

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА ХРОМА НА СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СВ-МЕТОДОМ В СИСТЕМЕ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА – АЛЮМИНИЙ

Н.П.Тубалов

Ранее нами была опубликована технология изготовления пористых проницаемых материалов [1] из промышленных отходов. В нашу задачу также входит расширение круга использования промышленных отходов, сферы практического использования пористых материалов на основе этих отходов и повышение эффективности внедрения этих материалов.

Удорожание ряда базовых металлических порошков (чаще всего металлов IV-VI групп периодической системы) и их дефицитность вызвало расширение работ по получению металлокерамических материалов на основе окисных систем с протеканием металловосстановительных реакций. Преимуществом указанного класса систем является высокая экзотермичность реакций СВ-синтеза, что дает возможность широко использовать прием расширения реакционных смесей компонентами, вступающими в слабоэкзотермические либо эндотермические реакции, и модифицирования на основе данного приема свойств разрабатываемого материала.

Использование в качестве компонентов СВ-смесей окисных материалов актуально еще и потому, что источником таких отходов могут служить промышленные отходы ряда массовых производств.

Таким образом, соединение разработки нового материала с утилизацией отходов придает исследуемой задаче экологическое значение.

Нами разработаны СВ-материалы на основе окалина горячейковки легированных сталей, а также отхода производства магнитной ленты, в значительной степени образованные оксидом хрома (IV), и отхода производства синтетического каучука, также включающие оксиды хрома (III). Все виды материалов являются недефицитными, распространенными и до настоящего времени не нашедшими адекватного приема утилизации.

Так, например, в реакционной системе, содержащей до 65 % (масс.) окалина стали и до 18 % (масс.) оксида хрома (IV), возможен СВ-синтез с получением пористого проницаемого материала, поровая структура которого формируется при протекании синтеза

спонтанно, в основном за счет перераспределения расплава в реакционной зоне и десорбции газов с поверхности порошковых реагирующих материалов.

Анализ фазового состава продуктов реакции в смесевых системах, расширенных введением хрома и никеля, показал, что продукт многофазен, причем фазовый состав включает как твердые растворы на основе железа и хрома, так и нестехиометрические оксиды указанных металлов и алюминия. Проведенные испытания показали наличие у продуктов синтеза в описанной окисной системе достаточной для технической керамики механической прочности, а также удовлетворительной стойкости к окислению, позволившего сделать вывод о применимости полученных материалов при температурах до 773-1273 К.

Нами определены концентрационные пределы по всему набору компонентов, в рамках которых возможно получение качественного пористого проницаемого материала, построены концентрационные зависимости среднего размера пор как одного из принципиальных параметров структуры порового пространства. Учитывая тот факт, что основным компонентом реакционной смеси является окалина стали, которая перед использованием подвергается измельчению, необходимым этапом исследования стало изучение влияния дисперсного состава получаемого порошка на свойства продукта и выбор на этой основе оптимального гранулометрического размера частиц окалина.

В виду сложности и многофазности продуктов синтеза в системах окалина – оксид хрома (IV) – алюминий проведены модельные эксперименты по проведению СВ-синтеза в частичных системах: окалина – алюминий и оксид хрома (IV) – алюминий. На основе данных (НЕОФОТ-32), рентгенофазного (ДРОН-2.5) и микрорентгеноспектрального (ТЕСЛА БС-300) анализов сделаны выводы о направлении реакций в двойных системах.

Нами проведено сопоставление продуктов взаимодействия в частичных системах и целевой трехкомпонентной системе, на основе которой сделано заключение о комплексе

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА ХРОМА НА СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СВС-МЕТОДОМ В СИСТЕМЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА – АЛЮМИНИЙ

взаимодействия и роли каждого компонента в формировании структуры конечного продукта.

При исследовании структуры продуктов взаимодействия в системе оксид хрома (IV) – алюминий, которая является наиболее экзотермичной из протекающих в сложной системе реакций, установлено интенсивное реагирование компонентов с расплавлением продуктов, одновременное фазоразделение («всплывание» оксидного продукта) и последующая кристаллизация в виде слитка, покрытого рыхлым слоем оксидного шлака. Основу продукта составляет металлический хром, интерметаллическое соединение Cr_5Al_8 , а также оксид алюминия состава Al_2O_3 α и χ – модификаций.

Структура продукта представлена на рис. 1. Светлые включения в структуре продукта идентифицированы анализом как металлический хром: микротвердость данной фазы 4,4÷8,6 ГПа.

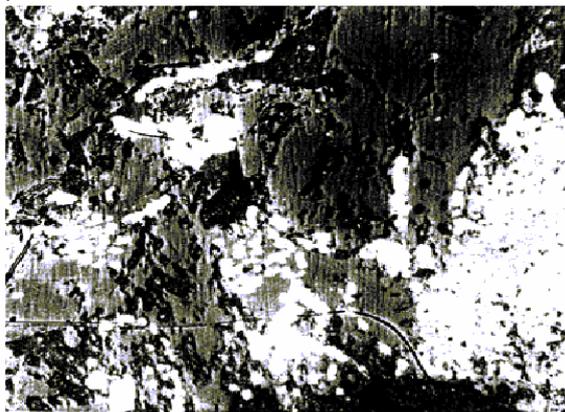


Рис. 1. Микроструктура продукта взаимодействия в системе хром – алюминий (x850)

Разброс значений микротвердости обусловлен содержанием загрязнений, прежде всего оксидных, в полях восстановленного хрома.

Картина распределения участков восстановленного хрома позволяет предположить, что металлическая составляющая в виде зародышей средним размером 1,2 – 2 мкм, на которых как на подложках происходит дальнейший рост металлических фрагментов. Одновременно с ростом областей восстановленного хрома происходит фазоразделение – перемещение хрома по несплошностям пористой окиси алюминия (рис. 2). Показана траектория перемещения образующегося хрома.

Образование интерметаллического соединения Cr_5Al_8 происходит в областях восстановленного металлического хрома, где концентрация растворенного алюминия соот-

ветствует стехиометрии указанного соединения, что установлено по параметру кристаллической решетки твердого раствора алюминий-хром в окрестности интерметаллидных выделений.



Рис. 2. Траектория фазоразделения в структуре продукта взаимодействия системы оксид хрома – алюминий (x3000)

Основной фазой продукции является также оксид Al_2O_3 с близкими к равновесным параметрами решетки и микротвердостью 18,2÷20 ГПа.

Структура продуктов взаимодействия в системе окалина стали – алюминий. Реакция взаимодействия алюминия с окалиной стали протекает с меньшей эффективностью и температурой, чем алюмотермическое восстановление оксида хрома (IV). Это обусловлено фазовым составом окалины, включающим низшие и нестехиометрические оксиды железа, характеризующиеся меньшей экзотермичностью реакции восстановления. На термодинамических параметрах реакции восстановления сказывается также значительное содержание железа (феррита), составляющее 40-48 % (масс.).

В структуре конечного продукта феррит присутствует в виде полей размером от 10 до 300 мкм, структура которых сходна со структурой областей восстановления хрома в продуктах реакций восстановления оксида хрома (IV). Механизм образования ферритных полей, как можно заключить из исследования структуры продукта, включает стадии расплавления исходного феррита окалины, образования первичных зародышей в результате восстановительной реакции, их рост и слияние в протяженные области в процессе фазоразделения. Ферритные поля характеризуются мелкозернистой равноосной структурой кристаллитов, микротвердость полей

слабо изменяется по площади шлифа, составляя $1,8 \div 2,1$ ГПа.



Рис. 3. Частицы оксида алюминия в структуре продукта взаимодействия в системе окалина легированной стали – алюминий (x2000)

В структуре продукта представлена также оксидная матрица, основу которой составляет оксид алюминия с включением остаточных оксидов железа Fe_2O_3 , которые в областях наиболее полного протекания восстановительной реакции частицы оксида алюминия имеют четкую совершенную огранку. Там же, где состав оксида алюминия отличен от стехиометрического и в оксиде присутствуют примеси железа и его соединений, вид оксидного материала резко отличается.

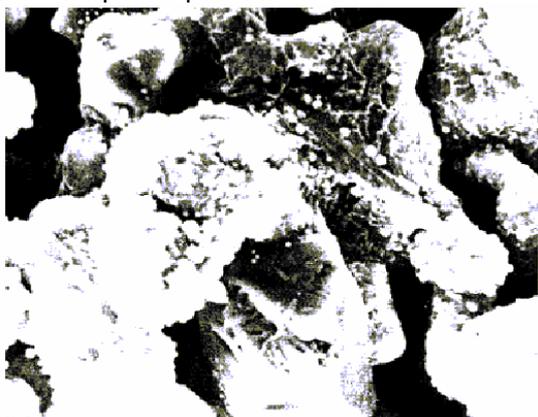


Рис. 4. Частицы нестехиометрического оксида алюминия (x3000)

Структура продукта взаимодействия в сложной системе. Продукт взаимодействия в сложной системе многофазен и наследует фазовый состав продуктов взаимодействия в частичных системах, однако морфология фаз характеризуется рядом отличий. Металличе-

ский компонент продукта представлен твердым раствором на основе железа, имеющим переменный состав по площади шлифа. Составляющими раствора являются также хром и алюминий в количествах, меньших предельной растворимости указанных элементов в железе, что объясняет отсутствие интерметаллических соединений в составе металлического компонента. Микротвердость твердого раствора изменяется соответственно колебаниям состава в интервале $2,39 \div 2,72$ ГПа, что хорошо согласуется с величиной микротвердости легированного феррита.

Характерной составляющей продукта взаимодействия в сложной системе является матрица на основе оксидов железа, состав которых изменяется от Fe_2O_3 до FeO . Образование оксидов протекает, вероятнее всего, в ходе металловосстановительной реакции в последовательности $Fe_2O_3, Fe_3O_4 - FeO$. При этом рост пластин FeO происходит за счет реакционного восстановления дисперсных частиц магнетита Fe_3O_4 , являющихся составляющей фазой исходной окислы.

Параллельное протекание реакций между алюминием и оксидом хрома (IV), а также между алюминием и окалиной, приводит к образованию в структуре продукта сложных оксидов состава $FeO(Al)_2O_3$, представленных в виде частиц сложной огранки и занимающих до 80 % площади шлифа (рис. 5). Характерно изменение огранки шпинельных частиц по пространству шлифа, свидетельствующее о переменном составе сложных оксидов. Шпинели являются наиболее твердой составляющей материала – микротвердость частиц составляет $7,5 \div 8,4$ ГПа и зависит от их состава.

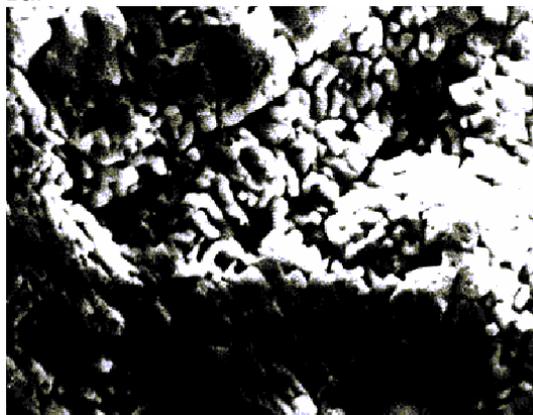


Рис. 5. Сложные оксиды железа – хрома – алюминия в структуре продукта взаимодействия в тройной системе окалина стали – оксид хрома – алюминий (x1500)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА ХРОМА НА СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СВС-МЕТОДОМ В СИСТЕМЕ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА – АЛЮМИНИЙ

Фазовая неоднородность получаемого продукта, а также крайне неравномерное распределение составляющих фаз по объему образцов материала, вызванное фазоразделением при структурообразовании, являются факторами, способными неблагоприятно сказываться на эксплуатационных свойствах материала, прежде всего механической прочности (из-за неоднородности вида разрушений) и коррозионной стойкости (по причине возможности образования микрогальванических пар в каркасе). С целью улучшения свойств материала были предприняты эксперименты по формированию более однородной структуры материала.

Одним из приемов явилось введение в исходную реакцию смесь порошкообразного хрома, способного за счет растекания при температуре горения гомогенизировать твердо-жидкую реакцию сферу, а также экранировать локальные зоны интенсивного тепловыделения за счет значительной теплоемкости. Более высокая, чем у железа, температура плавления хрома позволяет сузить интервал существования твердо-жидкой среды, повысив ее солидус и увеличив вязкость расплава. Таким образом, создается кинетическое сопротивление перераспределению среды при фазоразделении.

Как показали эксперименты, введение хрома в смесь в количестве до 14 % (масс.) не вызывает принципиального изменения фазового состава продукта. Однако, наблюдалось расширение областей твердого раствора на основе железа-хрома, сопровождающееся повышением микротвердости полей твердого раствора до $9,7 \div 11,1$ ГПа. Установлено, что введение хрома в смесь приводит к более равномерному распределению металлического компонента в структуре каркаса, выравниванию микротвердости и параметра кристаллической решетки твердого раствора по площади шлифа, а, следовательно, и гомогенизации твердого раствора. Отмечено уменьшение размеров полей оксидной матрицы. В целом структура материала, содержащего хром, характеризуется большей равномерностью, чем структура базовых образцов (рис. 6 и 7), где сопоставлены структуры каркасов образцов базовой системы и системы, расширенной введением хрома.

Таким образом, изучены структура и фазовый состав продуктов реакции СВС-синтеза в сложной системе с протеканием металл-восстановительных реакций.

Выявлено, что, получаемый в сложной системе продукт сохраняет определенную

структурную общность с продуктами взаимодействия в частных двойных системах, однако, характеризуется большей сложностью состава и наличием сложных соединений. Установлено, что введение в состав сложной системы тугоплавкого металлического компонента – хрома – позволяет добиться более однородного распределения структурных составляющих в каркасе продукта (материала).

Выводы:

1) Разработанные методики структурных исследований дают возможность определять структурно-фазовое состояние материала.

2) Введение в систему оксид железа (окалина) - оксид алюминия 8-10 % алюминия обеспечивает протекание самораспространяющегося высокотемпературного синтеза за счет восстановления железа из оксидов.

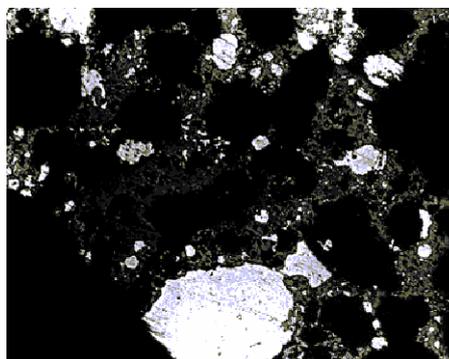


Рис. 6. Микроструктура продукта взаимодействия в тройной системе окалина стали – оксид хрома (IV) – алюминий (x850)

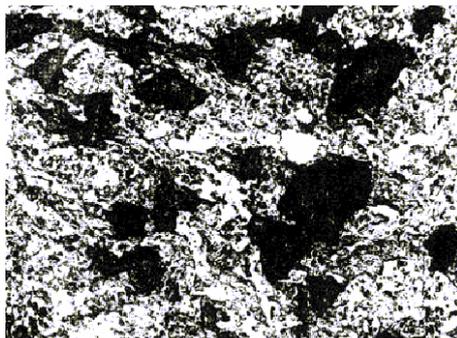


Рис. 7. Микроструктура продукта взаимодействия в тройной системе окалина стали – оксид хрома – алюминий, расширенной введением хрома

ЛИТЕРАТУРА

1. Тубалов Н.П., Лебедева О.А., Верещагин В.И., Пористые композиционные керамические материалы, полученные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в системе $Fe_2O_3-Al_2O_3-Al$ // Новые огнеупоры. 2003. №9. – С. 40-42.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК №4-1 2005