

УДК 620.1

## Структура и физико-механические свойства спеченных материалов системы Fe-Si, полученных из механически активированных на воздухе порошков

© 2011 Г.А.Дорогина\*, Э.С.Горкунов, Ю.В.Субачев, С.М.Задворкин,  
И.А.Кузнецов, Е.А.Туева, А.В.Долматов\*

*Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург*  
E-mail: ges@imach.uran.ru; subachev@imach.uran.ru; zadvorkin@imach.uran.ru; tuevaevgenya@mail.ru  
\* *Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург*  
E-mail: ga-dorogina@yandex.ru; d.aleksey@gmail.com  
Поступила в редакцию 28 марта 2011 г.

Исследованы структура и физико-механические свойства спеченных материалов системы Fe-Si с различным содержанием Si, полученных из порошков после механического измельчения в мельнице планетарного типа. Установлен немонотонный характер изменения свойств материала от содержания Si, что связывается с его влиянием на интенсивность механической активации порошка.

Ключевые слова: порошковые материалы, система Fe-Si, механическая активация, коэрцитивная сила, удельное электросопротивление, прочность, рентгеновская плотность.

The structure and physical-mechanical properties of Fe-Si sintered materials with various Si content, produced from powders mechanically-activated in a planetary type mill, have been investigated. Non-monotone behavior of the material properties depending on Si content is ascertained due to Si effect on the powder mechanical activation efficiency.

Keywords: powder materials, Fe-Si system, mechanical activation, coercive force, resistivity, strength, X-ray density.

### Введение

Для получения высокого уровня функциональных свойств стальных изделий электротехнического назначения стали легируют кремнием, который повышает удельное электросопротивление, тем самым снижая потери на вихревые токи при перемагничивании. Однако с ростом содержания Si повышается твердость и хрупкость сталей, что делает практически невозможным изготовление изделий механическим способом. В связи с этим практическое применение имеет электротехническая сталь с содержанием кремния не более 4% [1].

Методы порошковой металлургии позволяют изготавливать изделия сложной формы из железо-кремнистых материалов с содержанием Si более 4% без применения механической обработки. Однако свойственная порошковым материалам остаточная пористость снижает намагниченность насыщения, поэтому для получения требуемого уровня функциональных свойств изделий необходимо обеспечить высокую плотность спеченных материалов, что может достигаться измельчением порошков, приводящем при достаточно высокой интенсивности процесса размол к их механической активации. При этом вследствие увеличения поверхностной энергии

частиц порошка, обусловленной уменьшением их геометрических размеров и наклепа частиц при дроблении, возрастает внутренняя энергия порошков. Механическая активация порошков повышает интенсивность процессов спекания прессовок, что способствует снижению пористости спеченных изделий.

В работе [2] было показано, что механическая активация на воздухе порошков с 6,1 и 8,0% Si приводит к немонокотному изменению физико-механических свойств спеченных железокремнистых материалов при изменении продолжительности измельчения порошков, а при определенном времени дробления наблюдаются экстремальные значения исследуемых характеристик.

Целью данной работы является исследование структуры и характера изменения физико-механических свойств спеченных материалов системы Fe-Si, легированных кремнием, при механическом измельчении порошков на воздухе, а также определение продолжительности измельчения, обеспечивающей повышенные прочностные свойства, низкие значения коэрцитивной силы и высокое удельное электросопротивление спеченных материалов.

### Материалы и методика эксперимента

Смесь из порошков Fe марки ПЖР3 и Si марки КЭМ крупностью не более 200 мкм измельчали в центробежно-планетарной мельнице Fritsch в течение 10, 20 и 30 мин. Содержание Si в порошковой смеси составляло 0, 3, 5 и 7 масс.%. Активированные таким образом порошки прессовали при давлении 650 МПа в твердосплавной пресс-форме с прямоугольным сечением 10×70 мм. Спекание проводили в вакууме при 1200°C в течение 3 ч с предварительной выдержкой в течение 30 мин при температуре 900°C. Спеченные образцы шлифовали до размера 5×10×68 мм. В табл.1 приведено содержание Si в спеченных образцах согласно данным химического анализа.

Плотность  $\gamma$  спеченных образцов известного размера определяли по ГОСТ 18898-73 по их массе, объемную усадку — по разнице линейных размеров образцов до и после спекания.

Магнитные измерения проводили в замкнутой магнитной цепи по схеме пермеаметра. Максимальная напряженность внутреннего поля в образцах достигала 60 кА/м. Из начальных кривых намагничивания и петель гистерезиса получали значения коэрцитивной силы  $H_c$ , максимальной магнитной проницаемости  $\mu_{\max}$  и максимальной намагниченности  $M_{\max}$  в максимальном приложенном поле.

Удельное электросопротивление  $\rho$  определяли по четырехпроводной схеме с помощью микроомметра путем измерения величины активного электросопротивления на участке длиной 22 мм посередине образцов.

По линии (211)  $\alpha$ -фазы при угле дифракции  $\sim 78^\circ$  на дифрактограммах, полученных в  $\text{Cr K}_\alpha$ -излучении, определяли параметр кристаллической решетки  $a$ . Рентгеновскую плотность  $\gamma_{\text{X-Ray}}$  рассчитывали исходя из химического состава каждого образца (табл.1). Пористость образцов определяли по разности значений  $\gamma_{\text{X-Ray}}$  и  $\gamma$ . Прочность материала на изгиб  $\sigma_{\text{изг}}$  определяли при испытании образцов на универсальной электромеханической испытательной машине Zwick Z050, входящей в комплекс оборудования ЦКП “Урал-М”.

Таблица 1

Содержание кремния в спеченных образцах, масс.%			
Расчетное содержание Si в исходном порошке	Время дробления порошков, мин		
	10	20	30
0	0,10	0,13	0,14
3	2,90	2,62	3,10
5	4,75	4,96	5,09
7	6,67	6,78	7,09

Структурные исследования проводили с помощью оптического микроскопа. На растровом электронном микроскопе при увеличении до  $\times 5000$  получали изображения структуры образцов в отраженных электронах и определяли их химический состав. Средний размер зерна спеченных материалов определяли методом секущих [3]. Твердость по Бринеллю  $H_B$  измеряли по ГОСТ 25698-83, микротвердость по Виккерсу предварительно выбранных участков шлифа без пор определяли при нагрузке 0,49 Н.

### Результаты и обсуждение

С увеличением содержания Si в исходной шихте параметр кристаллической решетки и рентгеновская плотность исследованных Fe-Si материалов монотонно снижаются (рис. 1а, б) и не зависят от продолжительности измельчения порошков, что свидетельствует об образовании твердого раствора замещения Si в железе.

На рис.1в приведены зависимости плотности спеченных образцов от содержания Si при различной продолжительности измельчения. Как видно, с увеличением времени дробления порошка чистого Fe плотность спеченных образцов снижается.

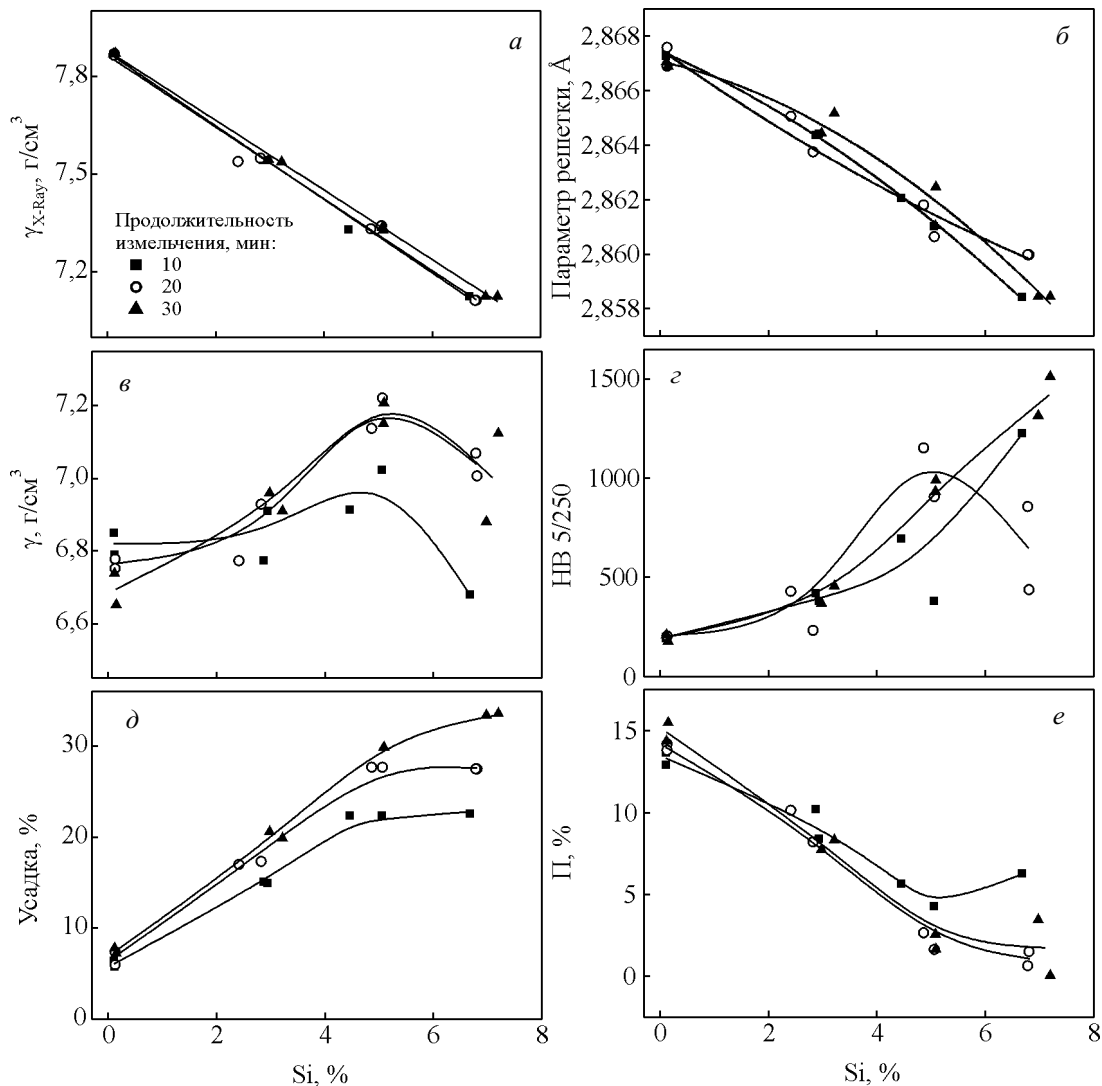


Рис.1. Влияние содержания Si на рентгеновскую плотность  $\gamma_{X-Ray}$  (а), параметр кристаллической решетки  $a$  (б), плотность  $\gamma$  (в), твердость по Бринеллю  $HB$  (з), усадку (д) и пористость  $\Pi$  (е) материалов системы Fe-Si, спеченных из механически активированных порошков.

Дробление приводит к уменьшению диаметра частиц, что увеличивает поверхностную энергию порошка. Так как измельчение происходило на воздухе, то увеличение поверхностной энергии приводит к активному взаимодействию поверхности частиц порошка с элементами воздушной среды, в частности, с кислородом. Вероятно, снижение плотности спеченных образцов из чистого Fe с ростом продолжительности дробления связано с накоплением оксидов на поверхности частиц, что подтверждается данными об увеличении содержания кислорода в спеченном материале (табл.2).

Введение в порошок железа твердых частиц кремния приводит к более интенсивному измельчению частиц Fe вследствие абразивного действия

Таблица 2

Влияние продолжительности дробления порошка Fe на плотность и содержание кислорода в спеченном материале

Продолжительность дробления, мин	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание кислорода, %
10	6,82	0,54
20	6,76	0,62
30	6,70	0,67

частиц Si. Измельчение приводит к активации порошков, которая проявляется в диссоциации оксидов во время спекания прессовок.

На рис.1д видно, что с увеличением содержания Si и времени дробления порошковой смеси усадка материала повышается, что обусловлено сокраще-

Таблица 3

Средний размер зерна, микротвердость и химический состав Fe-Si материалов, спеченных из порошков после 30 мин механической активации

Si, %	Средний размер зерна, мкм	Микротвердость по Виккерсу		Химический состав, масс.%			
		в центре зерна	на границе зерна	зерна		включений	
				O	Si	O	Si
3	14	240	230	0,46	2,68	—	—
5	18	340	310	2,26	4,99	3,14	4,83
7	22	470	630	1,01	6,88	4,24	7,35

нием пористости в результате механической активации порошков. При повышении содержания Si до 5% плотность спеченного материала возрастает (рис.1б). Увеличение времени дробления с 10 до 20 мин приводит к повышению плотности образцов с 5 и 7% Si, при дальнейшем увеличении времени дробления до 30 мин плотность этих образцов уже практически не меняется.

Механическая активация порошка с 7% Si уже не компенсирует снижение плотности твердого раствора из-за более низкого атомного веса кремния, поэтому плотность материалов уменьшилась (рис.1б).

Анализ структуры спеченных материалов показал, что с увеличением концентрации Si размер зерна и микротвердость образцов повышаются (табл.3). В образцах с 7% Si микротвердость на границах зерен выше, чем в зерне.

Концентрация кислорода в зерне максимальна в образцах с 5% Si (табл.3). Как известно [4], при 7% Si образуется упорядоченный твердый раствор, что приводит к очистке тела зерна от примесей, в частности, к уменьшению концентрации кислорода в зерне и ее увеличению во включениях. Повышение микротвердости по границам зерен спеченных материалов с 7% Si обусловлено, по-видимому, выделением в этой области оксидов, что косвенно подтверждается уменьшением концентрации кислорода в теле зерна (табл.3).

Из рис.1г видно, что твердость материалов растет с увеличением содержания Si. Исключение составляет лишь материал Fe-7% Si, спеченный из порошка, механически активированного в течение 20 мин, твердость которого значительно ниже, чем твердость образцов, спеченных из порошков, активированных в течение 10 и 30 мин, а параметр решетки — несколько выше (рис.1б). Повышение параметра решетки свидетельствует, что не весь Si вошел в твердый раствор.

Твердость исследованных образцов существенно зависит от плотности и химического состава спеченного материала. Увеличение времени дробления порошков приводит к значительному уплотнению спеченных материалов (рис.1д), причем с увеличе-

нием содержания Si их усадка возрастает. Связано это, во-первых, с формированием мелких пор при прессовании высокодисперсного порошка, исчезающих при спекании, и, во-вторых, с улучшением контакта между частицами из-за увеличения площади их поверхности при измельчении, что ускоряет процесс спекания. Кроме того, в работе [2] было установлено, что после 20 мин совместного измельчения порошков Fe и Si в центробежно-планетарной мельнице, при последующем спекании прессовок активно протекает процесс рафинирования кристаллической решетки железа от примесных элементов, таких как кислород, углерод и др., что также вносит свой вклад в усадку материала при спекании. Наиболее интенсивное сокращение пористости в результате меха-

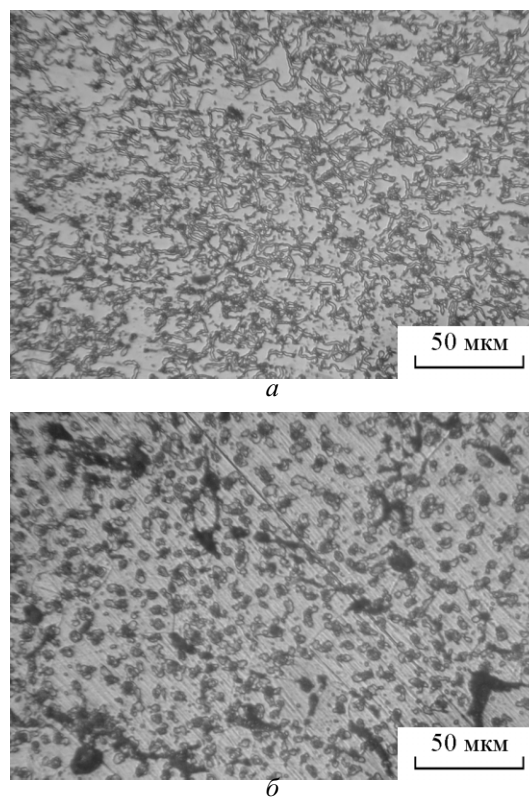


Рис.2. Структура спеченных материалов Fe-5% Si (а) и Fe-7% Si (б).

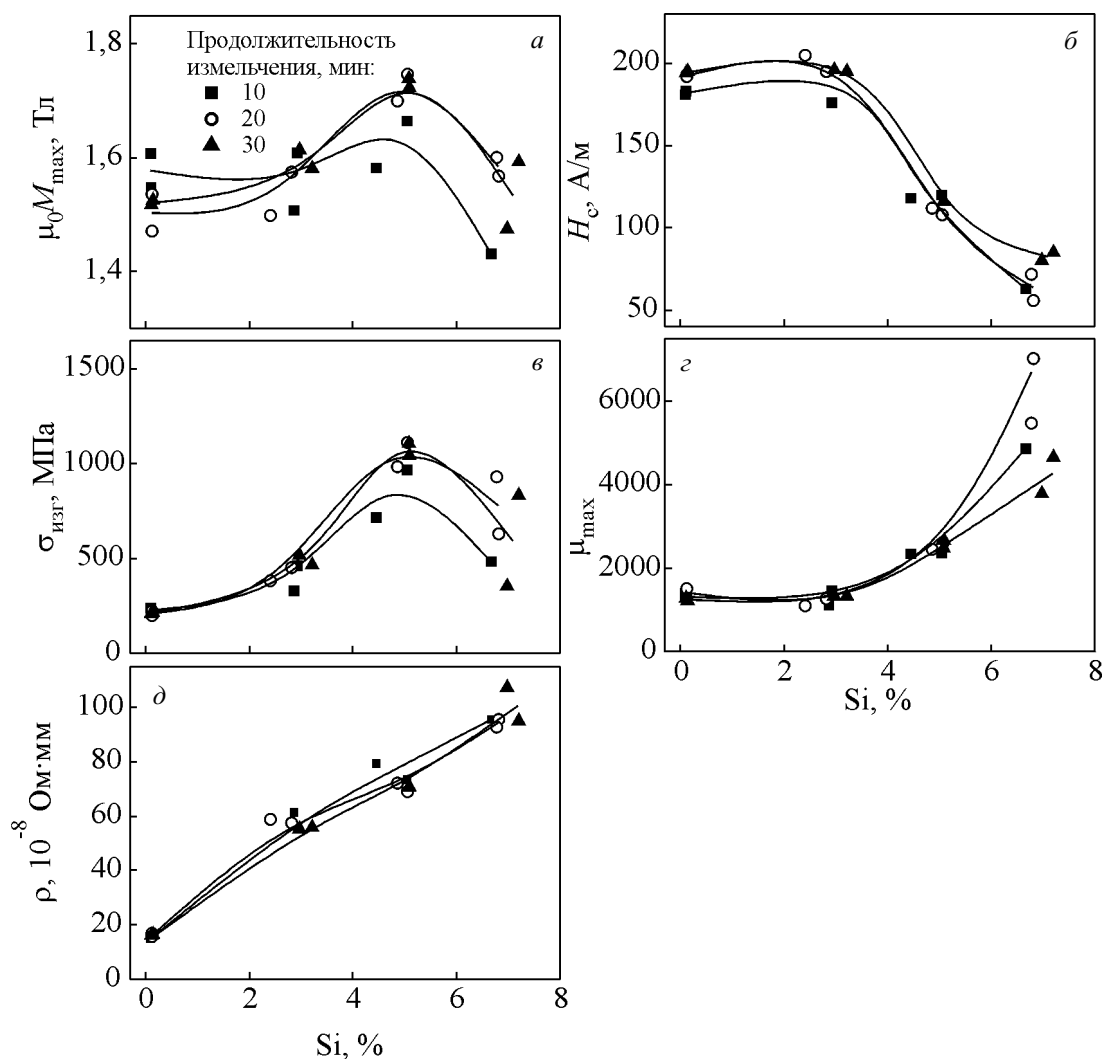


Рис.3. Влияние содержания Si на максимальную намагниченность (а), прочность при изгибе (б), удельное электросопротивление (в) коэрцитивную силу (г) и максимальную магнитную проницаемость (д) материалов системы Fe-Si, спеченных из механически активированных порошков. Магнитная постоянная  $\mu_0=4\pi\cdot 10^{-7}$  Гн/м.

нической активации наблюдается в материале, содержащем 5 и 7% Si (рис.1е).

Более низкая твердость материала с 7% Si, спеченного из порошка после 20 мин измельчения, обусловлена меньшей концентрацией растворенного в железе кремния и кислорода (табл.3).

Анализ структуры спеченных материалов показал, что в отдельных местах шлифов образцов, содержащих 5% Si, на границах зерен видны эвтектидные выделения длиной до 15 мкм (рис.2а). В образцах с 7% Si эти выделения имеют форму, близкую к округлой, с диаметром 5-12 мкм (рис.2б). Выделение эвтектики при охлаждении после спекания может быть обусловлено избытком Si в местах контакта нерастворенных частиц Fe и Si. В работе [5] было установлено, что в материалах системы Fe-Si

при взаимодействии с кислородом образуется фаза  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , температура плавления которой составляет  $1205^\circ\text{C}$ . Возможно, что при спекании химически неоднородных порошковых материалов при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в локальных областях образцов происходит образование эвтектической жидкой фазы, одной из компонент которой является  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Сравнение концентраций кислорода в зерне и во включениях показывает, что его больше в эвтектике, а с увеличением содержания Si концентрация кислорода растет (табл.3). Подобное наблюдали в [4], где по границам зерен твердого раствора Si (6%) в  $\alpha\text{-Fe}$  имелись выделения Si и оксидов железа. Образование мелких эвтектических выделений в материале с 7% Si резко повышает его микротвердость (табл.3).

В исследованных материалах, содержащих до 7% Si, значения максимальной намагниченности и прочности на изгиб коррелируют с плотностью спеченных материалов (рис.1в, рис.3а, б). С увеличением содержания Si удельное электросопротивление повышается практически линейно и не зависит от продолжительности измельчения, что согласуется с данными по изменению параметра решетки (рис.1б, рис.3в). У материала Fe-7% Si, спеченного из порошка, подвергнутого дроблению в течение 30 мин, коэрцитивная сила больше, а максимальная проницаемость — меньше, чем у материала, полученного из порошков после 20 мин измельчения (рис.3г, д). Более высокое значение коэрцитивной силы при продолжительности измельчения порошка 30 мин может быть обусловлена повышенной концентрацией остаточного кислорода в зернах спеченного материала.

Полученные результаты показывают, что влияние времени дробления порошков на плотность, максимальную намагниченность и прочность на изгиб спеченного материала проявляется лишь при содержании Si не менее 5%.

## Выводы

Увеличение содержания Si в порошках Fe-Si вызывает снижение рентгеновской плотности спеченного материала вследствие повышения концентрации Si в твердом растворе на основе  $\alpha$ -Fe. В то же время, при содержании Si до 5% увеличение времени измельчения порошков приводит к возрастанию плотности спеченных образцов, что объясняется повышением интенсивности механической активации порошков с Si, частицы которого играют роль измельчителя. При спекании порошков с 7% Si уменьшение пористости материала вследствие механической активации не компенсирует уменьшения его плотности, обусловленного меньшей атомной

массой Si, что в результате приводит к уменьшению плотности спеченного материала.

Механическая активация смеси порошков Fe с 5 и 7% Si в мельнице планетарного типа в течение 20 и более минут приводит к повышению максимальной намагниченности и предела прочности при изгибе спеченного материала. Наибольшее значение максимальной магнитной проницаемости наблюдается в материале с 7% Si, спеченном из порошка после 20 мин дробления. Наибольшие значения удельного электросопротивления и твердости и наименьшие значения коэрцитивной силы имеют спеченные материалы с 7% Si при любой продолжительности измельчения порошков.

*Работа выполнена в рамках научного проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН 2010 года "Исследование структуры и физико-механических свойств спеченных материалов системы Fe-Si".*

## Литература

1. Займовский А.С., Чудновская Л.А. Магнитные материалы. М.: ГЭИ, 1957, 224 с.
2. Дорогина Г.А., Кузнецов И.А., Горкунов Э.С., Субачев Ю.В., Балакирев В.Ф. Электромагнитные свойства и структура полидисперсных механически активированных Fe-Si материалов. Изв.РАН, сер. физическая, 2009, т.73, №1, с.141-144.
3. Буланов В.Я., Кватер Л.И., Долгаль Т.В., Угольников Т.А., Акименко В.Б. Диагностика металлических порошков. М.: Наука, 1983, 615 с.
4. Кузнецов И.А., Дорогина Г.А., Горкунов Э.С., Антенорова Н.П., Задворкин С.М., Панкратов А.А. Физико-механические свойства и структура порошковых материалов системы Fe-Si. ФММ, 2006, т.101, №3, с.1-8.
5. Lee Y.P., Bevolo A.J., Lynch D.W. Studies of the initial oxidation of Fe-Si alloys by AES, XPS and EELS. Surf.Sci., 1987, No.188, p.267-286.