

УДК 621.762.2

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМ Fe-SiC И Fe-B₄C
МЕТОДОМ МЕХАНОСИНТЕЗА***д-р техн. наук, доц. В.И. ЖОРНИК; С.А. КОВАЛЁВА; канд. техн. наук Н.С. ХОМИЧ
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск);**д-р хим. наук Т.Ф. ГРИГОРЬЕВА**(Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск);**канд. техн. наук, доц. А.В. ДУДАН**(Полоцкий государственный университет);**С.В. ГРИГОРЬЕВ**(Белорусский национальный технический университет, Минск)*

Приведены результаты исследований структуры композиционных порошковых материалов состава Fe-SiC и Fe-B₄C, получаемых в условиях интенсивной механической активации, и их магнитно-абразивных свойств. Показано, что при обработке смеси порошков Fe и абразивов (SiC и B₄C) в мельнице с энергонапряженностью $I = 3 \text{ Вт/г}$ формирование композитов состава Fe-SiC и Fe-B₄C наблюдается уже при малой длительности воздействия (до 10 мин). Основные этапы формирования микроструктуры композиционных порошков Fe-абразив включают измельчение, деформационное перемешивание и фрагментацию субмикроструктуры компонентов с образованием глобулярной микроструктуры. При длительности активации 60 мин в частицах происходит выравнивание по фазовому составу и размерному диапазону как механокомпозитов Fe-абразив, так и абразивных включений. Измельчение частиц SiC в таких условиях происходит в большей степени, чем B₄C. Образование композита Fe-SiC в условиях активации с длительностью 60 мин происходит без существенных химических взаимодействий между компонентами, в то время как в системе Fe-B₄C наблюдается образование фазы B₆Fe₂₃.

Ключевые слова: магнитно-абразивная обработка, магнитно-абразивные композиты, механическая активация, микроструктура, механокомпозиты, планетарная шаровая мельница.

Одним из перспективных методов получения порошковых композитов является интенсивная механическая активация [1], которая в условиях локальных импульсных ударно-сдвиговых воздействий позволяет создавать наноструктурированные порошки на основе разнородных классов химических соединений. В настоящее время большой интерес представляет получение порошковых магнитно-абразивных сред, применяемых для финишного магнитно-абразивного полирования [2]. Достоинствами данного способа являются широкие формообразующие возможности, высокий уровень универсальности и технологической гибкости, при этом производительность процесса полирования и качество обрабатываемой поверхности определяются как ферромагнитными свойствами порошков, так и их режущими свойствами.

Обычно в качестве магнитно-абразивной рабочей среды используют смеси порошков железа и материалов с высокой твердостью и режущей способностью, таких как оксид алюминия, карбид бора, карбид кремния, диоксид кремния, оксид хрома, алмаз и т.п. Композиты такого состава преимущественно получают металлургическим методом – спеканием и синтезом с последующим размолотом [3–5]. Однако такой способ получения характеризуется высокими энергетическими затратами, низким выходом готового продукта, невозможностью получения размолотых частиц в узком размерном диапазоне, слабой адгезией абразивных частиц к ферромагнитным составляющим получаемых композиционных порошков и неравномерным распределением абразивных частиц по объему, что приводит к неоднородности получаемого рельефа поверхности. Агломерация абразивных частиц ведет к образованию на поверхности грубых рисок и задиоров.

Цель данной работы – получение композиционных частиц состава Fe-SiC и Fe-B₄C методом механо-синтеза (механокомпозитов). При данном способе получения композиционных порошков Fe-абразив регулирование степени взаимного перемешивания, размера частиц и реакционной способности композиций может быть достигнуто путем изменения длительности обработки.

Материалы и методы исследований. В работе использовали порошки карбонильного железа (ПЖК) с размером частиц $d_4 = 140...180 \text{ мкм}$, карбида кремния монокристаллического α -SiC с кристаллической структурой типа вюрцита, а также карбида бора B₄C (R-3m) с размером частиц $d_4 = 40...180 \text{ мкм}$.

Учитывая высокую режущую способность относительно алмаза исходных частиц карбида бора (0,5...0,6) и карбида кремния (0,25...0,45), состав порошковой смеси рассчитывали из соотношения компонентов Fe и абразива как 60:40 об.%, что соответствует составам Fe + 16,7 мас.% B₄C и Fe + 20 мас.% SiC.

Механическую активацию порошковых смесей проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице Активатор-2S (пр-во ЗАО «Активатор», Новосибирск) с энергонапряженностью I ,

равной 3 Вт/г, рассчитанной, согласно [6], при соотношении частот вращения планетарного диска и барабанов $-2 \dots 1$ в воздушной атмосфере при водяном охлаждении в течение $t = 5, 10, 20$ и 60 мин, что соответствует дозам механической энергии $D = I \cdot t = 0,9; 1,8; 3,6$ и $10,8$ кДж/г. Масса порции обрабатываемого порошка составляла 60 г, масса шаровой загрузки – 370 г.

Изучение фазового состава порошковых композитов проводили на дифрактометре D8 Advance в характеристическом излучении $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) с использованием базы данных рентгенографических стандартов ICDD PDF-2. Расчет и уточнение профильных и микроструктурных параметров (среднего размера кристаллитов $\langle L \rangle$ и микронапряжений $\Delta d/d = \epsilon$) выполняли с использованием функции псевдо-Фойгта (Pseudo-Voigt) и проведением полнопрофильного разложения дифрактограмм в угловом диапазоне $2\theta = 30 \dots 120^\circ$ по процедуре Pawley в ПО «TOPAS» [7].

Для исследования микроструктуры полученных образцов механокомпозитов использовали оптический микроскоп Микро 200 (пр-во НПО «Планар», г. Минск) и сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) высокого разрешения MIRA\TESCAN с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Диаметр электронного зонда составил $5,2$ нм, область возбуждения – 100 нм.

Изучение абразивных свойств полученных механокомпозитов проводили на установке магнитно-абразивного полирования модели T10, предназначенной для финишной обработки наружных и внутренних цилиндрических поверхностей, на образцах циркониевого сплава с последующим анализом весового и размерного счема материала. Измерение шероховатости проводилось согласно ГОСТ 2789-73 на приборе «MarSurf PS1» фирмы Mahg (Германия). В качестве наиболее предпочтительного выбран параметр среднеарифметического отклонение профиля R_a .

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рисунке 1 приведены дифрактограммы порошковой смеси железа и карбида кремния, механоактивированных при различных дозах D .

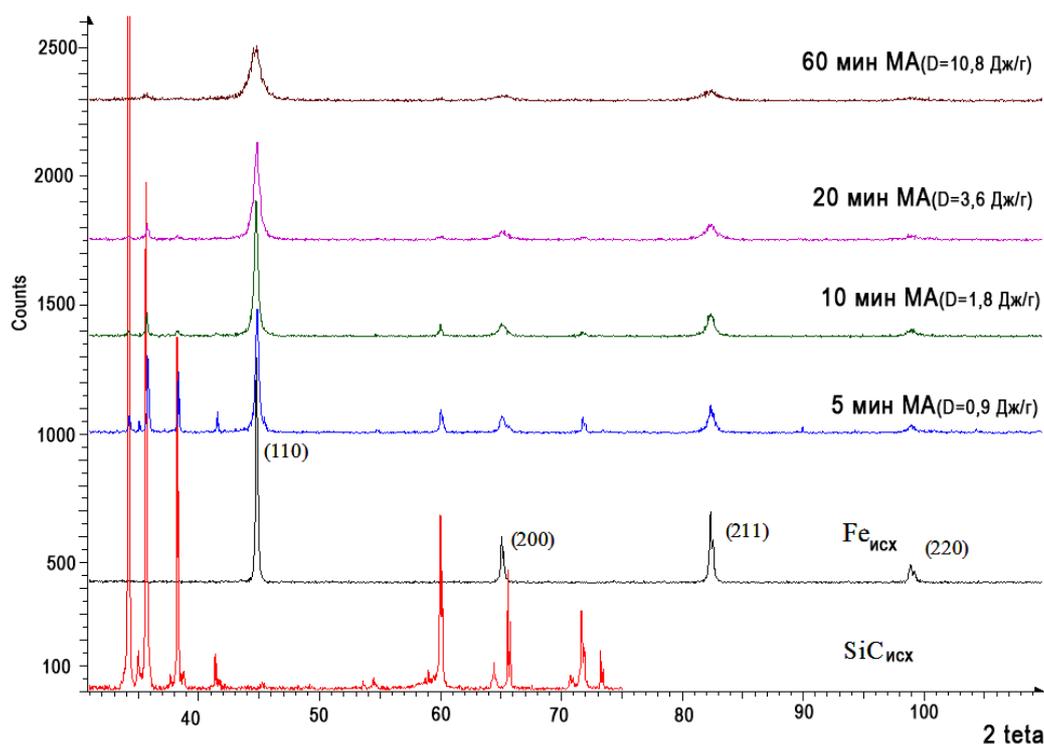


Рисунок 1 – Дифрактограммы продуктов механоактивации смеси Fe-SiC с различной длительностью обработки

Увеличение дозы введенной механической энергии с $D = 0,9$ кДж/г до $D = 10,8$ кДж/г приводит к существенному снижению интенсивности дифракционных отражений железа и значительному их уширению, что обусловлено уменьшением размеров кристаллитов и ростом внутренних микронапряжений (см. рис. 1; табл. 1).

Интенсивности дифракционных отражений карбида кремния также существенно снижаются и при значениях $D = 10,8$ кДж/г едва превышают фон. Следует отметить, что при механообработке с дозой механической энергии $D = 1,8$ кДж/г фрагментация частиц карбида кремния происходит менее интенсивно, чем железа, что обусловлено его более высокими прочностными свойствами, и достигают уровня $\langle L \rangle_{\text{Fe}} = 40$ нм и $\langle L \rangle_{\text{SiC}} = 120$ нм. Дальнейшее измельчение кристаллитов ниже $\langle L \rangle = 40$ нм компонент SiC и Fe проис-

ходит значительно медленнее. В фазе карбида кремния с увеличением дозы механической энергии до $D = 10,8$ кДж/г и уменьшением размера кристаллита до $\langle L \rangle = 16$ нм происходит резкое снижение уровня микронапряжений, что может свидетельствовать о снижении количества дефектов в кристаллитах. Изменения параметров решетки (a) фазы железа незначительны (табл. 1). Можно предположить, что тонкодисперсные частицы карбида кремния при механической активации распределяются по границам железа без существенного взаимодействия с последним. Образование карбидов железа или присутствие чистого кремния рентгенографически не регистрируется, что, по нашему мнению, подтверждает предположение об отсутствии химического взаимодействия между компонентами в процессе механической активации смеси Fe-SiC.

Таблица 1 – Микроструктурные параметры фаз порошковой смеси Fe-SiC при механической активации

Длительность МА, мин	a , c Å		ОКР, нм		ε , %	
	Fe	α SiC	Fe	α SiC	Fe	α SiC
Исхдное	2,866(4)	3,081 37,78	161	–	0,0027	–
5	2,866(9)	3,080(6) 37,781(3)	47	–	0,31618	0,0001
10	2,865(0)	3,078 (0) 37,777(1)	39	121	0,3227	0,2212
20	2,866(8)	3,078(3) 37,776(2)	33	40	0,8777	0,8280
60	2,868(5)	3,068(6) 37,789(9)	12	16	1,4091	0,0001

В отличие от механической активации смеси Fe-SiC, механическая активация смеси Fe-B₄C приводит к частичному разложению карбида бора и сопровождается созданием избыточного давления в барабане, а также приводит к существенному намолу. Так, привес массы смеси с карбидом бора достигает 17% при длительности механической активации до 10 мин. При дальнейшем увеличении длительности обработки происходит уменьшение размера частиц абразива, о чем свидетельствует снижение интенсивности рентгеновских рефлексов фазы карбида бора (рис. 2), и, следовательно, его режущая способность уменьшается.

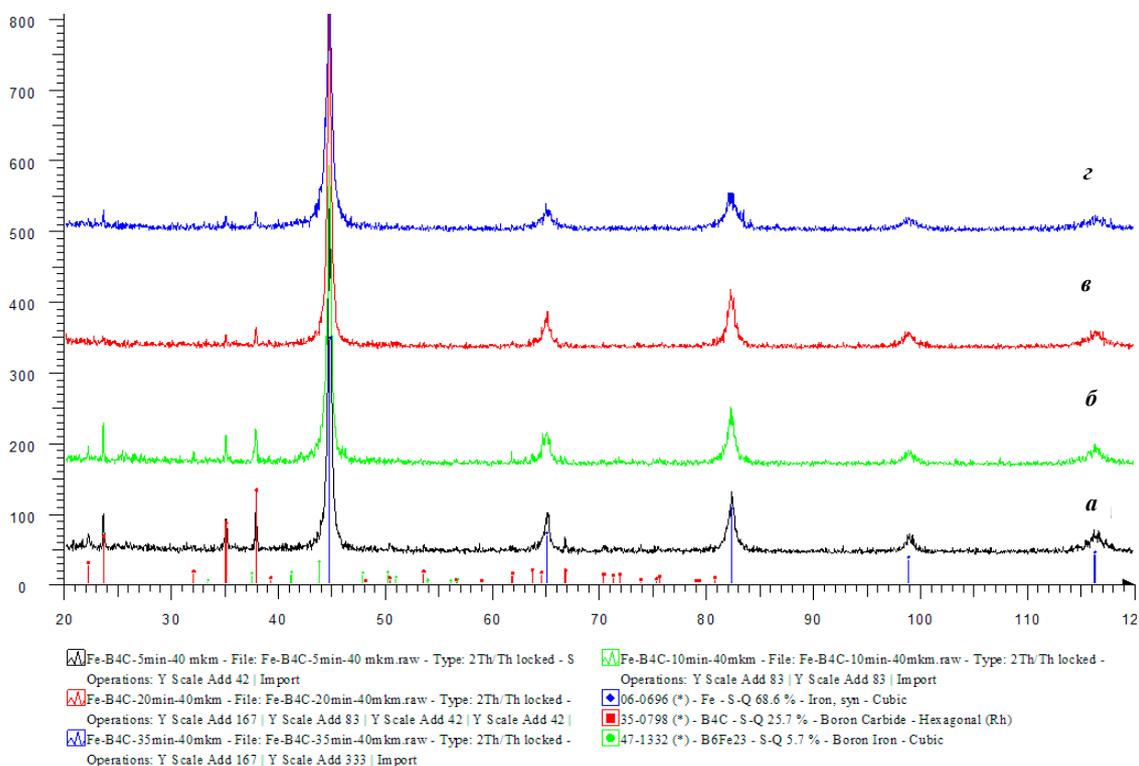


Рисунок 2 – Дифрактограммы продуктов механической активации смеси Fe-B₄C с различной длительностью обработки: 5 мин (а), 10 мин (б), 20 мин (в), 35 мин (г)

Увеличение дозы введенной механической энергии от $D = 0,9$ кДж/г до $D = 6,3$ кДж/г приводит к существенному снижению интенсивности дифракционных отражений железа и значительному их уширению, что обусловлено уменьшением размеров кристаллитов (табл. 2).

Таблица 2 – Микроструктурные параметры фаз порошковой смеси Fe-SiC при механической активации

Длительность механической активации, мин	$a, c, \text{Å}$		ОКР, нм		$\varepsilon, \%$	
	Fe	B ₄ C	Fe	B ₄ C	Fe	B ₄ C
Исх	2,866	5,600 12,086	161	–	0,0027	0,0001
5	2,866	5,599 12,067	34	–	0,0001	0,1531
10	2,865	5,598 12,057	21	–	0,0616	0,2986
20	2,867	5,603 12,052	26	–	0,3315	0,9093
35	2,866	5,606 12,075	18	–	0,7229	1,5372

Следует отметить, что профиль линий железа при механической активации состава Fe-B₄C с длительностью обработки до 10 мин ($D = 1,8$ кДж/г) совпадает с профилем линий железа для случая механической активации состава Fe-SiC, что определяется закономерностью измельчения и формирования фрагментированной структуры самого железа. Различия проявляются лишь при высоких дозах механической обработки (более $D = 1,8$ кДж/г), что обусловлено, предположительно, межфазовым взаимодействием железа с элементами B₄C. На дифрактограммах регистрируется образование карбида бора нестехиометрического состава. При механической активации системы Fe-B₄C выше значений $D = 3,6$ кДж/г наблюдается появление фазы B₆Fe₂₃ (Fm-3m).

Увеличение значений параметра D механической активации, по данным рентгеноструктурного анализа, приводит к уменьшению размеров кристаллитов железа с $\langle L \rangle_{\text{Fe}} = 161$ до $\langle L \rangle_{\text{Fe}} = 18$ нм и росту уровня микродеформаций. Параметры решетки изменяется незначительно, что может быть обусловлено образованием дефектов. Более существенно изменяются параметры решетки карбида бора. Размеры кристаллитов этой фазы вплоть до значений параметра механической активации $D = 6,3$ кДж/г остаются достаточно велики, что делает невозможным определение их значений методом рентгеноструктурного анализа.

В условиях интенсивной механической активации стадийность формирования микроструктур порошковых композитов состава Fe-SiC и Fe-B₄C отличается незначительно. Так, при механической активации с дозой от $D = 0,9$ кДж/г до $D = 1,8$ кДж/г в смесях присутствуют как композиционные частицы, так и отдельные частицы железа и абразива. При этом измельчение частиц карбидов происходит значительно быстрее, чем железа (табл. 3), что обусловлено их более высокой хрупкостью. Однако измельчение карбида бора происходит в меньшей степени (от $d_{\text{ч B}_4\text{C}} = 180$ мкм до $d_{\text{ч B}_4\text{C}} = 5 \dots 25$ мкм), чем карбида кремния (от $d_{\text{ч SiC}} = 180$ мкм до $d_{\text{ч SiC}} = 1 \dots 15$ мкм).

Таблица 3 – Размеры частиц при механической активации

Доза переданной механической энергии D , кДж/длительность механической активации, мин	Размерный диапазон композиционных частиц, мкм		Размерный диапазон абразивных компонентов в композитах, мкм	
	Fe/SiC	Fe/B ₄ C	SiC	B ₄ C
0,9/5	14...250	15...400	5...20	15...45
1,8/10	8...90	10...250	1...15	5...25
3,6/20	8...110	5...85	0,6...5	0,5...15
10,8/60	1,5...43	5...80	0,3...2	0,5...10

Формируемые композиционные частицы Fe-абразив, в которых измельченные разноразмерные абразивные частицы расположены в матрице пластичного компонента железа (рис. 3), имеют широкий размерный диапазон (см. табл. 3), при этом в системе с карбидом бора формируются композиционные частицы размером в 2 раза больше, чем в системе с карбидом кремния. На ранних стадиях механической активации композиционные частицы имеют ламинарную структуру. Увеличение длительности механической активации до достижения значений $D = 3,6$ кДж/г приводит к полному расходованию железа на образование композиционных частиц и равномерному распределению твердых частиц в матрице железа с образованием глобулярной микроструктуры [8].

Таким образом, формирование структуры механокомпозитов Fe-SiC и Fe-B₄C проходит через следующие стадии:

- измельчение исходных компонентов с частичным образованием композиционных частиц в широком размерном диапазоне;
- увеличение количества композиционных частиц с уменьшением их размерных характеристик и измельчением субструктурных компонент;
- формирование композиционных частиц в узком размерном диапазоне с гомогенным распределением компонент по фазовому и размерному составу. При этом основными механизмами формирования композитов является измельчение компонентов с их деформационным перемешиванием.

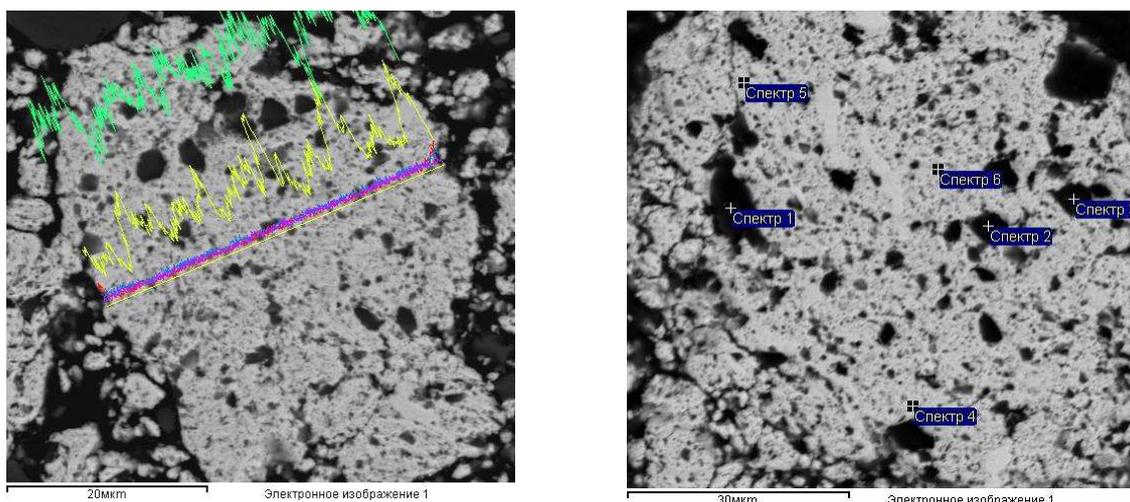


Рисунок 3 – СЭМ-изображение композиционных частиц Fe-SiC и Fe-B₄C

Как известно, структура формируемых композиционных порошков в условиях интенсивных механических воздействий может отличаться в зависимости от твердости материала и соотношения твердости исходных компонентов. При этом основными механизмами формирования композитов при механическом сплавлении считаются конкурирующие процессы разрушения частиц и их сварка. В работе J.S. Benjamin [9] показано, что механическое сплавление может успешно реализоваться, если имеется не менее 15% пластичной компоненты, поскольку хрупкие частицы не свариваются, а только разрушаются. Изучаемую порошковую смесь Fe-абразив можно классифицировать как «пластичный – хрупкий». На рисунке 4 представлена схема эволюции микроструктуры в таких системах в условиях интенсивной механической обработки, предложенная в работе [10], посвященной изучению сплавов, упрочненных оксидами.

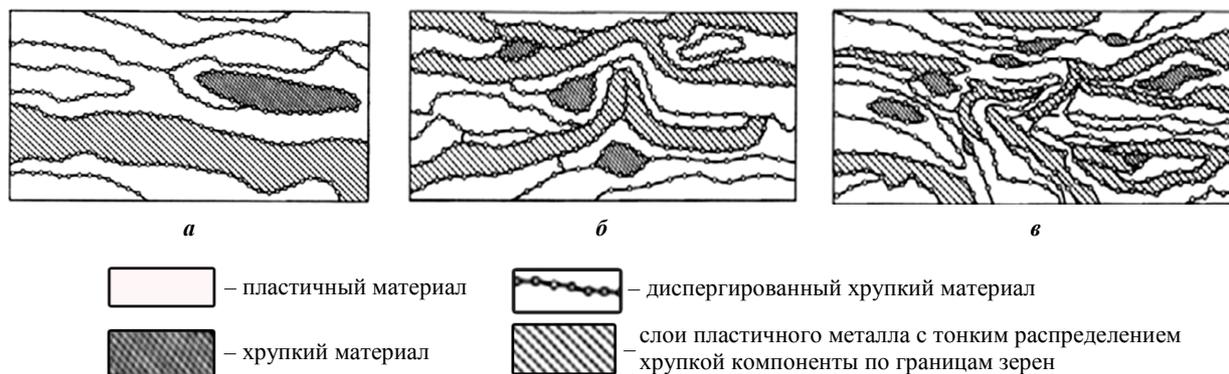


Рисунок 4 – Эволюция структуры в условиях интенсивной механической обработки комбинации «пластичный – хрупкий» (типичный случай материала, упрочненного оксидами): начальная стадия (а), промежуточная (б), завершающая (в)

Так, наиболее твердая и хрупкая фаза, диспергируется и распределяется на границах слоев пластичной составляющей (рис. 4, а). По мере дальнейшего измельчения все слои пластичного металла утончаются и «закручиваются» (рис. 4, б). Средний химический состав каждой частицы постепенно ста-

новится равным среднему химическому составу исходной смеси; оксидные частицы равномерно распределяются на границах слоев, плотность их на границах уменьшается, поскольку увеличивается площадь самих границ (рис. 4, в). Дисперсные частицы твердой фазы могут не растворяться в мягкой матрице порошки или слабо растворяться в ней.

Результаты исследований абразивной способности получаемых механокомпозитов Fe-SiC и Fe-B₄C на образцах из циркониевого сплава при длительности магнитно-абразивной обработки 5 мин приведены в таблице 4. Согласно полученным данным, наибольший весовой съем механокомпозиты Fe-SiC обеспечивают после механической активации с дозой механической энергии $D = 1,8$ кДж/г. Увеличение параметра механической активации до достижения значений $D = 3,6 \dots 10,8$ кДж/г приводит к значительному уменьшению (в 4...10 раз) размера абразивных частиц и их внедрению в объем композиционной частицы, что приводит к снижению общей абразивной способности композиционных порошков.

Таблица 4 – Результаты магнитно-абразивной обработки циркониевого сплава при использовании магнитно-абразивных порошков Fe-SiC, полученных при различных удельных дозах подведенной энергии

Образец	Доза механической энергии D , кДж/г	Усиление магнитной индукции, %	Весовой съем, мг	Размерный съем, мкм, на сторону	Шероховатость, Ra, мкм
Fe-SiC	0,9	18	27,1	4,9	0,155
Fe-B ₄ C		20	30,4	6,0	0,129
Fe-SiC	1,8	18	35,3	6,3	0,114
Fe-B ₄ C		24	34,5	6,2	0,146
Fe-SiC	3,6	18	32	5,8	0,139
Fe-B ₄ C		26	45,3	8,2	0,139
Fe-SiC	10,8	18	21,4	3,8	0,123
Fe-B ₄ C		28	41,8	7,5	0,111

Полученные механокомпозиты состава Fe-B₄C обладают большей в 1,2...1,4 раза абразивной способностью, чем механокомпозиты состава Fe-SiC, и обеспечивают большее усиление магнитной индукции. При этом с увеличением значений дозы механической энергии в исследованном диапазоне 0,9...10,8 кДж/г наблюдается постепенный рост степени усиления магнитной индукции от 20 до 28%, а максимальное значение весового съема (45 мг) достигается при значении $D = 3,6$ кДж/г.

Заключение. В условиях интенсивной механической обработки порошковых смесей состава Fe-SiC и Fe-B₄C в мельнице с энергонапряженностью $I = 3$ Вт/г формирование композитов состава Fe-абразив наблюдается уже при дозе механической энергии $D = 0,9$ кДж/г. С увеличением длительности механической активации до достижения значений $D = 10,8$ кДж/г происходит выравнивание фазового состава и интенсивное диспергирование частиц как механокомпозитов, так и абразивных включений. Размер частиц композиционных Fe-SiC снижается от $d_n = 14 \dots 250$ мкм до $d_n = 1,5 \dots 43$ мкм, а абразивных включений SiC – от $d_n = 40 \dots 180$ мкм до $d_n = 0,3 \dots 2$ мкм. Образование композита Fe-SiC в условиях механической активации происходит без существенных химических взаимодействий между компонентами, в то время как при механической активации состава Fe-B₄C происходит образование соединений B₆Fe₂₃. Основные этапы формирования микроструктуры композиционных порошков Fe-абразив включают измельчение, деформационное перемешивание и фрагментацию субмикроструктуры компонентов с образованием глобулярной микроструктуры. Изучение изменения абразивных свойств механокомпозитов Fe-абразив в зависимости от удельной дозы механической энергии механосинтеза показало, что увеличение значений D более $D = 1,8$ кДж/г приводит к снижению абразивной способности композита Fe-SiC, обусловленному уменьшением размеров твердой компоненты до $d_n = 0,3 \dots 2$ мкм, в то время как повышение дозы переданной механической энергии до значений $D = 3,6$ кДж/г при механической активации смеси Fe-B₄C увеличивает абразивную способность синтезируемых механокомпозитов Fe-B₄C.

Работа выполнена при поддержке грантов БРФФИ № T15CO-005 и ИП № 8 в рамках совместного проекта «НАНБ (БРФФИ) – СО РАН-2015».

ЛИТЕРАТУРА

1. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / А.И. Анчаров [и др.]; отв. ред. О.И. Ломовский. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. – 432 с. – (Интеграционные проекты СО РАН. Вып. 26).

2. LaRoux, K. Gillespie. Chapter 20: Magnetic-Abrasive Finishing / K. Gillespie LaRoux // From Mass Finishing Handbook. – Publisher: Industrial Press, 2006. – P. 371–401.
3. Хомич, Н.С. Магнитно-абразивная обработка изделий / Н.С. Хомич. – Минск: БНТУ, 2006. – 218 с.
4. Metal Surface Finishing with magnetic abrasive powder based on Iron with Ceramic Refractory Compounds (Mechanical Mixtures) / V.V. Nepomnyashchii [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. – 2014. – Vol. 54, № 6. – P. 471–474.
5. Yodkaew, Th. Sintered Fe-Al₂O₃ and Fe-SiC Composites / Th. Yodkaew [et al.] // Journal of Metals, Materials and Minerals. – 2008. – Vol. 18, 1. – P. 57–61.
6. Iasonna, A. Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena / A. Iasonna, M. Magini. // Acta Materialia. – 1996. – Vol. 44, № 3. – P. 1109–1117.
7. Balzar, B. Voight-function model in diffraction line-broadening analysis / B. Balzar // Microstructure Analysis from Diffraction; ed. by R.L. Snyder, H.J. Bunge, and J. Fiala. – International Union of Crystallography, 1999.
8. Davis, R.M. Mechanical alloying of brittle components: silicon and germanium / R.M. Davis, C.C. Koch // Scripta Metall. – 1987. – V. 21. – P. 305–310.
9. Benjamin, J.S. Mechanical alloying / J.S. Benjamin // Sci. Amer. – 1976. – V. 234, № 5. – P. 40–48.
10. Актуальные проблемы порошковой металлургии / под ред. О.В. Романа, В.С. Аруначалама. – М.: Металлургия, 1990. – 232 с.

Поступила 22.01.2016

FORMATION OF COMPOSITE POWDERS OF SYSTEMS Fe–SiC AND Fe–B₄C BY MECHANICAL SYNTHESIS

V. ZHORNIK, S. KOVALIOVA, N. KHOMICH,
T. GRIGORIEVA, A. DUDAN, S. GRIGORIEV

The results of investigation of structure evolution of powder composition of Fe/SiC and Fe/B₄C by mechanical activation (MA) are described. It is shown that the mechano-composite Fe/abrasive are formed by treatment of the composition of powders Fe and abrasive in the mill with energy intensity of $I = 3$ W/g during a short time. The main stages of microstructure formation of the composite powders Fe/abrasive include crushing, deformation mixing, submicrostructure fragmentation of components and forming of globular microstructure. The alignment of the phase composition and size range of the particles of mechano-composites and inclusions takes place during 60 minutes of the MA. The particle size of SiC is decreased more than B₄C. The formation of the composite Fe/SiC by MA during 60 minutes occurs without significant chemical interaction between the components. The formation of the phase B₆Fe₂₃ is observed during mechanical activation of Fe and B₄C.

Keywords: magnetic abrasive treatment, magnetic abrasive composites, mechanical activation, microstructure, mechano-composites, planetary ball mill.