

УДК 66.796.2

СТРУКТУРА И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКАЛИНЫ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Н.П. Тубалов, О.А. Лебедева

Алтайский государственный технический университет им И.И. Ползунова, г. Барнаул

E-mail: drulya@inbox.ru

Разработаны составы шихт для получения пористых металлокерамических материалов на основе окалины легированной стали с добавлением ферросилиция. Показаны рентгенограммы полученных сплавов, исследована механическая прочность и пористость полученных материалов. Предложена модель образования пористых металлокерамических материалов.

Введение

Пористые металлокерамические материалы (ПММ) составляют основу многих устройств и агрегатов современного машиностроения. Многообразие конструктивных решений и условий эксплуатации ПММ [1] предполагает наличие разных типов материалов этого класса, ориентированных на оптимальное с технической и экономической точек зрения их использование для конкретных задач.

Существующие методы получения ПММ пока далеки от совершенства. Они характеризуются значительными энергетическими и материальными затратами, а также малой производительностью. Большие возможности в разработке ПММ имеет разработанный в нашей стране метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2].

СВС как метод получения пористых материалов [3] соединяет в себе малую энергоемкость, безотходность и возможность динамического варьирования структурных и иных свойств продуктов. Эти предпосылки позволяют использовать экономичную и простую технологию получения пористых изделий.

Большое значение для получения качественных изделий имеет подбор исходных компонентов шихты. В нашей работе основу шихты для получения пористых материалов является промышленные отходы машиностроительных предприятий, представляющие собой оксиды металлов (окалина легированной стали) и металлические порошки.

Создание СВС-материалов на основе оксидов металлов (окалина легированной стали) помимо научной новизны и актуальности имеет также эколого-экономическую значимость. Поэтому цель данной работы заключается в установлении закономерностей формирования структур и состава продуктов на базе бинарных и многокомпонентных соединений; и на их основе разработка новых способов и технологии получения пористых металлокерамических материалов для дальнейшего их использования в качестве фильтров тонкой очистки газовых и жидких сред в машиностроении и на транспорте.

Известно, что в порошковых средах с пористостью более 30 % (что типично для большинства исходных СВС-систем) массоперенос осуществляется через поры.

Существующие приемы экспериментальной диагностики позволяют в значительной мере изучать метод СВС, но требуют совершенствования, развития, как исследовательских приборов, так и совершенствование методической базы.

Структурно-методологическая схема работы приведена на рис. 1.

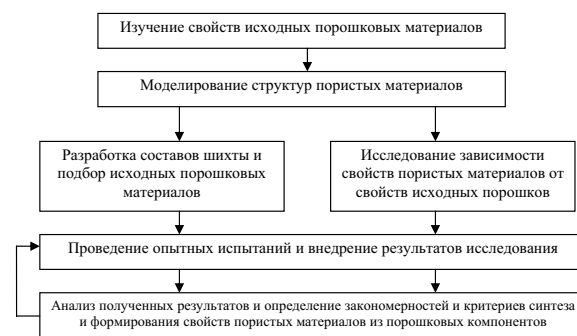


Рис. 1. Структурно-методологическая схема исследований

Основу шихты для получения пористых проницаемых материалов составляют промышленные отходы машиностроительных предприятий, представляющие собой оксиды металлов и металлические порошки.

Нами использованы материалы на основе окалины горячейковки легированных сталей с добавлением хрома, оксида хрома и ферросилиция.

Так, например, в реакционной системе, содержащей до 65 мас. % окалины стали, до 18 мас. % оксида хрома (CrO_2) и 17 мас. % Al, возможен СВС с получением пористого проницаемого материала, структура которого формируется при протекании синтеза спонтанно, в основном за счет перераспределения расплава в реакционной зоне и десорбции газов с поверхности порошковых реагирующих материалов.

При исследовании структуры продуктов взаимодействия в системе оксид хрома (IV) (CrO_2) – Al, которая является наиболее экзотермичной из протекающих в сложной системе реакций, установлено: интенсивное реагирование компонентов с расплавлением продуктов; одновременное фазоразделение («всплывание» оксидного продукта); последующая кристаллизация в виде слитка, покрытого рыхлым слоем оксидного шлака. Основу продукта

составляет металлический хром, интерметаллическое соединение Cr_7Al_8 , а также оксид алюминия состава Al_2O_3 α - и γ -модификации (кристаллическая и аморфная структуры).

Структура продукта представлена на рис. 2. Светлые включения в структуре продукта идентифицированы анализом как металлический хром: микротвердость данной фазы 4,4...8,6 ГПа, (черные пятна – поры, серые поля – оксидные загрязнения непрореагировавших частиц).

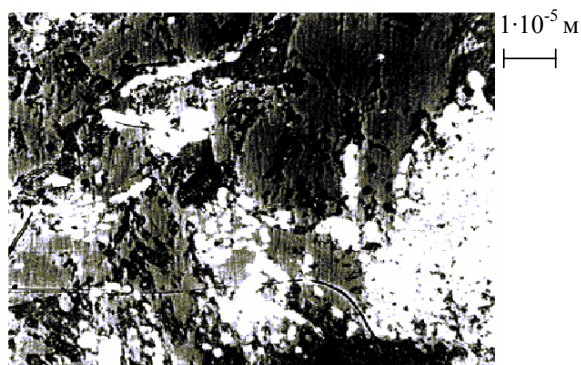


Рис. 2. Микроструктура продукта взаимодействия в системе оксид хрома – алюминий

Картина распределения участков восстановленного хрома позволяет предположить, что металлическая составляющая хорошо видна 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. 3.) Показана траектория перемещения образующегося хрома.

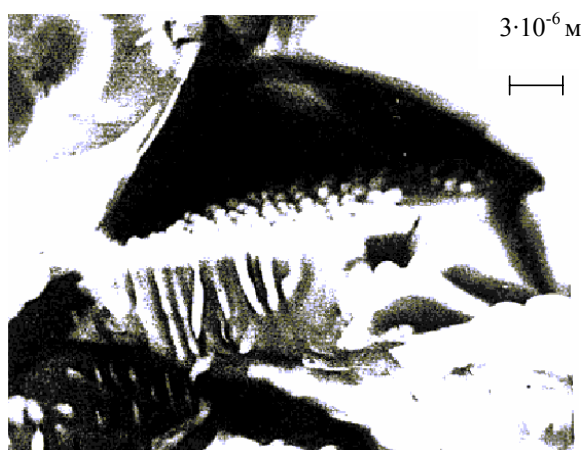


Рис. 3. Траектория фазоразделения в структуре продукта взаимодействия системы оксид хрома – алюминий

Образование интерметаллического соединения Cr_7Al_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 CrO_2 (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 мас. %.

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 (рис. 4).

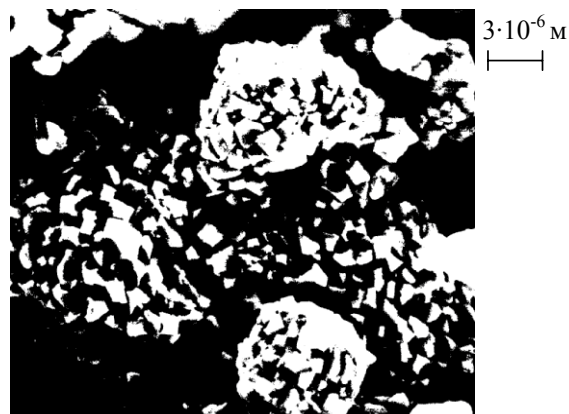


Рис. 4. Микроструктура продукта взаимодействия окалины легированной стали алюминий

В структуре продукта представлена также оксидная матрица, основу которой составляет оксид алюминия с включением остаточных оксидов железа Fe_2O_3 и которая имеет четкую совершенную огранку (рис. 5). Там же, где состав оксида алюминия отличен от стехиометрического и в оксиде присутствуют примеси железа и его соединений, вид оксидного материала резко отличается (рис. 6).

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 . Рост пластин FeO происходит за счет реакционно-го восстановления дисперсных частиц магнетита Fe_3O_4 , являющихся составляющей фазой исходной окалины.



Рис. 5. Частицы оксида алюминия и железа в структуре продукта взаимодействия в системе окалина легированной стали – алюминий

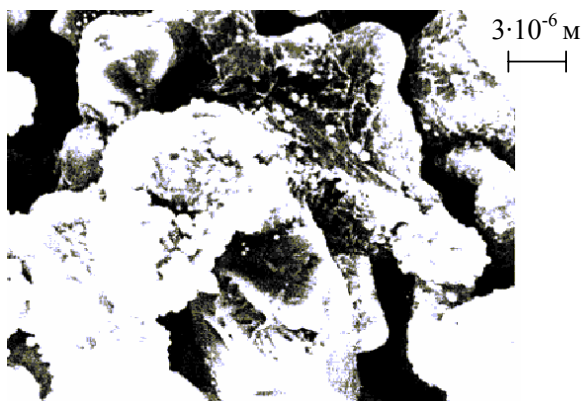


Рис. 6. Частицы нестехиометрического оксида алюминия

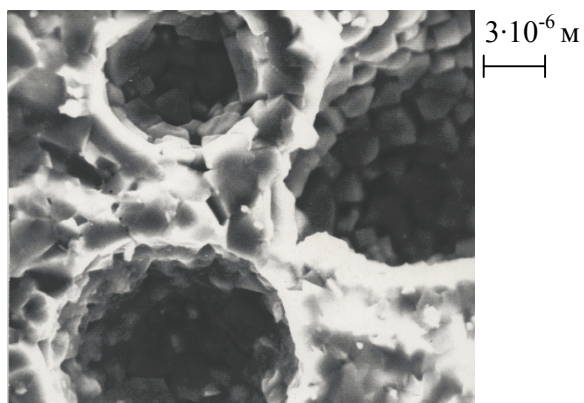


Рис. 7. Микроструктура продукта взаимодействия системы окалины – оксид хрома – алюминий

Параллельное протекание реакций между алюминием и CrO_2 (IV), а также между алюминием и окалиной, приводит к образованию в структуре продукта сложных оксидов состава $\text{FeO}(\text{Al})_2\text{O}_3$, представленных в виде частиц сложной огранки и занимающих до 80 % образца (рис. 7). Характерно изменение

огранки шпинельных частиц по пространству, свидетельствующее о переменном составе сложных оксидов. Шпинели являются наиболее твердой составляющей материала – частиц, микротвердость 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.

Одним из приемов явилось введение в исходную реакцию смесь порошкообразного хрома, способного за счет растекания при температуре горения гомогенизировать твердо-жидкую реакцию среду, 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.

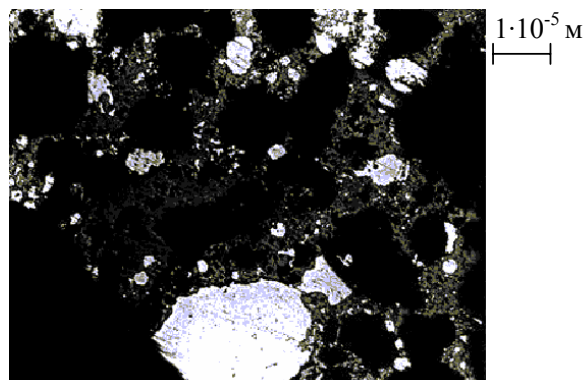


Рис. 8. Микроструктура продукта взаимодействия в тройной системе окалины стали – оксид хрома (IV) – алюминий

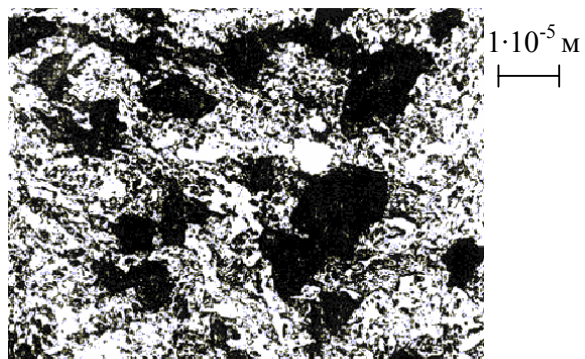


Рис. 9. Микроструктура продукта взаимодействия в тройной системе окалины стали – оксид хрома – алюминий, расширенной введением хрома

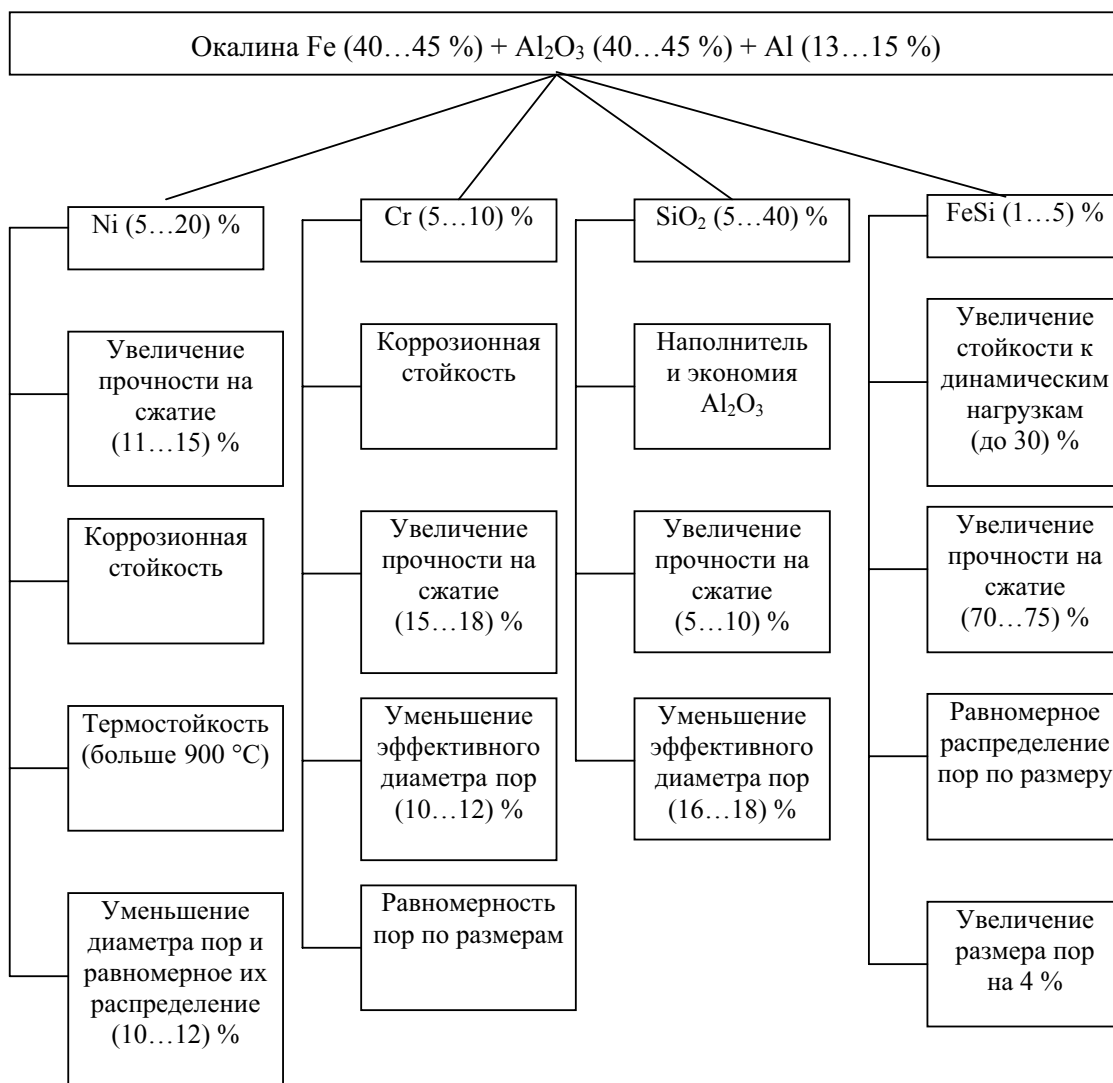


Рис. 10. Свойства металлокерамических материалов с различными добавками

Как показали эксперименты, введение хрома в смесь в количестве до 14 мас. % 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. 8 и 9), где сопоставлены структуры каркасов образцов базовой системы и системы, расширенной введением хрома.

Таким образом, исследованы структура и фазовый состав продуктов реакции СВС в сложной си-

стеме с протеканием металловосстановительных реакций.

Введение в шихту порошкообразного ферросилиция ФС-70 ГОСТ1415-7 в количестве 1...5 мас. %, содержащего 70...75 мас. % кремния, повышает температуру горения смеси и влечет за собой увеличение объема жидкой фазы и, как следствие, значительное повышение механической прочности на сжатие и изгиб. Ферросилиций раскисляет получающуюся металлокерамическую основу каркаса материала за счет связывания кремния с кислородом, что приводит к значительному увеличению механической прочности в 8...10 раз. При этом окись кремния покрывает стенки пор, уменьшая электропроводность материала до нуля.

Увеличение механической прочности расширяет сферу применения изделий из пористого проницаемого материала и повышает их устойчивость к динамическим и статическим нагрузкам.

На рис. 10 даны свойства ПММ с различными добавками, изменяющими эксплуатационные характеристики.

Выводы

1. Разработана феноменологическая модель механизма образования пористых металлокерамических материалов на основе оксидов железа и алюминия – алюминия и легирующих добавок:
 - на первичном этапе СВС – образование хрупкого керамического каркаса из Al_2O_3 ;
 - восстановление железа в реакции $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + Al$ и коалесценция жидкого расплава железа вокруг твердого скелета из Al_2O_3 с образованием кристаллизующихся капель (глобул), которые при интенсивном теплоотводе изменяют свою форму, увеличивают размер пор между ними под действием давления расширяющегося газа.
2. Установлено, что введение в исходную шихту ферросилиция приводит в процессе синтеза к

увеличению объема жидкой фазы, ее растеканию и последующему раскислению свободной поверхности железа, увеличению смачиваемости по границам раздела смежных частиц глобул.

3. Доказано, что введение в систему оксид железа (окалина) – оксид алюминия 8...10 % алюминия обеспечивает протекание СВС за счет восстановления железа из оксидов. Выбранные концентрационные пределы компонентов реакционных систем определили устойчивое горение смеси с получением пористого материала. Получены пористые изделия с заданными свойствами: средний размер пор 100...150 мкм, пористость 45...60 %, доля тупиковой и закрытой пористости при ее значении менее 0,18 составляет 2...5 % общей пористости материала, механическое напряжение сжатия варьируется от 15,4 до 1,7 МПа, а напряжения изгиба – от 4,2 до 1,0 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков В.И. Режим турбулентности фильтрации // Повышение экологической безопасности автотракторной техники: Сб. статей. – Барнаул, 1999. – С. 72–77.
2. Евстигнеев В.В., Вольпе Б.М., Горько Д.А. Создание принципов обобщенной СВС-технологий дисперсного композиционного материала // Труды АлтГТУ. – 1993. – Вып. 1. – С. 3–18.

3. 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.

Поступила 14.11.2006 г.

УДК 66.796.2

ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СРЕД МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИМИ СВС-ФИЛЬТРАМИ

А.А. Гейнеман, В.Д. Гончаров, А.Л. Новосёлов, Н.Ю. Щетинкина

Алтайский государственный технический университет им И.И. Ползунова, г. Барнаул

E-mail: drulya@inbox.ru

Разработаны промышленные образцы фильтров тонкой очистки газовых и жидких сред от механических микрочастиц. Основу фильтров составляют пористые проницаемые металлокерамические материалы, полученные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом.

На основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) предложена технология получения пористых проницаемых материалов, которые можно использовать для тонкой очистки жидкостей и газов [1–3]. В качестве исходных компонентов шихты использовались: окалина легированной стали, металлические порошки и ферросилиций [4].

Основными стадиями процесса получения пористых материалов является схема, рис. 1, включающая измельчение исходных материалов, рассев порошков, подготовку шихты, подбор и дозировку компонентов, проведение синтеза и доработку изделия.

Технологические эксперименты показали, что наибольшая эффективность измельчения достигается при ее проведении в два этапа, на первом из которых производится предварительное дробление, на втором – тонкое измельчение с получением достаточно узкой требуемой фракции (через сита).

Исследование порошков окалина, полученных обработкой исходного материала на дробилке КИД-100, показало, что преимущественным типом деструкции материала является межкристаллитное разрушение; частицы полученного порошка различных фракций имеют сходную морфологию, повторяющую морфологию кристаллитов феррита исходного материала.