

УДК 536.46:546.07

РЕАКЦИИ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ХРОМА (III) В УСЛОВИЯХ АВТОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА

А.К. Свидерский

Павлодарский государственный педагогический институт, г. Павлодар

E-mail: SviderskiAK@ppi.kz

Изучены реакции алюмотермического восстановления оксида хрома в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при различных соотношениях реагентов. Показано, что хромоалюминиевый термит горит по сложному механизму, а формирование конечного продукта происходит путем прохождения нескольких последовательных превращений.

Ключевые слова:

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, алюмотермическое восстановление, оксид хрома (III), скорость автОВОЛНОВОГО синтеза, микроструктура материала

Key words:

Self-propagating high-temperature synthesis, aluminothermic reduction, chrome oxide (III), autowave synthesis rate, material microstructure.

Введение

Композиционные материалы на основе оксидов хрома (III) и алюминия (III) обладают высокими эксплуатационными характеристиками и нашли широкое применение при изготовлении разного типа износостойких металлокерамик. Применение для этих целей технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяют синтезировать материалы определенного состава и структуры, обуславливающих химические и механические свойства за одну технологическую операцию, минуя длительный дорогостоящий обжиг [1, 2]. Так, абразивные пасты, приготовленные из смеси оксидов алюминия и хрома (III), дают высокое качество поверхности при полировании ими. С повышением содержания оксида хрома в хромистом электрокорунде возрастает механическая прочность и абразивная способность зерна по сравнению с зерном электрокорунда, а также повышается микротвердость [3, 4]. Существенное улучшение механических свойств (микротвердости и прочности зерен) достигнуто для материала на основе $Al_2O_3-Cr_2O_3$, полученных методом СВС [5] – «розового корунда».

В связи с этим представляло интерес проведение комплексного исследования изменения физико-механических свойств материалов полученных СВС на основе системы $Al-Cr_2O_3$ в широком диапазоне соотношения компонентов в зависимости от условий приготовления шихты и проведения синтеза.

Методика и техника эксперимента

В качестве исходных компонентов использовали оксид хрома (III) и порошок алюминия различной дисперсности, количество которого изменялось от 15 до 30 мас. %. Формовку образцов проводили под давлением 250, 640 и 1280 МПа. Скорость охлаждения после синтеза изменялась от 50 до 200 град/мин.

Для синтезированного материала определяли следующие механические характеристики, заложенные в основу оценки свойств абразивных материалов, – микротвердость и разрушающую нагрузку отдельных зерен. Для определения прочности отдельных зерен размером от 500 до 2200 мкм неправильной формы применяли метод разрушения отдельных абразивных зерен при их одноосном сжатии [5]. Испытания проводили на универсальной механической машине ИМАШ-20-75, разрушающая нагрузка фиксировалась на шкале 100 кг, точность ее определения составляло $\pm 0,2$ кг. Разрушающая нагрузка определялась по среднему значению из 10 аналогичных измерений, приведенных к зерну размером 1 мм. Микротвердость измерялась по стандартной методике [6] на микротвердомере ПМТ-3 (по вдавливанию алмазной пирамидки в полированную поверхность шлифа при нагрузках 200 и 500 г). По проставленным отпечаткам строились гистограммы распределения значений микротвердости. Ошибка определения данной характеристики меньше 1 %.

Структуру синтезированного материала исследовали на оптическом микроскопе марки «Neophot» при увеличении в 63 и 320 раз. Морфологию разрушенных абразивных зерен определяли электронно-оптическим методом на приборе ЭМ-14 методом сухого препарирования.

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных результатов показывает о наличии в системе целого набора твердых растворов. Визуальное обследование продуктов горения показало наличие двух четко разделенных литых слоев (верхний – оксидный, нижний – металлический). Согласно данным рентгенофазового анализа синтезированный материал состоит из оксидов Al_2O_3 и Cr_2O_3 , образующих два твердых раствора (I и II соответственно), и хромового слоя [5]. Из анализа полученных данных следует, что массовое содер-

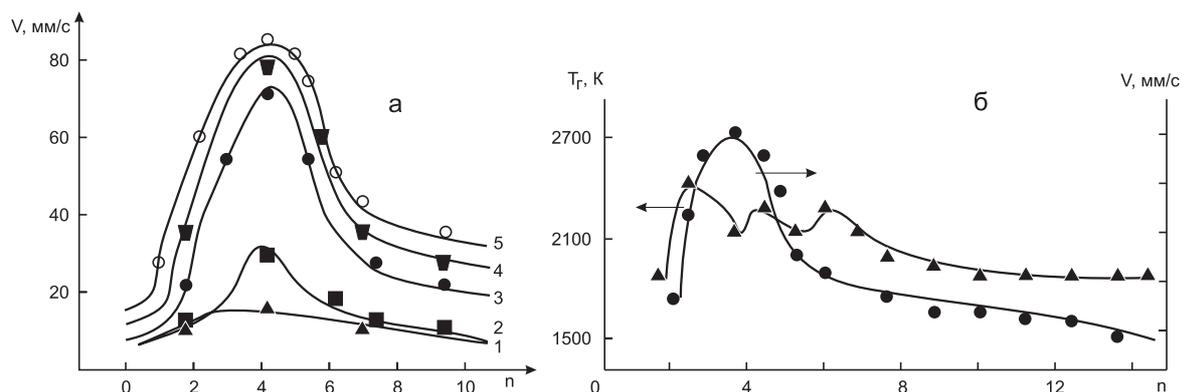


Рис. 1. Зависимость: а) скорости горения V ; б) температуры T_f от дисперсности алюминия и мольного соотношения в системе Cr_2O_3+nAl при d : 1) 10...15; 2) 20...30; 3) 30...50; 4) 80...120; 5) 150...250 мкм

жание хрома увеличивается в металлическом и снижается в оксидном слитке с ростом температуры.

Зависимость скорости горения хромоалюминиевого термита от дисперсности алюминиевого порошка и мольного соотношения представлена на рис. 1.

Из полученных данных следует, что влияние дисперсности алюминиевого порошка на величину скорости горения V при $d < 50$ мкм незначительно. В дальнейших исследованиях применялся алюминиевый порошок с размером частиц 10...15 мкм. На кривой зависимости T_f и скорости горения V от мольного соотношения реагентов в системе Cr_2O_3+nAl (рис. 1) имеются три ярко выраженных максимума при $n=2, 4$ и 6.

Изменение состава полученных твердых растворов от содержания алюминия в шихте приведено на рис. 2.

Начиная со стехиометрического состава шихты (26,5 % Al), состав твердых растворов обедняется Cr_2O_3 и основной фазой в продуктах реакции становится корунд. С повышением давления прессования неравновесность кристаллизации продуктов СВС увеличивается, поэтому в твердых растворах повышается содержание Cr_2O_3 (рис. 2). Кристаллизация раствора (I) начинается раньше и протекает в более неравновесных условиях, чем раствора (II), в результате чего первый раствор обогащается оксидом хрома.

Следует отметить, что состав твердых растворов зависит не только от соотношения исходных компонентов, температуры и давления прессования, но и от скорости охлаждения. Так, увеличение скорости охлаждения от 50 до 200 град/мин изменяет состав твердых растворов в сторону обеднения их оксидом хрома (III) (рис. 2, давление прессования 2,5 МПа).

Полученные результаты позволяют предположить многостадийный механизм взаимодействия компонентов в системе Al- Cr_2O_3 :

Восстановление хрома идет стадийно по схеме

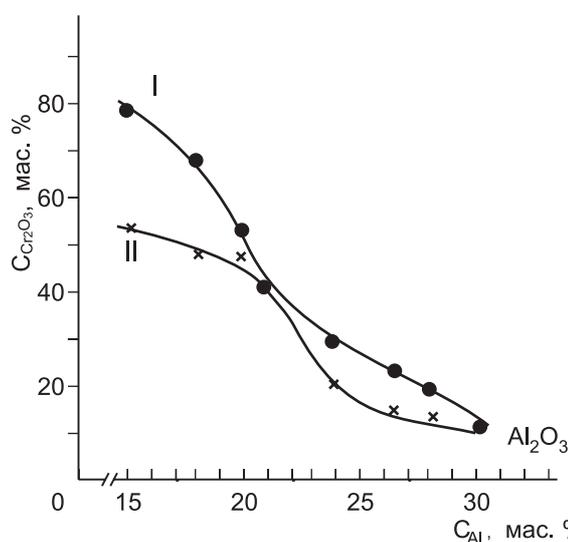
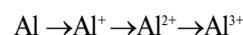


Рис. 2. Изменение состава твердых растворов (I, II) от содержания Al в шихте (скорость охлаждения 50 град/мин)

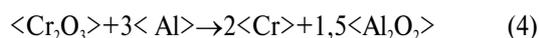
Окисление алюминия также происходит стадийно:



Если обозначить химическую формулу элемента кристаллической решетки частицы Cr_2O_3 в виде $\langle Cr_2O_3 \rangle$, то элементарные стадии изучаемой окислительно-восстановительной реакции можно записать так:



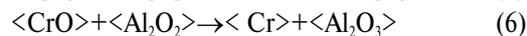
Элементарные стадии (1)–(3) суммирует реакция



Если предположить, что реакции (1–3) быстрее, то именно они определяют скорость распространения волны горения, т. к., во-первых, температурный профиль, полученный экспериментальным путем, указывает на наличие в волне горения как быстрых реакций, так и медленных реакций догорания,

во-вторых, реакция (4) имеет максимальную скорость при стехиометрическом соотношении реагентов, т. е. при $n=3$. Это значение объясняет экспериментальный максимум значения V (рис. 1). В-третьих, Al_2O_3 является низшим, наименее устойчивым оксидом алюминия, поэтому естественно, что с его участием заканчиваются стадии быстрых реакций с образованием сравнительно устойчивого

Al_2O_3 . За быстрыми реакциями (2, 3) идут стадии догорания (5–7), имеющие меньшую скорость:



Таким образом, данные экспериментов показывают, что хромоалюминиевый термит горит по

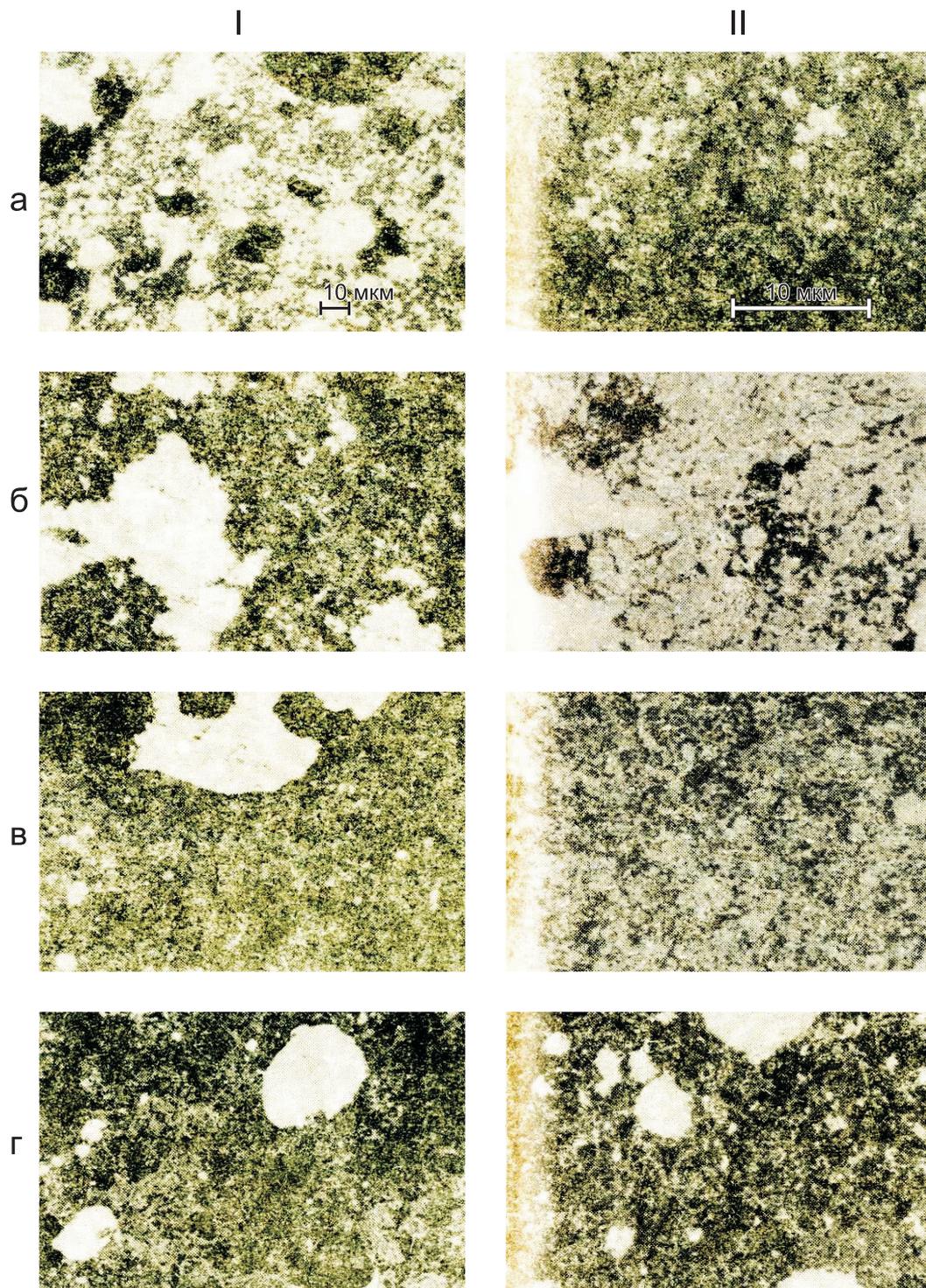


Рис. 3. Микроструктура синтезированного материала из шихты составов: а) 15 % Al+85 % Cr_2O_3 ; б) 18 % Al+82 % Cr_2O_3 ; в) 20 % Al+80 % Cr_2O_3 ; г) 26,5 % Al+73,5 % Cr_2O_3

сложному механизму, а формирование конечного продукта происходит путем прохождения нескольких последовательных превращений.

На рис. 3 приведена фотография микроструктуры синтезированного материала из шихты с различным содержанием алюминия. При давлении прессования 2,5 МПа в зависимости от количества вводимого в шихту металла получают 3 разновидности материала.

Материал, синтезированный из шихты с содержанием алюминия 15...17 % (рис. 3), отличается прежде всего образованием наиболее дисперсных кристаллов восстановленного хрома с равномерным распределением его по объему оксидной части образца – дисперсной смеси твердых растворов, микростроение которых представляет собой связанные волокна и пластины.

Анализ данных электронной микроскопии показывает, что характерной особенностью разрушенных зерен сплава, синтезированного при малом содержании алюминия, является наличие у их осколков как острых, так и тупых кромок, а это является следствием того, что материал менее хрупок, чем корунд, полученный из шихты с 26,5 % Al. Снижение хрупкости связано с присутствием в структуре металлической фазы, которая выполняет роль связки, повышая пластичность сплава [7].

При содержании алюминия в шихте 18...21 % синтезируется материал, который по своей структуре относится к известным керметам [8], кардинально отличается от предыдущих сплавов. Весь восстановленный хром в виде образований неправильной формы также распределен по всему объему образца, однако, мелкокристаллических выделений у него меньше. Оксидная фаза состоит из дендритоподобных кристалликов, возникающих при высокоскоростной кристаллизации твердых растворов из жидкого расплава. Это значит, что температура в зоне горения должна превышать 2200 °С. Резко повышается дисперсность фаз, особенно у образца с содержанием 20 % Al (рис. 3). Его

микростроение может быть охарактеризовано как глобулярная эвтектика [5].

Металлические выделения крупных размеров имеют хорошо выраженную полиэдрическую структуру. Как показали электронномикроскопические исследования, разрушенные зерна кермета при содержании алюминия в шихте 18...20 %, значительно отличаются от корундовых по форме. Большинство зерен кермета имеют вытянутую пластинчатую форму. Кромки зерен неровные, с большим количеством острых выступов и впадин.

Заключение

Изучены реакции алюмотермического восстановления оксида хрома в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при различных соотношениях реагентов. Установлено, что хромоалюминиевый термит горит по сложному механизму, а формирование конечного продукта происходит путем прохождения нескольких последовательных превращений.

Температура в зоне реакции превышает 2100 °С в случае стехиометрического соотношения реагентов и превышения его по содержанию алюминия. При данной температуре происходит интенсивное фазоразделение. Оно выражается в образовании слитка восстановленного хрома, составляющего нижнюю часть образца и керамической корки, формирующейся на его поверхности. Небольшая часть восстановленного хрома задерживается в объеме оксидной составляющей, отличающейся от рассмотренных выше структур волокнисто-губчатым строением. Зерна данных сплавов, наиболее близкие по составу к известным корундам и имеют характерную для абразивов изометрическую форму. Форма зерен представляет собой приблизительно равные размеры по высоте, ширине, толщине, с малыми углами и радиусами округления кромок. При дроблении этого сплава получается порошок с довольно однородными по форме и размерам зернами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: о прошлом, настоящем и будущем // Цветная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 4–8.
2. Сучильников С.И., Павлов В.А., Шантарин В.Д. Термодинамические и кинетические особенности алюмотермического процесса получения технического хрома // В кн.: Металлотермические процессы в химии и металлургии. – М.: Наука, 1981. – С. 189–198.
3. Григорян А.Э., Илларионова Е.В., Логинов Б.А., Насырев А.Н., Рогачев А.С., Сачкова Н.В., Цыганков П.А., Ягубова И.Ю. Структурные особенности тонких многослойных пленок Ti/Al для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Цветная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 31–36.
4. Левашев Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: БИНОМ, 1999. – С. 38–63.
5. Сименков С.М. и др. Исследование химического состава микроструктуры и прочности литых дибромидов хрома и легированного корунда. – Черноголовка: Препринт ОИФХ АН СССР, 1986. – 20 с.
6. Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий. Справочник / Под ред. В.В. Клюева. – М.: Машиностроение, 1976. – 892 с.
7. Полубелова А.С. Производство абразивных материалов. – М.: Машиностроение, 1968. – 210 с.
8. Кислый П.С. Керметы. – Киев: Наукова думка, 1985. – 271 с.

Поступила 01.07.2009 г.