for α -SiC / D. Foster, D. P. Thompson // Journal of the european ceramic society. – 1999. – Vol. 19, Iss. 16. – P. 2823–2831.

76. Biswas K. Improved high temperature properties of SiC-ceramics sintered with Lu₂O₃-containing additives / K. Biswas, G. Rixecker, F. Aldinger // Journal of the european ceramic society. – 2003. – Vol. 23, Iss. 7. – P. 1099–1104.

77. Improvement of SiC_f/SiC density by slurry infiltration and tape stacking / P. Yonathan, J. H. Lee, D. H. Yoon [et al.] // Materials research bulletin. – 2009. – Vol. 44, Iss. 11. – P. 2116–2122.

78. Processing and microstructure of silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide composite by hot-pressing / K. Yoshida, Budiyo, M. Imai, T. Yano // Journal of nuclear materials. – 1998. – Vol. 258–263, Part 2. – P. 1960–1965.

79. Liquid phase sintering of SiC with additions of Y₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂ / E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza, F. Castro // Journal of the european ceramic society. – 2004. – Vol. 24, Iss. 9. – P. 2895–2903.

80. Kim Y. W. Fine-Grained Silicon Carbide Ceramics with Oxynitride Glass / Y. W. Kim, M. Mitomo // Journal of the american ceramic society. – 1999. – Vol. 82, Iss. 10. – P. 2731–2736.

81. Nadeau J. S. Very high pressure hot pressing of silicon carbide / J. S. Nadeau // American ceramic society bulletin. – 1973. – Vol. 52, No. 2. – P. 170–174.

82. Самсонов Г. В. Сплавы на основе тугоплавких соединений / Г. В. Самсонов, К. И. Портнов. – Москва : ОБОРОНГИЗ, 1961. – 304 с.

83. Болгар А. С. Термодинамические свойства карбидов / А. С. Болгар, А. Г. Турчанин, В. В. Фесенко ; отв. ред Г. В. Самсонов. – К. : Наукова думка, 1973. – 271 с.

84. Negita K. Effective sintering aids for silicon carbide ceramics : reactivities of silicon carbide with various additives / K. Negita // Journal of the american ceramic society. – 1986. – Vol. 69, Iss. 12. – P. 308–310.

85. Noviyanto A. One component metal oxide sintering additive for β-SiC based on thermodynamic calculation and experimental observations / A Noviyanto, Dang-Hyok Yoon // Metals and materials international. – 2012. – Vol. 18, Iss. 1. – P. 63–68.

86. Fabrication of directional SiC porous ceramics using Fe₂O₃ as pore-forming agent / Jian Guang Bai, Xinghua Yang, Yonggui Shi [et al.] // Materials letters. – 2012. – Vol. 78. – P. 192–194.

87. Bai J. G. Effect of SiC on microstructures and properties of clay foam

ceramics / J. G. Bai, G. L. Liu, J. F. Yang // *Advanced materials research*. – 2010. – Vol. 105–106. – P. 620–622.

88. Красоткина Н. И. Физико-химические основы производства некоторых огнеупоров из карбида кремния и их технические свойства / Н. И. Красоткина, Н. И. Воронин // *Карбид кремния (строение, свойства и области применения)*; отв. ред. И. Н. Францевич. – К., 1966. – С. 92–99.

89. Самсонов Г. В. Силициды и их использование в технике / Г. В. Самсонов. – К. : АН УССР, 1959. – 204 с.

90. Самсонов Г. В. Производство железного порошка / Г. В. Самсонов, С. Я. Плоткин. – Москва : Metallurgizdat, 1957. – 348 с.

91. Muan A. Phase equilibria in the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / A. Muan // *Transactions of the metallurgical society of AIME*. – 1955. – Vol. 203. – P. 965–976.

92. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы / [Н. А. Топоров, В. Н. Барзаковский, В. В. Лапин и др.] ; под ред. В. П. Барзаковского. – Ленинград : Наука, 1972. – 448 с.

93. Технология спеченных конструкционных материалов с дисперсной структурой / О. В. Михайлов, Т. М. Павлыго, Г. Г. Сердюк, Л. И. Свистун // *Реологія, структура, властивості порошкових та композиційних матеріалів* : зб. наук. пр. / відп. ред. В. В. Божидарнік. – Луцьк, 2004. – С.100–108.

94. Новые материалы / [колл. авторов; под. науч. ред. Ю. С. Карабасова]. – Москва : МИСИС, 2002. – 736 с.

95. Experiment and modeling of mechanical properties on iron matrix composites reinforced by different types of ceramic particles / J. Li, B. Y. Zong, Y. M. Wang, W. B. Zhuang // *Materials science and engineering* : A. – 2010. – Vol. 527, Iss. 29–30. – P. 7545–7551.

96. SiC particulate reinforced iron matrix composites processed by specimen current heating hot press sintering / Y. Wang, B. Y. Zong, Y. Yang, J. Li // *TMS 2009 – 138th Annual Meeting and Exhibition* : conference, 15–19 febr. 2009 : abstracts. – San Francisco, 2009. – Vol. 3. – P. 395–401.

97. Manufacture of SiC particulate reinforced iron matrix composites by

specimen current heating hot press sintering / Y. Yang, Y. Zong, G. Wang, N. Xu // Chinese journal of materials research. – 2007. – Iss. 1. – P. 67–71.

98. Тялина Л. Н. Новые композиционные материалы : учеб. пособ. / Л. Н. Тялина, А. М. Минаев, В. А. Пручкин. – Тамбов : ГОУ ВПО ТГТУ, 2011. – 80 с.

99. Preparation of silicon carbide-iron composite using HIP / Shigeru Ito, Kuniaki Miyazaki, Noboru Yoneda, Kazuo Asaka // Journal of the japan society of powder and powder metallurgy. – 1989. – Vol. 36, No. 7. – P. 831–836.

100. Pelleg J. Reactions in the matrix and interface of the Fe–SiC metal matrix composite system / Joshua Pelleg // Materials science and engineering : A. – 1999. – Vol. 269, Iss. 1–2. – P. 225–241.

101. Srinivasa C. K. Blending of iron and silicon carbide powders for producing metal matrix composites by laser sintering process / C. K. Srinivasa, C. S. Ramesh, S. K. Prabhakar // Rapid prototyping journal. – 2010. – Vol. 16, Iss. 4. – P. 258–267.

102. Либенсон Г. А. Производство порошковых изделий : учеб. для техникумов / Г. А. Либенсон. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Металлургия, 1990. – 240 с.

103. Воробьев Ю. П. Карбиды в сталях / Ю. П. Воробьев // Известия Челябинского научного центра. – 2004. – Т. 23, № 2. – С. 34–60.

104. Ćikara D. Cast steel-SiC composites as wear resistant materials / D. Ćikara, M. Rakin, A. Todić // FME Transactions. – 2009. – Vol. 37, No. 3. – P. 151–155.

105. Пашинский В. В. Исследование структуры и свойств макрогоетерогенного композита чугуна-твердый сплав / В. В. Пашинский, М. Г. Субботина // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля. – 2014. – Випуск 9 (216). – С. 128–131.

106. Коровин В. А. Термодинамика восстановления железа из электропечного шлака и изменение теплового баланса в печи / В. А. Коровин, Т. Д. Курилина, П. П. Степанов // Труды Нижегородского государственного технического универс. им. Р. Е. Алексеева. – 2014. – № 2 (104). – С. 190–195.

107. Баландин Д. С. Исследование влияния технологии раскисления и легирования стали на степень усвоения легирующих элементов / Д. С. Баландин, С. А. Храпко // *Металлургия XXI столетия глазами молодых* : всеукр. науч.-практ. конф. студ., 2011 г. : тезисы докл. – Донецк, 2011. – С. 213.

108. Дюдкин Д. А. Производство стали. В 4 т. Т. 3. Внепечная металлургия стали / Д. А. Дюдкин, В. В. Кисиленко. – Москва : Теплотехник, 2010. – 544 с.

109. *Керамика для машиностроения* / [А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов]. – Москва : Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.

110. Липпенс Б. К. Активная окись алюминия / Б. К. Липпенс, И. И. Стеггерда // *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов* / под. ред. Б. Г. Линсен ; пер. с англ. З. З. Высоцкого. – Москва, 1973. – Гл. 4. – С. 190–234.

111. Combustion synthesis/densification of an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ composite / M. A. Meyers, E. A. Olevsky, J. Ma, M. Jamet // *Materials science and engineering* : A. – 2001. – Vol. 311, Iss. 1–2. – P. 83–99.

112. Hae-Won Kim. Densification and mechanical properties of B_4C with Al_2O_3 as a sintering aid / Hae-Won Kim, Young-Hag Koh, Hyoun-Ee Kim // *Journal of the american ceramic society*. – 2000. – Vol. 83, Iss. 11. – P. 2863–2865.

113. Косолапова Т. Я. Карбиды / Т. Я. Косолапова. – Москва : Металлургия, 1968. – 300 с.

114. *Современные композиционные материалы* / [под ред. Л. Браутмана, Р. Крока ; пер. с англ. Г. С. Петелиной, В. Н. Грибкова, С. И. Троянова]. – Москва : Мир, 1970. – 672 с.

115. *Керамические инструментальные материалы* / [Г. Г. Гнесин, И. И. Осипова, Г. Д. Ронталь и др.] ; под. ред. Г. Г. Гнесина. – К. : Тэхника, 1991. – 388 с.

116. Young Mok Ko. Development of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ composite tool for machining application / Young Mok Ko, Won Tae Kwon, Young-Wook Kim // *Ceramics international*. – 2004. – Vol. 30, Iss. 8. – P. 2081–2086.

117. Залого В. О. Курс лекцій «Інструментальні матеріали для лезових

інструментів». Розділ «Інструментальні матеріали» : навч. посіб. / В. О. Залого. – Суми : СумДУ, 2007. – 206 с.

118. Зубарев Ю. М. Современные инструментальные материалы : учебник / Ю. М. Зубарев. – Санкт-Петербург : Лань, 2008. – 224 с.

119. Шведков Е. Л. Безвольфрамовые материалы для режущего инструмента / Е. Л. Шведков. – К. : ИПМ, 1983. – 24 с. (Препринт / ФН УССР, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н Францевича НАН Украины ; 15).

120. Исследование кристаллизации горячепрессованной инструментальной керамики / А. А. Максимов, Т. Г. Тихонова, А. И. Кулик [и др.] // Исследование и разработка твердых сплавов : темат. сб. науч. тр. / ВНИИТС. – Москва, 1988. – С. 138–140.

121. Multi-scale and multi-phase nanocomposite ceramic tools and cutting performance / C. Z. Huang, H. L. Liu, J. Wang, H. Wang // Chinese journal of mechanical engineering (English edition). – 2007. – Vol. 20, Iss. 5. – P. 5–7.

122. Niihara K. New design concept of structural ceramics – ceramic nanocomposites / K. Niihara // Journal of the ceramic society of japan. – 1991. – Vol. 99, No. 1154. – P. 974–982.

123. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений / М. С. Болдин, Н. В. Сахаров, С. В. Шотин [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2012. – № 6 (1). – С. 32–37.

124. Intragranular particle residual stress strengthening of Al_2O_3 -SiC nanocomposites / Xudong Sun, Ji-Guang Li, Shiwen Guo, Zhimeng Xiu // Journal of the american ceramic society. – 2005. – Vol. 88, Iss. 6. – P. 1536–1543.

125. Паничкина В. В. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков / В. В. Паничкина, И. В. Уварова. – К. : Наукова думка, 1973. – 168 с.

126. Либенсон Г. А. Процессы порошковой металлургии : учебник для вузов. В 2 т. Т. 2. Формирование и спекание / Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин,

Г. В. Комарницкий. – Москва : МИСИС, 2002. – 320 с.

127. Niihara K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics / K. Niihara // Journal of material science letters. – 1983. – Vol. 2, Iss. 5. – P. 221–223.

128. Grubbs F. E. Sample criteria for testing outlying observations / F. E. Grubbs // The annals of mathematical statistics. – 1950. – Vol. 21, Numb. 1. – P. 27–58.

129. Механічні властивості та конструкційна міцність матеріалів. Ч. I. Основні види механічних випробувань : [методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт / уклад. В. В. Холявко, Ю. М. Подрезов]. – К. : КАПРІ, 2010. – 80 с.

130. Уикс К. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов : справочник / К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок ; пер. с англ. П. П. Арсентьева. – Москва : Metallurgiya, 1965 – 240 с.

131. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения : справочник / Г. В. Самсонов, И. М. Виноцкий. – [2-е изд.]. – Москва : Metallurgiya, 1976 – 560 с.

132. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание : В 4 т. / [Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. ; под ред. В. П. Глушко и др.] ; 3-е изд. – Москва : Наука, 1978, 1979 – I, II т. Кн 1, 2.

133. Гасик М. И. Теория и технология производства ферросплавов : учеб. для вузов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев, Б. И. Емлян. – Москва : Metallurgiya, 1988. – 784 с.

134. Рысс М. А. Производство ферросплавов / М. А. Рысс. – 2-е изд. перераб. и доп. – Москва : Metallurgiya, 1985. – 344 с.

135. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справочник. В 2 кн. Кн. 2. Служба огнеупоров / [Л. М. Аксельрод, Г. И. Антонов, Е. Е. Грищенко и др. ; под. ред. И. Д. Кашеева, Е. Е. Грищенко]. – Москва : Интернет Инжиниринг, 2002. – 656 с.

136. Харлампович Г. Д. Безотходные технологические процессы в химической промышленности / Г. Д. Харлампович, Р. И. Кудряшова – Москва :

Химия, 1978. – 277 с.

137. Вагнер Г. А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории / Г. А. Вагнер ; пер. с англ. М. Л. Городецкого, С. Ф. Карпенко, В. А. Левченко ; под ред. М. Л. Городецкого. – Москва : Техносфера, 2006. – 576 с.

138. Рентгеноструктурное исследование взаимодействия карбида кремния с железом / В. Д. Чеблакова, Н. В. Толстогузов, А. М. Январев [и др.] // Совершенствование производство ферросилиция на кузнецком заводе ферросплавов : сб. науч. тр. – Кемерово, 1969. – Вып. 2. – С. 313–318.

139. Влияние концентрации хрома на синтез алмазов в системе Fe–Co–Cr–C / П. А. Нагорный, А. И. Боримский, В. Г. Делеви, Т. Ю. Чипенко // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов. – Серия материаловедение : сб. науч. тр. / ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – К., 2000. – С. 39–48.

140. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А. Г. Мержанов // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник ; под ред. Я. М. Колотыркина. – Москва : Химия, 1983. – С. 6–45.

141. 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.

142. 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.

143. Зміцнення піноскла високодисперсним продуктом взаємодії нестехіометричного карбиду 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. ; ИПМ им. И. Н. Францевича НАН Украины. – Киев, 2014. – Вып. 23. – С. 125–131.

144. 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.

145. 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.

146. Pat. 4520116 United States, Int. Cl. C04B35/581. Transparent aluminum oxynitride and method of manufacture / Gentilman Richard L., Maguire Edward A., Dolhert Leonard E. ; Assignee Raytheon Company; Owner name : Surmet Corporation Massachusetts. – № 06/570,419 ; filed 13.01.1984 ; issue date 28.05.1985.

147. Effects of Al₂O₃ phase composition on AlON powder synthesis via aluminothermic reduction and nitridation / Qi Jianqi, Wang Ying, Xie Xiumin [et al.] // International journal of materials research. – 2014. – Vol. 105, Iss. 4. – P. 409–412.

148. Кайнарский И. С. Карборундовые огнеупоры. Свойства карбида кремния, технология, свойства и применение карборундовых огнеупоров / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. – Харьков : Metallurgizdat, 1963. – 234 с.

149. Сравнительные исследования механических свойств монокристаллов стишовита и сапфира методом наноиндентирования / С. Н. Дуб, В. В. Бражкин, Н. В. Новиков [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 2010. – № 6. – С. 55–67.

150. Номоев А. В. Сверхмикротвердость керамики на основе нанодисперсных порошков оксида алюминия с добавками нанопорошков оксида магния и кремния / А. В. Номоев // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, № 21. – С. 46–53.

151. 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. Гадзыра // Порошковая металлургия. – 2015. – № 3/4. – С. 70–77.

152. 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.

153. Тимошенко Я. Г. Композиционная керамика на основе Al₂O₃ с участием синтезированного высокодисперсного порошкового продукта в системе SiC – Fe₂O₃ / 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.

154. Тимошенко Я. Г. Зміцнення алюмооксидної кераміки високодисперсним порошковим продуктом взаємодії нанорозмірного нестехіометричного карбіду кремнію із залізною рудою / Я. Г. Тимошенко, М. П. Гадзыра // Материалы и покрытия в экстремальных условиях : исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий : Девятая междунар. конф., август 2016 г. : тезисы докл. – К., 2016. – С. 47.

155. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа : справочник / [О. А. Банных, П. Б. Будберг, С. П. Алисова и др. ; под. ред. О. А. Банных, М. Е. Дрица]. – Москва : Металлургия, 1986. – 440 с.

156. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия : [учебник для вузов] / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. – Москва : Металлургия, 1982. – 632 с.

157. Чернов Д. К. Избранные труды по металлургии и металловедению / Д. К. Чернов ; под. ред. В. Д. Садовского. – Москва : Наука, 1983. – 448 с.

158. Курдюмов Г. В. Явления закалки и отпуска стали / Г. В. Курдюмов. – Москва : Металлургиздат, 1960. – 64 с.

159. Розанов А. Н. Закалка сплавов / А. Н. Розанов, А. И. Дашковский. – Москва : Московский инженерно-технический ин-т, 1956. – 63 с.

160. Ойкс Г. Н. Производство стали (основы теории и технология) / Г. Н. Ойкс. – Москва : Металлургия, 1974. – 440 с.

161. Прокатка металлических порошков / [Г. А. Виноградов, Ю. Н. Семенов, О. А. Катрус, В. П. Каташинский]. – [2-е изд. доп. и перераб.]. – Москва : Металлургия, 1969. – 382 с.

162. Диомидов Б. Б. Технология прокатного производства : учеб. пособ. для вузов / Б. Б. Диомидов, Н. В. Литовченко. – Москва : Металлургия, 1979. – 488 с.

163. Влияние дисперсности перлита на механические свойства, деформационное поведение и характер разрушения высокоуглеродистой стали / В. И. Изотов, В. А. Поздняков, Е. В. Лукьяненко [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 103, № 5. – С. 549–560.

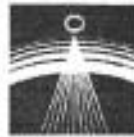
164. Створення наноструктурованої перлітної сталі шляхом легування заліза нанокпозиційним порошком на основі нестехіометричного карбиду кремнію / Я. Г. Тимошенко, М. П. Гадзира, Г. Г. Гнесін [та ін.] // Доповіді Національної академії наук України. – 2013. – № 9. – С. 101–107.

165. Тимошенко Я. Г. Металокомпозиційні матеріали з участю синтезованих дисперсних порошкових продуктів в системі $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / Я. Г. Тимошенко, М. П. Гадзира // Структурна релаксація у твердих тілах : IV міжнар. наук.-практ. конф., 29–31 травня 2012 р. : тези доп. – Вінниця, 2012. – С. 165–166.

166. 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.

167. Тимошенко Я. Г. Упрочнение железа синтезированным нанокпозиционным 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.

ДОДАТОК А



ООО «Полтавский завод кварцевого стекла»
Украина, 36007, ул. Заводская, 3
факс: +380 532 501453

ЗАТВЕРДЖУЮ:



Директор ТОВ «Полтавський
кварцевий завод»
І.М. Сергієнко І.М.

АКТ

про реалізацію на підприємстві результатів наукової роботи представника
Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Тимошенка Я. Г.

Комісія в складі заступника з виробництва підприємства ТОВ «Полтавський кварцовий завод» та представників Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України встановила, що на ділянці ливарного виробництва були проведені роботи з модифікації складу та структури чавунних лопаток машин з укладання асфальтових покриттів доріг. В якості модифікатора використовували синтезований в системі $\text{SiC} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ високодисперсний порошковий продукт. Даний порошковий продукт був отриманий в рамках технологічного процесу, що був розроблений за безпосередньою участю Тимошенка Я. Г. при виконанні дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.

Виготовлена дослідна партія лопаток з модифікованим складом та структурою пройшла дослідні тестування в результаті яких встановлено, що інтервал неоднорідності розподілу твердості зменшено з 3-4 одиниць HRC до 1-2 HRC за рахунок зменшення середнього розміру зерен. Трибологічними дослідженнями встановлено, що стійкість модифікованих лопаток до абразивного зношування в умовах сухого тертя зросла у 1.7 разів в порівнянні з характеристиками не модифікованих лопаток.

Директор «Полтавський

завод кварцевого скла»

Заст. директора з виробництва

литва металів

І.М. Сергієнко

О.Е.Ігошина