

УДК 621.926.77

Ю.С. Повстяна¹, В.Й. Шенфельд², О.Б. Янченко², І.В. Савюк¹, Л.М. Самчук¹¹ Луцький національний технічний університет² Вінницький національний технічний університет**СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОРИСТОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ОКАЛИНИ СТАЛІ ТА САПОНІТУ**

Досліджено структуру нової пористої кераміки. Аналіз електронних мікрофотографій показав світлі включення в структурі. Розподіл ділянок відновленого заліза дозволяє припустити, що відбувається подальше зростання металевих фрагментів а одночасно із зростанням областей відновленого заліза відбувається фазорозподілення – переміщення заліза в напрямку оксиду алюмінію. Основною складовою продуктів реакції є оксид алюмінію з рівноважними параметрами решітки. У структурі кінцевого продукту алюміній присутній у вигляді полів розміром від 10 до 300 мкм, форма яких подібна до форми областей відновлення заліза в продуктах реакції відновлення оксиду заліза (IV). Дослідження структур матеріалу включає стадії розплавлення вихідного фериту окалини, утворення первинних зародків у результаті відновної реакції, їх зростання і злиття в протяжні області в процесі фазорозподілення. У структурі матеріалу представлена також оксидна матриця, основу якої складає оксид алюмінію Al_2O_3 з включенням залишків оксидів заліза Fe_2O_3 . Металевий компонент продукту представлений твердим розчином на основі заліза.

Ключові слова: металокераміка, сапоніт, окалина, самопоширюваний високотемпературний синтез.

**Ю.С. Повстяна, В.И. Шенфельд, О.Б. Янченко, И.В. Савюк, Л.М. Самчук
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКАЛИНЫ
СТАЛИ И САПОНИТА**

Исследована структура новой пористой керамики. Анализ электронных микрофотографий показал светлые включения в структуре. Распределение участков восстановленного железа позволяет предположить, что происходит дальнейший рост металлических фрагментов и, одновременно с ростом областей восстановленного железа происходит фазоразделение – перемещение железа в направлении оксида алюминия. Основной составляющей материала является оксид алюминия с равновесными параметрами решетки. В структуре конечного продукта алюминий присутствует в виде полей размером от 10 до 300 мкм, форма которых подобна форме областей восстановления железа в продуктах реакций восстановления оксида железа (IV). Исследования структур материала включает стадии расплавления исходного феррита окалины с образованием первичных зародышей в результате восстановительной реакции, их рост и слияние в протяженные области в процессе фазоразделения. В структуре продукции представлена также оксидная матрица, основу которой составляет оксид алюминия Al_2O_3 с включенным остатков оксидов железа Fe_2O_3 . Металлический компонент продукта представлен твердым раствором на основе железа, которые имеют переменный состав по площади шлифа.

Ключевые слова: металлокерамика, сапонит, окалина, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

**Yu. Povstiana, V. Shenfeld, A. Yanchenko, I. Savyuk, L. Samchuk
STRUCTURAL FEATURES OF PERSISTENT CERAMICS ON THE BASIS OF STEEL
AND SAPONITE**

The structure of the new porous ceramic is investigated. The analysis of electron micrographs during observation showed the light inclusion in the structure. The distribution of the sites of reduced iron suggests that further growth of metal fragments occurs, simultaneously with the growth of the regions of reduced iron, phase separation takes place-the movement of iron in the direction of aluminum oxide. The main phase of production is also aluminum oxide with equilibrium lattice parameters. In the structure of the final product, aluminum is present in the form of fields ranging in size from 10 to 300 μm , whose structure is similar to the structure of the iron reduction regions in the products of reduction reactions of iron (IV) oxide. Can be deduced from the study of material structures including the stages of melting the initial ferrite scale, the formation of primary nuclei as a result of the reduction reaction, their growth and fusion into extended regions during phase separation. In the structure of the products there is also an oxide matrix based on aluminum oxide Al_2O_3 with the inclusion of iron oxide residues Fe_2O_3 . The metallic component of the product is represented by a solid solution based on iron, which have a variable composition over the area of the section.

Keywords: metal, saponite, scale, the SHS.

Постановка проблеми. У зв'язку з розвитком сучасної техніки до традиційних керамічних виробів в останні роки висуваються більш жорсткі вимоги, що вимагає необхідність створення нових матеріалів із заданим комплексом фізико-хімічних властивостей. До таких матеріалів відносять пористі керамічні матеріали, що повинні мати великий термін служби, високий тепловий опір, екологічну безпеку, пожежобезпечність, стійкість до побутових впливів, механічну міцність, простоту застосування та характеризуються низькою вартістю. Значні перспективи мають оксидні спечені матеріали завдяки високій жаростійкості, твердості й корозійній тривкості.

Пористі керамічні фільтрувальні матеріали мають ряд переваг перед фільтрувальними елементами з інших матеріалів (міцність, стійкість до дії високих температур і агресивних середовищ) та широко використовуються в сучасному виробництві. Одним з передових методів отримання пористих проникливих керамічних і металокерамічних матеріалів є енергозберігаючий процес високотемпературного синтезу (СВС), відкритий академіком А.Г. Мержановим. Аналіз літературних джерел свідчить про те, що останнім часом метод СВС широко використовується в області створення пористих керамічних матеріалів. Поняття високотемпературного синтезу (СВС) має на увазі процес реалізації екзотермічної реакції в сумішах хімічних елементів і сполук. Успішне впровадження СВС-процесів для отримання вогнетривких та тугоплавких матеріалів можливо тільки після отримання експериментальних даних про структурно-фазові перетворення в ході СВС в різних системах, вивчення фізико-хімічних способів впливу на процес синтезу і властивості матеріалів, а також розробки технологічних параметрів їх отримання.

На машинобудівних заводах, у результаті різних технологічних операцій, утворюється велика кількість невикористаних відходів у вигляді стружки, відходів ливарного і ковальського виробництва, що містять оксиди заліза і легуючі елементи. Ці відходи на більшості підприємств не використовуються, а іноді є джерелами забруднення навколишнього середовища. Використання таких відходів для синтезу нових керамічних матеріалів із застосуванням СВС-процесу дозволить покращити економічні показники та вирішити проблему утилізації відходів. Цей напрям є актуальним оскільки дозволяє вирішити питання ресурсо- та енергозбереження, екологічної безпеки, має значний економічний ефект та спрямований на встановлення фізико-хімічних основ нової енергозберігаючої технології синтезу пористих керамічних фільтрувальних матеріалів багаторазового використання.

Метою роботи є вивчення структуроутворення отриманої пористої кераміки методом високотемпературного синтезу на основі порошків окалини сталі 18Х2Н4МА, природнього мінералу – сапоніту, порошку Al_2O_3 та пороутворювачів різного хімічного складу.

Аналіз літературних джерел: В роботі [1] пориста кераміка отримана з використанням пороутворювача має структуру з бімодальним розподілом пор (макро- і мезопори) та середнім розміром пор ~ 1000 нм, відкрита пористість - 45%. З використанням методу структурного вилуговування отримані каналоутворені пори (мезопори) з діаметром 10 - 50 нм, відкрита пористість - 35%.

Авторами [2] проведено дослідження по отриманню кераміки з нанорозмірного порошку гідроксиапатиту шляхом «сухого» одновісного пресування з наступним спіканням. Вихідний порошок і кераміку вивчали методами скануючої електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Отримано міцні керамічні зразки з рівномірно розподіленою відкритою пористістю з розміром зерен і пор порядку мікрона і менше.

В роботі [3] використано новий розроблений програмний комплекс "СТРУКТУРА" для оцінки порового простору черепка ефективних стінових керамічних матеріалів. Він дозволяє оперативно та з високою точністю зчитувати з зображень шліфів контрольних зразків параметри пористості зразка. Цей комплекс є новим додатковим інструментом для дослідження пористості різних матеріалів лабораторій різних НДІ і вузів, що займаються розробкою нових технологій і нових матеріалів.

Викладення матеріалу. В якості вихідних матеріалів були взяті наступні матеріали: окалина сталі 18Х2Н4МА, порошок оксиду алюмінію ТУ (48-5-22-87), природний мінерал – сапоніт Ташківського родовища та 5 видів пороутворювачів. Шихтовий склад компонентів визначався експериментально, але з врахуванням можливих фазових перетворень в оксидах металів які присутні в шихті. Спікання здійснювалось за рахунок проходження металовідновлювальної реакції. Для підготовки шліфів до металографічного дослідження здійснювали розрізання зразків на відрізнаму верстаті із застосуванням алмазних кругів. Використали мокре абразивне різання, оскільки застосування охолоджувальної рідини знижувало температуру в місці зрізу і тим самим зменшувало нагартування матеріалу в зоні різання. Вирізаний шматок вставляли зрізаною площиною в сталеву обойму, заливали епоксидною смолою із затверджувачем та залишали для полімеризації на 24 год. Вирівнювання площини шліфа і початкове шліфування здійснювали на плоскошліфувальному верстаті з охолодженням зони шліфування емульсією. Подальша підготовка шліфів полягала в зрізуванні нерівностей поверхні абразивними частками на шліфувальних паперах. Обробку проводили в декілька стадій, постійно зменшуючи розмір цих часток. При підготовці шліфа абразивним методом шліфовку проводили в сім переходів на шліфувальних паперах № Р100, Р220, Р500, Р800, Р1200, Р2000,

P2500. Шліфування вели до повного видалення рисок, що залишилися після попередніх операцій. Шліфування повторювали, використовуючи послідовно папір із більшим умовним номером, що відповідає зменшенню розміру часточок абразиву, кожного разу змінюючи напрям руху шліфа на 90^0 . Зміна напрямку руху шліфа дозволяла повністю знищити риси, що залишилися після попереднього шліфування.

Враховуючи значну поруватість досліджуваних матеріалів, у пори яких набиваються часточки абразиву при шліфуванні, перед кожним переходом на тонший абразив залишки абразиву з шліфа видаляли із застосуванням ультразвукового очищення, потім шліф промивали водою і просушували фільтрувальним папером. Щоб остаточно вирівняти поверхню, шліф полірували алмазною пастою. Для полірування застосовували алмазні пасти ГОСТ 25593-83. Алмазне полірування виконували в 3–4 етапи пастами в наступній послідовності: ACM 10/7, 7/5, 2/1, 1/0. Поверхню відполірованого зразка промивали зневодненим етиловим спиртом (C_2H_5OH) і просушували. З метою отримання чіткого зображення границь зерен шліфи протравлювали 4% H_2SO_4 . Дослідження мікроструктури проводили на оптичному мікроскопі «NEOPHOT» (Німеччина) при різних збільшеннях ($\times 250$, $\times 350$ та $\times 500$). На рис. 1 наведені знімки приготування шліфів для металографічного аналізу.



Рис. 1. Підготовка шліфів

На рис. 2. наведено фотознімки структур отриманого матеріалу без додавання пороутворювача.

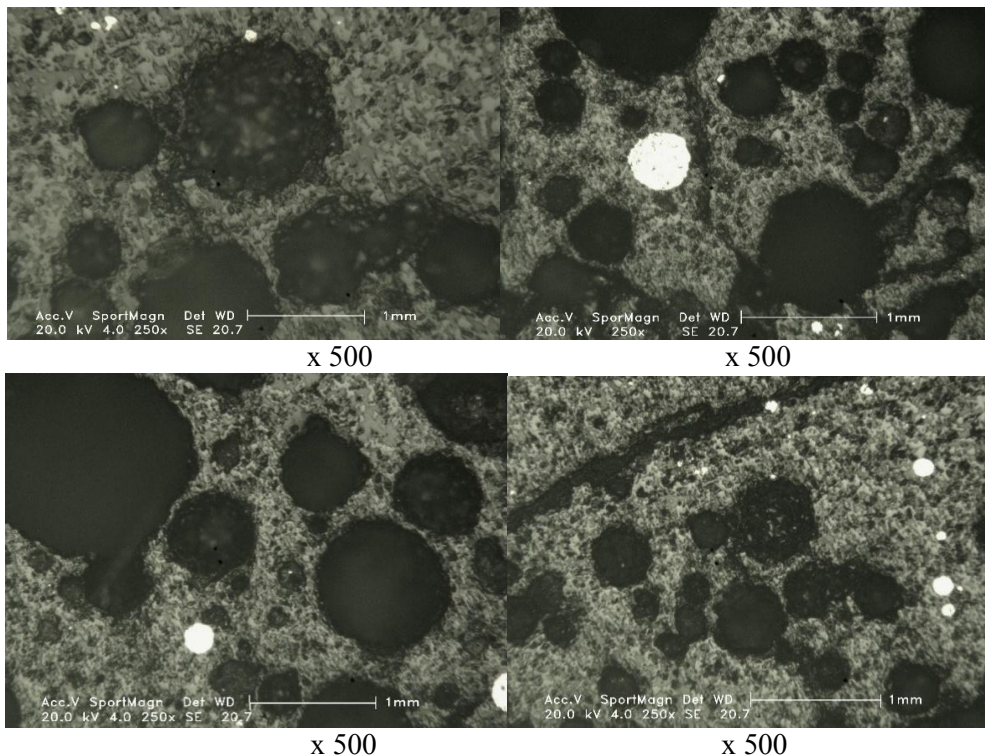


Рис. 2. Мікроструктури зразків без додавання пороутворювача

Аналіз електронних мікрофотографій при спостереженні показав світлі включення в структурі. Розподіл ділянок відновленого заліза дозволяє припустити, що відбувається подальше зростання металевих фрагментів, одночасно із зростанням областей відновленого заліза відбувається фазорозподілення – переміщення заліза в напрямку оксиду алюмінію. Основною фазою продукції є також оксид алюмінію з рівноважними параметрами решітки. У структурі кінцевого продукту алюміній присутній у вигляді полів розміром від 10 до 300 мкм, структура яких подібна із структурою областей відновлення заліза в продуктах реакцій відновлення оксиду заліза (IV).

Дослідження структури матеріалу, включає стадії розплавлення вихідного фериту окалини, утворення первинних зародків у результаті відновної реакції, їх зростання і злиття в протяжні області в процесі фазорозподілення. У структурі продукції представлена також оксидна матриця, основу якої складає оксид алюмінію Al_2O_3 з включенням залишків оксидів заліза Fe_2O_3 . Металевий компонент продукту представлений твердим розчином на основі заліза, які мають змінний склад по площі шліфа. Характерною складовою продукту взаємодії в складній системі є матриця на основі оксидів заліза, склад яких змінюється від Fe_2O_3 до FeO . Відновлення оксидів протікає, найімовірніше, в ході металовідновлюваної реакції в послідовності $Fe_2O_3, Fe_3O_4 - FeO$. При цьому зростання пластин FeO відбувається за рахунок реакційного відновлення дисперсних частинок магнетиту Fe_3O_4 , що є складовою фазою вихідної окалини. Паралельне протікання реакцій між алюмінієм і оксидом хрому (IV), а також між алюмінієм і окалиною, призводить до утворення в структурі продукту складних оксидів складу $FeO (Al)_2O_3$. На рис. 3. наведено структури матеріалу при додаванні пороутворювачів різних за хімічною природою [3, 4].

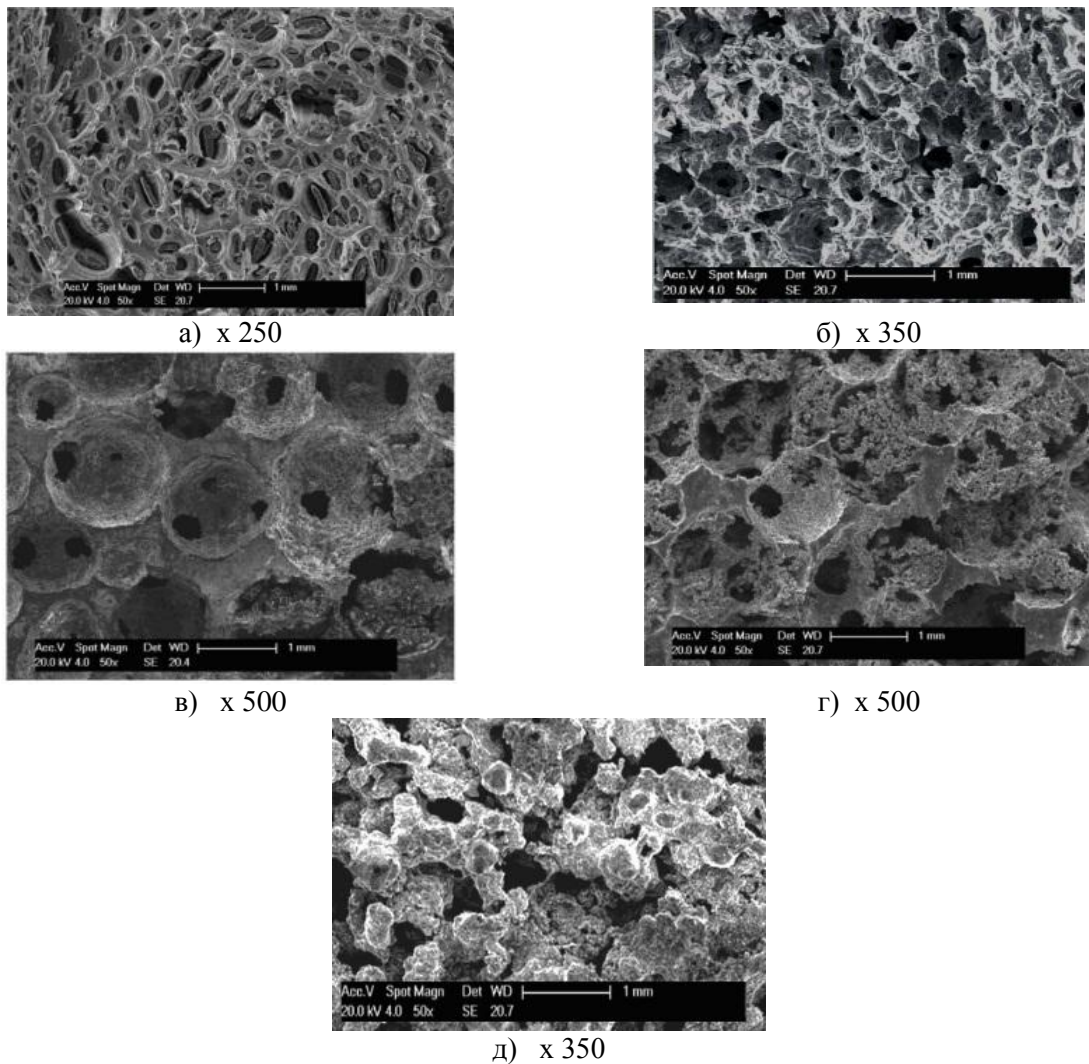


Рис. 3. Мікроструктура пористих проникливих матеріалів з додаванням різних пороутворювачів: а – хлорид натрію, б – карбамід, в – поліетиленгліколь, г – гідрокарбонат натрію, д – карбонат кальцію)

З отриманих структур можна зробити висновок, що при додаванні пороутворювачів різних за хімічним складом та властивостями отримали пористий матеріал. При аналізі розміру та форми пор найбільш прийнятною для пористого тіла буде структура з додаванням пороутворювачів – карбонат кальцію (CaCO_3) або карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Еволюція кристалічної структури в процесі горіння досліджується за допомогою дифракційних рентгенівських спектрів [5]. Рентгенографічні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4, випромінювання $\text{Cu-K}\alpha$. Розшифрування проводилось за допомогою міжнародної бази структурних даних. Зразки досліджувались в інтервальному режимі зі швидкістю лічильника 1–2 градуси в хвилину та із швидкістю стрічки 720 мм в годину в інтервалі кутів 2θ від 20 до 70 градусів. Зйомка проводилась з обертанням при наявності β -фільтра. На дифрактограмі зображені наявність інтерметалідів $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, $\text{Al}_{0,7}\text{Fe}_3\text{Si}_{0,3}$. Одержаний результат дає можливість стверджувати, що отриманий матеріал на основі відходів металообробки буде характеризуватись високою міцністю та твердістю.

На рис. 4 (а, б) показані дифрактограми цих матеріалів. З дифрактограм видно піки, що відповідають сполукам, утвореним у результаті взаємодії компонентів.

$\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{2,95}$ силікат амонію 1868–1873К

CaAl_4O_7 Grossite 1448–1473К

$\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{2,95}$ фосферит (твердий розчин) 1868–1873К

$\text{Al}_{0,7}\text{Fe}_3\text{Si}_{0,3}$ кермети (металокераміка) від 1773 К

Si_5C_3 карбід кремнію 1873–1973К

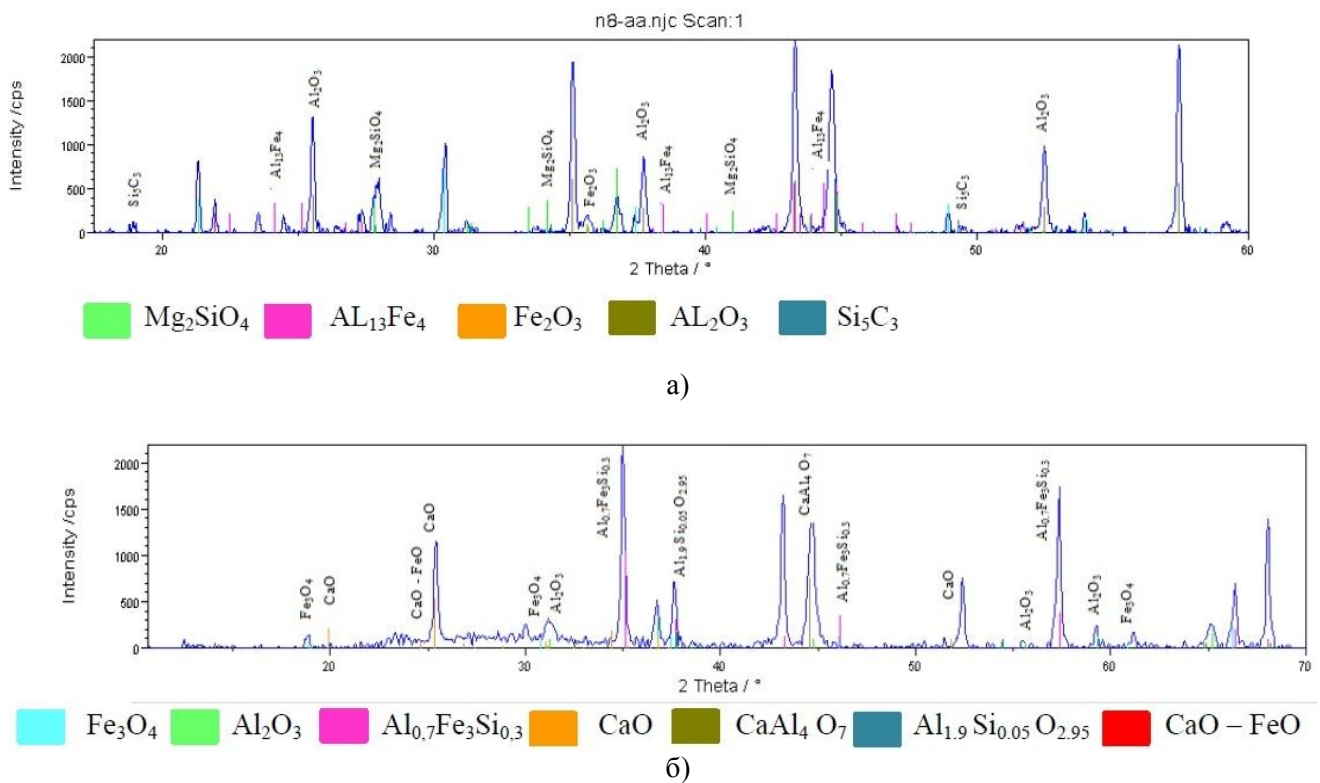


Рис. 4. Дифрактограми композиційних матеріалів з:
а) пороутворювачем – карбамід; б) пороутворювачем – карбонат кальцію

Висновок. Аналіз електронних мікрофотографій при спостереженні показав світлі включення в структурі. Розподіл ділянок відновленого заліза дозволяє припустити, що відбувається подальше зростання металевих фрагментів, одночасно із зростанням областей відновленого заліза відбувається фазорозподілення – переміщення заліза в напрямку оксиду алюмінію. Дослідження структур матеріалу включає стадії розплавлення вихідного фериту окалини, утворення первинних зародків у результаті відновної реакції, їх зростання і злиття в протяжні області в процесі фазорозподілення. У структурі продукції представлена також оксидна матриця, основу якої складає оксид алюмінію Al_2O_3 з включенням залишків оксидів заліза Fe_2O_3 . Металевий компонент продукту представлений твердим розчином на основі заліза, які мають змінний склад по площі шліфа. Процес отримання пористих проникних матеріалів складається із

трьох послідовних операцій: приготування шихтової суміші, формування виробів з необхідними геометричними параметрами та спікання або синтез. Проаналізовано, що для отримання пористої кераміки використовуються наступні пороутворювачі: карбамід ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), поліетиленгліколь ($\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$), карбонат кальцію (CaCO_3), гідрокарбонат натрію (NaHCO_3) та хлорид натрію (NaCl). Всі пороутворювачі різні за хімічним складом та властивостями. Досліджено, як кожен з даних пороутворювачів буде взаємодіяти з даною системою. З отриманих структур можна зробити висновок, що при додаванні пороутворювачів різних за хімічним складом та властивостями отримали пористий матеріал. При аналізі розміру та форми пор найбільш прийнятною для пористого тіла буде структура з додаванням пороутворювачів – карбонат кальцію (CaCO_3) або карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Список використаних джерел:

1. Буякова С.П. Свойства, структура, фазовый состав и закономерности формирования пористых наносистем на основе ZrO_2 : дис. доктора. тех. наук: 01.04.07 / Буякова Светлана Петровна. – Томск, 2008. – 315 с.
2. Бардаханов С. П. Экспериментальное исследование по созданию экологически чистой технологи получения керамики изнано- дисперсных порошков. Конструкции из композиционных материалов / С. П. Бардаханов, А. В. Ким, В. А. Лиенко, Ш. Л. Рустамов, Ю.Ю. Танашев, А. Н. Шмаков // ВИМИ. –2005. –№ 4.– С. 71–79.
3. Габидуллин М.Г. Новые виды пористой керамики и моделирование их структуры // Статья в научно- теоретическом журнале Вестник БелГТАСМ, №5, 2003. Материалы межд. конгресса “Современные технологии в промышленности строительных материалов и строй индустрии”, посвященного 150- летию В.Г. Шухова. –Ч.2. – С.67-73.
4. Nath S. Sintering, phasestability, and properties of calciump hosphate-mullite composites / S. Nath, K. Biswas, K. Wang, R. K. Bordia, B. Basu // J. Am. Ceram. Soc.– 2010.– 93.– P. 1639–1649.
5. Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупоров / К.К.Стрелов.– М.: Металлургия,1982.

Рецензент:

Рудь Віктор Дмитрович, д.т.н., професор кафедри прикладної механіки Луцького національного технічного університету.

Стаття надійшла до редакції 15.12.2017