

# Влияние добавок оксида хрома на свойства пористых металлокерамических материалов, полученных в системе оксида железа-алюминий

А. А. Гейнеман, В. В. Евстигнеев, М. В. Лукьянцева,  
Н. П. Тубалов, Н. Ю. Щетинкина

---

На основе окалины легированной стали получены СВС-методом пористые проницаемые материалы. Показано влияние хрома на физико-механические свойства разработанных материалов.

---

## Введение

Нами ставились задачи по разработке и изучению пористых СВС-материалов с использованием промышленных отходов (окалины легированных сталей) в качестве основных материалов с незначительным добавлением стандартных металлических порошков, в нашу задачу также входило расширение круга использования промышленных отходов, сферы практического использования пористых материалов на основе этих отходов и повышение эффективности внедрения этих материалов [1, 2].

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 СВС-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 СВС-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.

## Получение СВС-методом пористых металлокерамических материалов

Нами разработаны СВС-материалы на основе окалины 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.% окалины 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, позволившие сделать вывод о применимости полученных материалов при температурах до 773–1273 К.

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 окислы.

Ввиду сложности и многофазности продуктов синтеза в системе окислы – оксид хрома (IV) – алюминий проведены модельные эксперименты по проведению СВС-синтеза в частичных системах: окислы – 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.

Проведено сопоставление продуктов взаимодействия в частичных системах и целевой трехкомпонентной системе, на основе которой сделано заключение о комплексе 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  $Al_2O_3$   $\alpha$ - и  $\chi$ -модификаций.

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

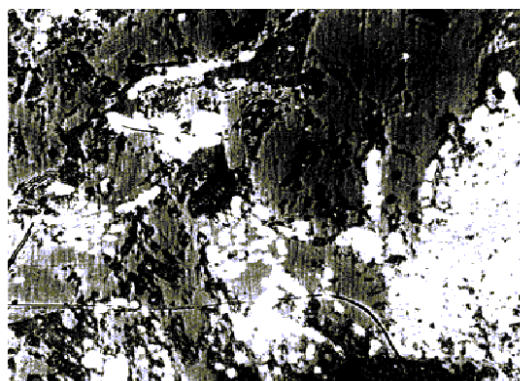


Рис.1. Микроструктура продукта взаимодействия в системе хром – алюминий,  $\times 850$ .



Рис.2. Траектория фазоразделения в структуре продукта взаимодействия системы оксид хрома – алюминий,  $\times 3000$ .

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

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 термокинетических 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 1,8–2,1 ГПа.

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 частиц оксида алюминия имеют четкую совершенную огранку (рис. 3). 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).

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



Рис.3. Частицы оксида алюминия в структуре продукта взаимодействия в системе окалина легированной стали – алюминий,  $\times 2000$ .



Рис.4. Частицы нестехиометрического оксида алюминия,  $\times 3000$ .

колебаниям состава в интервале 2,39–2,72 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 окалины.

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

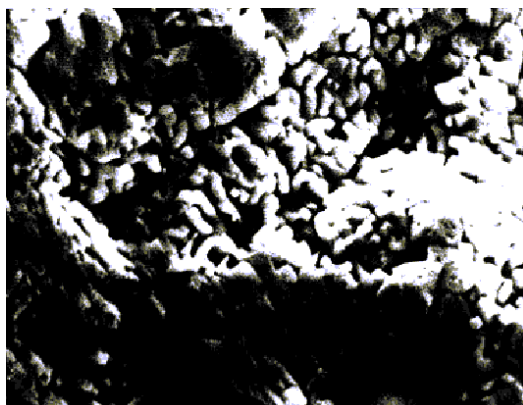


Рис.5. Сложные оксиды железа – хрома – алюминия в структуре продукта взаимодействия в тройной системе окалина стали – оксид хрома – алюминий,  $\times 1500$ .

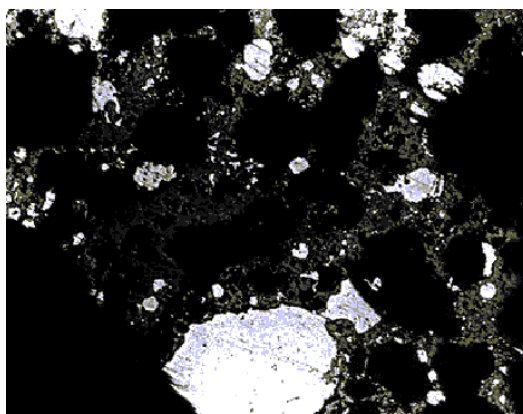


Рис.6. Микроструктура продукта взаимодействия в тройной системе окалина стали – оксид хрома (IV) – алюминий,  $\times 850$ .

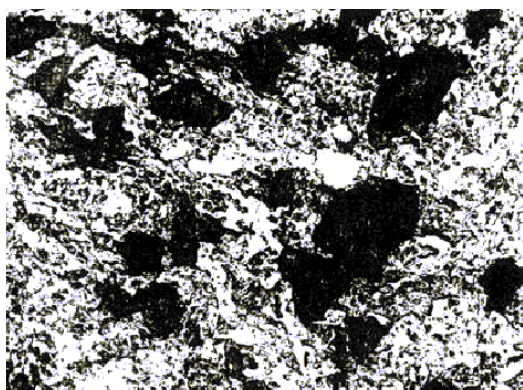


Рис.7. Микроструктура продукта взаимодействия в тройной системе окалина стали – оксид хрома – алюминий, расширенной введением хрома,  $\times 3000$ .

частиц по пространству шлифа, свидетельствующее о переменном составе сложных оксидов. Шпинели являются наиболее твердой составляющей материала — микротвердость частиц составляет 7,5 – 8,4 ГПа и зависит от их состава.

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.

Один из приемов — введение в исходную реакционную смесь порошкообразного хрома, способного за счет растекания при температуре горения гомогенизировать твердо-жидкую реакционную 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, сопровождающегося повышением микротвердости полей твердого раствора до 9,7 – 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.

### **Заключение**

Таким образом, изучены структура и фазовый состав продуктов реакции СВС-синтеза в сложной системе с протеканием металловосстановительных 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).

#### **Литература**

1. Евстигнеев В.В., Тубалов Н.П., Лебедева О.А. Интегральная технологическая схема получения пористых материалов для изготовления изделий промышленного назначения. Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов. Труды всероссийской конференции. Москва, 2002, с.443 – 447.
2. Евстигнеев В.В., Тубалов Н.П., Лебедева О.А., Верещагин В.И. Получение пористых керамических материалов с использованием отходов машиностроения на основе термохимического синтеза. Ползуновский вестник, 2003, №1 – 2, с.158.

***Гейнеман Андрей Аркадьевич** — Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, аспирант, инженер. Специалист в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.*

***Евстигнеев Владимир Васильевич** — Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.*

***Лукьянцева Мария Владимировна** — Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, кандидат технических наук, доцент.. Специалист в области физики твердого тела.*

***Тубалов Николай Павлович** — Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, доктор технических наук, профессор. Специалист в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.*

***Щетинкина Нина Юрьевна** — Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, кандидат технических наук. Специалист в области материаловедения.*