

УДК 621.767: 621.793: 620.186.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОРОШКА ИЗ СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННОГО В УСЛОВИЯХ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА

^{1,2}Ковалевская Ж.Г., ¹Ковалевский Е.А.

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск;

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, e-mail: zhanna_kovalevskaya@mail.ru

С помощью оптической металлографии, рентгеноструктурного анализа и дюротметрии проведены исследования структуры, фазового состава и микротвердости сплава на основе железа, полученного распылением порошка в воздух. Определено, что материал сформирован в условиях высокоскоростного охлаждения и имеет значения микротвердости в два раза превышающие микротвердость сплава с равновесным строением. Упрочнение материала происходит за счет твердорастворного упрочнения и измельчения зерен основных фаз, а также дисперсного упрочнения частицами вторых фаз.

Ключевые слова: сплав на основе железа, порошок, закалка из расплава, фазовый состав, микротвердость

INVESTIGATIONS OF THE STRUCTURE OF ALLOYS BASED ON IRON PRODUCED AT QUENCHING FROM THE MELT

^{1,2}Kovalevskaya Z.G., ¹Kovalevskiy E.A.

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk;

²Institute of Strength Physics and Material Science SB of RAS,
Tomsk, e-mail: zhanna_kovalevskaya@mail.ru

Investigations of the structure, phase composition, and the microhardness of iron-based alloy obtained by spraying a powder into the air were made by optical metallography, X-ray analysis and the measurement of microhardness. It was determined that the material is formed under conditions of high cooling. It's microhardness is twice higher than microhardness of alloy with equilibrium structure. Hardening of the material is caused by solid-solution strengthening and main phases grain refinement, also dispersion hardening by second phase particles.

Keywords: iron-based alloy powder, quenching of the melt phase composition, microhardness

Закалкой из расплава принято называть процесс формирования тонкого слоя или маленькой капли расплава, сопровождающийся интенсивным высокоскоростным охлаждением и затвердеванием материала во всем интервале температур превращения – от температуры расплава до комнатной температуры. Высокие скорости охлаждения играют решающую роль, во-первых, в достижении переохлаждения, необходимого для реализации больших отклонений от равновесия, во-вторых, в осуществлении быстрого затвердевания, необходимого, например, для измельчения структуры, в-третьих, в подавлении процессов распада при прохождении во время охлаждения через твердофазную стадию [1, 10].

Формирование структур с эффектом быстрой закалки требует достижения определенной степени переохлаждения ниже температуры, при которой свободная энергия гомогенной жидкой фазы и пересыщенной жидкой фазы равны [9]. Величина переохлаждения должна быть такова, чтобы выделяющаяся в процессе образования новой фазы скрытая теплота кристаллизации распространялась медленнее, чем осуществляется охлаждение пленки расплава, и поэтому не успевала разогреть твердую и жидкую фазу. В этом случае в тонком слое кристал-

лизующегося металла будет формироваться метастабильная структура, и не будет происходить распада метастабильных фаз в твердом состоянии. С увеличением скорости охлаждения увеличивается величина переохлаждения, и, независимо от способа охлаждения, усиливаются эффекты сверхбыстрой закалки.

Скорости охлаждения, имеющие место при затвердевании обычных слитков, отливок, а также образцов, получаемых направленным затвердеванием, не превышают, как правило, 1 К/с. При быстрой закалке из расплава скорости охлаждения достигают 10⁴ К/с и выше [10].

В применяемом в работе методе формирования материала, высокие скорости охлаждения и затвердевания достигаются распылением в воздух частиц малого размера. При получении порошкового материала распылением в газовой среде, когда в процессе закалки не используется закалочная поверхность, скорость охлаждения задается размером получаемых частиц и в современных технологиях не превышает 10⁶ К/с [6].

Существует ряд факторов, определяющих влияние высоких скоростей охлаждения на закаленное состояние материала. Наиболее существенными из них являются следующие: увеличение растворимости

компонентов сплава в твердом состоянии; образование метастабильных фаз; измельчение зерна непосредственно после кристаллизации; сегрегация компонентов [1, 10]. Перечисленные структурно-фазовые превращения приводят к значительному изменению механических свойств материала, так как обуславливают упрочнение отдельных структурных составляющих и материала в целом.

Целью данной работы было исследование влияния высоких скоростей охлаждения на структуру, фазовый состав и микротвердость сплава системы Fe-Si-Al-C, полученного распылением порошка в воздух.

Материалы и методы исследования

В качестве материала был использован порошок сплава на основе железа, в химический состав которого входят следующие элементы: осн. Fe; 2,0 мас. % C; 8,2 мас. % Si; 5,1 мас. % Al; 0,04 мас. % др. элементы [8].

При изготовлении порошка расплав распылялся в воздух. В результате получался порошок с размером от 20 до 120 мкм. Из литературных

источников известно, что частицы порошка размером больше 100 мкм охлаждаются со скоростью $\approx 10^4$ К/с. У частиц с размером 60–100 мкм скорость охлаждения составляет $\approx 10^5$ К/с, а у частиц меньших размеров – $\approx 10^6$ К/с [6, 10]. С учетом данной зависимости было проведено механическое разделение на стандартных ситах порошка по фракциям: + 50–63, + 63–100, + 100–120. Подобный фракционный рассев обеспечил проведение исследований узких фракций порошка, полученных с разными скоростями охлаждения.

В работе проводились исследования микроструктуры порошка методами оптической микроскопии на оптическом микроскопе Neofot-32. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре DRON-1,5. Микротвердость порошка измерялась на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 50 г.

Результаты исследования и их обсуждение

Как показали результаты металлографического анализа, частицы порошка имеют чешуйчатую форму - от округлой (фракция + 50–63) до овальной (фракции + 63–100 и + 100–120) (рис. 1, а).

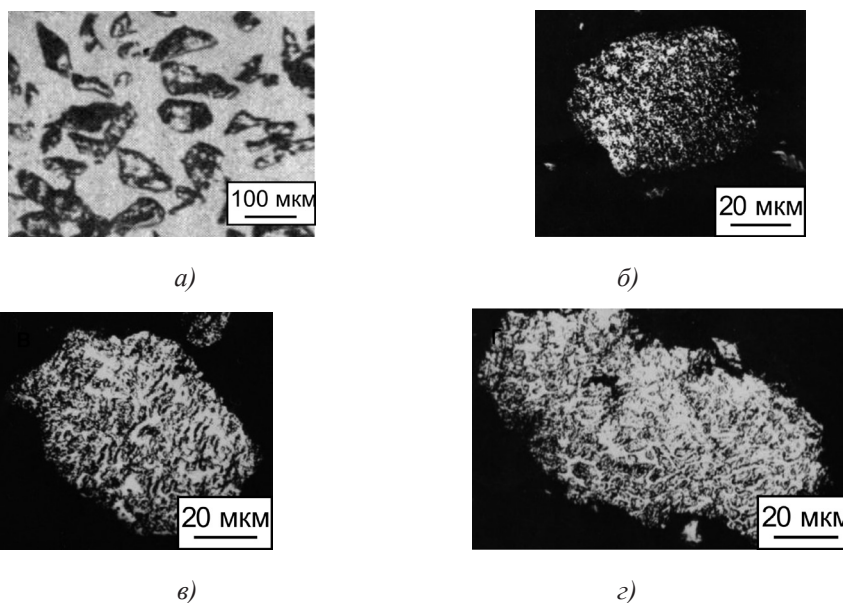


Рис. 1. Внешний вид (а) и микроструктура частиц порошка фракций: + 50–63 (б); + 63–100(в); + 100–120 (г)

На металлографических снимках видно, что частицы имеют внутреннюю структуру. Величина отдельных структурных элементов в поперечнике не превышает 0,5–1,0 мкм. В частицах с размером менее 63 мкм структурные элементы тяготеют к равноосной форме (рис. 1, б), а в более крупных частицах – к дендритоподобной (рис. 1, в, г). Формирование сферолитного структурного рисунка характерно для материалов, кристаллизующихся со скоростью охлаждения более 10^6 К/с. При скорости охлаждения 10^4 –

10^5 К/с обычно формируется дендритная структура с низкой разветвленностью [6, 10].

РСА образцов порошка трех фракций показал, что в исследуемом сплаве основными фазами являются твердые растворы на основе α -Fe и γ -Fe. В порошках разных фракций меняется соотношение фаз. Это наглядно видно на участках рентгенограмм по соотношению высот основных пиков α -фазы и γ -фазы (рис. 2). С увеличением скорости охлаждения частиц порошка объемное количество α -фазы возрастает, а γ -фазы

уменьшается. Доля а-фазы в порошке фракции + 100–120 составила $V_a = 41,1$ об. %, фракции + 63–100 – $V_a = 55,7$ об. %, фракции + 50–63 – $V_a = 74,3$ об. %.

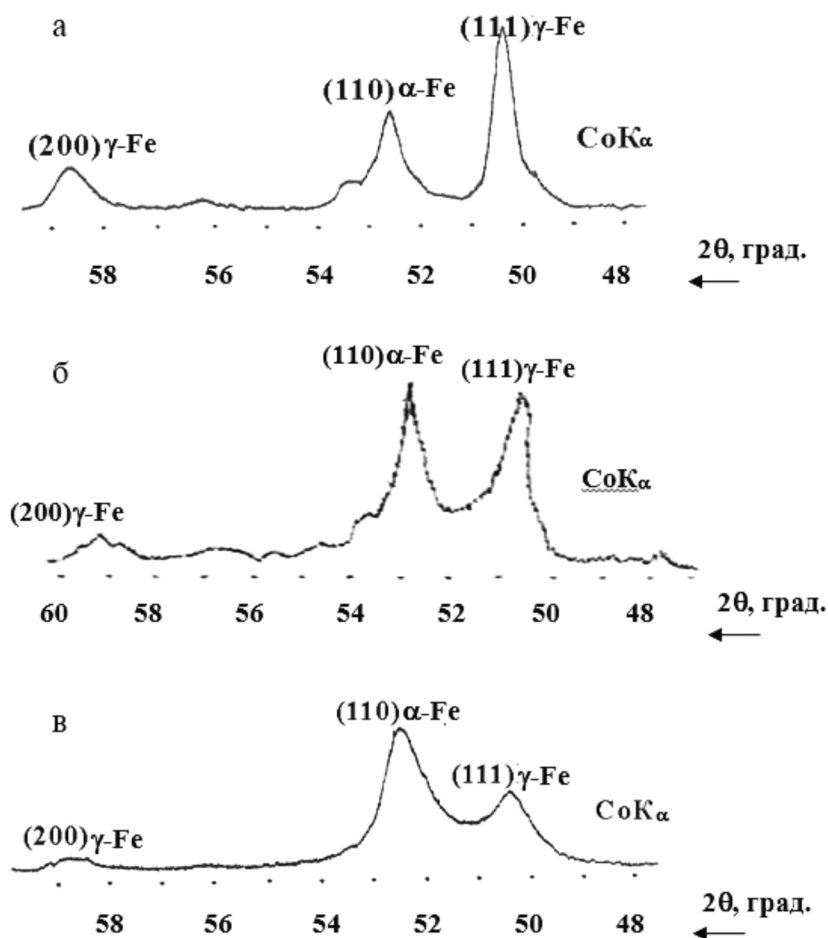


Рис. 2. Участки дифрактограмм частиц порошка сплава на основе железа фракции + 100–120 (а), + 63–100 (б), + 50–63 (в)

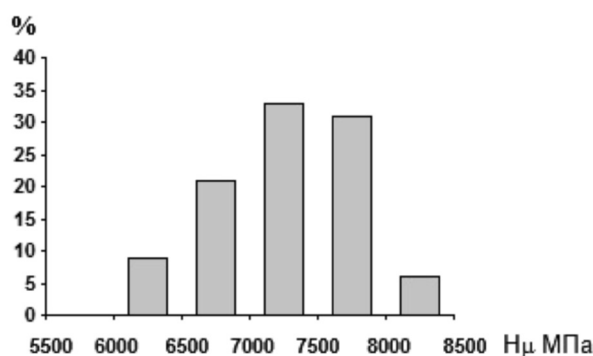
Наряду с дифракционными линиями основных фаз на рентгенограммах всех образцов присутствуют линии вторых фаз. С увеличением скорости охлаждения материала интенсивность линий вторых фаз снижается. Некоторые из линий не удалось идентифицировать. На рентгенограммах всех образцов имеются линии, которые можно приписать фазе с гексагональной сингонией. В исследуемом сплаве такой фазой может быть фаза Fe_3SiC или ϵ -фаза состава Fe_3C или Fe_6C . По литературным данным параметр тетрагональности D -с/а фазы Fe_3SiC составляет $D = 1,60$, а ϵ -фазы не менее $D = 1,64$ – $1,65$ [7]. Рассчитанное нами значение параметра тетрагональности составило $D = 1,60$, и, значит, искомой фазой является Fe_3SiC . В частицах с размером более 100 мкм объемная доля данной фазы, по нашим оценкам, не превышает 5%. В частицах с размером менее 63 мкм наблюдаются только следы силикокарбида.

Вместе с изменением объемного соотношения основных и вторых фаз, в частицах разных фракций меняется параметр кристаллической решетки а- и γ -фазы. Во всех случаях наблюдается уменьшение параметра кристаллической решетки а-фазы по сравнению с чистым а-Fe ($a_a = 0,2866$ нм). Понижение значений параметра кристаллической решетки может быть вызвано замещением части атомов железа кремнием, т.к. кремний единственный элемент из присутствующих в сплаве, который имеет атомный радиус меньше, чем у железа и при замещении атомов основного металла снижает параметр кристаллической решетки а-фазы. Используя данные по зависимости параметра решетки а-Fe от содержания кремния [2] можно оценить содержание кремния в твердом растворе а-Fe. Например, в частицах с размером 100 мкм в а-фазе может быть растворено до 6,4 мас. % кремния.

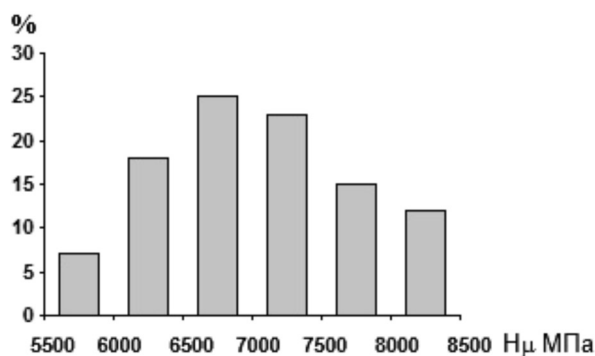
С увеличением скорости охлаждения с 10^4 до 10^6 К/с параметр решетки α -фазы увеличивается. Так, в частицах порошка с размером более 100 мкм $a_a = 0,2855$ нм, менее 63 мкм – $a_a = 0,2864$ нм. Увеличение параметра решетки происходит, скорее всего, за счет растворения в α -Fe углерода и алюминия. Это обусловлено тем, что кристаллизация в процессе закалки со сверхвысокими скоростями охлаждения проходит по бездиффузионному механизму, и легирующие элементы оказываются «зажатыми» в матрице основного металла. И чем выше скорость охлаждения, тем слабее диффу-

зия легирующих элементов [1, 10]. Этот вывод подтверждает анализ значений параметра кристаллической решетки γ -фазы. При кристаллизации в интервале скоростей 10^4 – 10^6 К/с образуется пересыщенный аустенит, содержащий более 2,16 мас. % углерода. Параметр решетки γ -фазы в порошке во всех фракциях составляет от 0,3637 до 0,3647 нм.

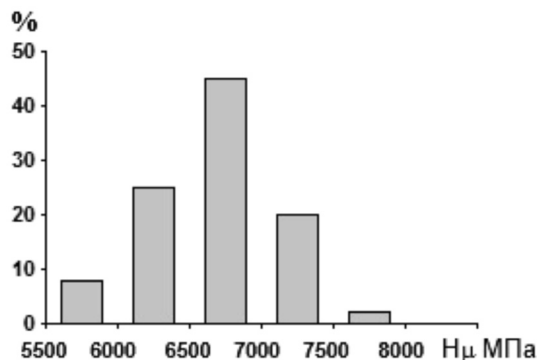
Изменение структуры и фазового состава исследуемого сплава, сформированного при высоких скоростях охлаждения, определяет высокие значения микротвердости (рис. 3).



а)



б)



в)

Рис. 3. Распределение микротвердости в заданных интервалах значений для порошка фракции: + 100–120 (а); + 68–100 (б); + 50–68 (в)

Среднее значение микротвердости порошка фракции +100–120 составляет 7310 МПа, фракции +63–100 – 7070 МПа и фракции +50–63 – 6680 МПа. Микротвердость этого же сплава, полученного в равновесных условиях, равняется 3560 МПа. Таким образом, при быстрой закалке из жидкого состояния микротвердость сплава возрастает более чем в два раза.

Как видно из рис. 3, в, в частицах порошка фракции +50–63 микротвердость изменяется в пределах 5500–8000 МПа при минимальном значении средней микротвердости. В частицах фракции +63–100 предел значений несколько расширяется в область больших значений до 8500 МПа, за счет чего несколько повышается среднее значение микротвердости (рис. 3, б). В частицах крупной фракции предел значений смещается в область больших величин 6000–8500 МПа, влияя на повышение средних значений микротвердости (рис. 3, а).

Подобный характер изменения значений микротвердости в исследуемых порошках вполне объясним и соответствует результатам, полученным при анализе строения и свойств газотермических покрытий того же состава [3]. В мелких частицах (менее 63 мкм) повышение микротвердости происходит за счет твердофазного упрочнения (в основных фазах растворено большое количество легирующих элементов) и формирования субмикронной зеренной структуры. В более крупных частицах (более 100 мкм) наряду с выше представленными механизмами упрочнения имеет место механизм упрочнения вторыми фазами – силикокарбидами железа. В мелких частицах этот механизм упрочнения также проявляется, но в меньшей степени, так как в крупных частицах выделений вторых фаз больше [5].

Основным фактором, определяющим повышение микротвердости материала в исследуемом интервале скоростей охлаждения, является изменение соотношения неравновесных фаз. Именно содержание в материале g-фазы от скорости охлаждения коррелирует с зависимостью микротвердости от того же показателя. Необходимо отметить, что каждая из фаз вносит свой вклад в упрочнение сплава, однако g-фаза, насыщенная углеродом, имеет твердость выше, чем a-фаза и, поэтому, можно предположить, что соотношение объема обеих фаз определяет конечное значение микротвердости [4].

Заключение

На основании проведенных исследований структуры, фазового состава и микротвердости сплава на основе железа,

полученного распылением порошка в воздух, можно констатировать, что материал сформирован в условиях высокоскоростного охлаждения. В сплаве образуются неравновесные фазы: первичный феррит, остаточный аустенит и сложные карбиды. С увеличением скорости охлаждения сплава с 10^3 до 10^7 К/с, объемное соотношение основных фаз меняется в пользу первичного феррита. Одновременно, с увеличением доли a-фазы, возрастает количество растворенных в ней легирующих элементов. При снижении скорости охлаждения с 10^7 до 10^4 К/с, одновременно с возрастанием доли g-фазы, увеличивается количество выделений вторых фаз. Микротвердость сплава, полученного во всем исследуемом интервале скоростей охлаждения, превышает значение микротвердости сплава с равновесной структурой в два раза. Упрочнение материала происходит за счет комбинированного взаимодействия нескольких механизмов упрочнения, а именно: твердорастворного упрочнения, зернограничного упрочнения за счет измельчения зерна основных фаз и дисперсного упрочнения частицами вторых фаз. Увеличение скорости охлаждения приводит к некоторому снижению микротвердости. Формирование в этом случае более мягкого феррита компенсируется упрочнением за счет образования сверхмелкой зеренной структуры.

Список литературы

1. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. – М.: Физматлит, 2011. – 240 с.
2. Головин С.А., Фомичев Н.Б., Рогов Н.В. и др. Особенности формирования структуры фазового состава наплавленных материалов системы Fe-Cr-Ni-Si // Порошковая металлургия. – 1993. – № 5. – С. 44–47.
3. Ковалевская Ж.Г. Исследование процесса износа при фреттинг-коррозии газотермического покрытия, напыленного с одновременным ультразвуковым воздействием // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315, № 2. – С. 128–133.
4. Макаров А.В., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Влияние лазерной обработки на структуру, износостойкость и усталостные свойства высокопрочного чугуна // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 4. – С. 46–55.
5. Митяев А.А., Волчок И.П. К вопросу о силикокарбидной фазе в износостойких сплавах // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2001. – № 10. – С. 24–27.
6. Ничипоренко О.С., Найда Ю.И., Медведовский А.Б. Распыленные металлические порошки. – Киев.: Наук. думка, 1980. – 259 с.
7. Ниши И., Тачи М., Яджима Е. Влияние быстрой закалки на физические и химические свойства нержавеющей стали 18-8. Из кн. Быстрозакаленные металлические сплавы / под ред. Штиба. – М.: Металлургия, 1989. – С. 269–273.
8. Оликер В.Е. Порошки для магнитноабразивной обработки и износостойких покрытий. – М.: Металлургия, 1990. – 176 с.
9. Салли И.В. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения. – Киев.: Наук. думка, 1972. – 136 с.
10. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / под ред. Германа Г. – М.: Металлургия, 1986. – 286 с.