

## Получение композиционного порошкового материала путем восстановления оксида хрома нестехиометрическим карбидом кремния и его практическое применение

Н. К. Давидчук

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН  
Украины, Киев, e-mail: dep14.@ipms.kiev.ua

*Изучены процессы взаимодействия в системе (SiC—C)—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высокотемпературном нагреве. Установлены оптимальные составы исходной смеси и режимы нагрева для получения порошковой композиции. Исследован ее фазовый состав и особенности структурообразования. Полученный композиционный порошок использован для упрочнения сплавленного железного порошка и алюмооксидной керамики.*

**Ключевые слова:** нестехиометрический карбид кремния, оксид хрома, восстановление, лигатура, дисперсное упрочнение.

### Введение

Современные технологии перспективных сплавов, как на основе железа, так и других металлов, базируются на использовании преимущественно сплавленных лигатур, благодаря которым формируется однородная структура сплавов с заданными свойствами. Существует широкая отрасль производства различных лигатур металлургического назначения следующих составов: FeSi, FeMn, FeCr, FeTi, FeW, FeV и т. д. Однако для получения высококачественной стали, практически, не используют высокодисперсные порошковые лигатуры на основе карбидов и силицидов металлов, которые получают восстановлением оксидов. Изучению восстановления металлов посвящены многие исследования. Особенно сосредоточено внимание на определении механизма и кинетики косвенного восстановления малоустойчивых оксидов меди, марганца, никеля [1, 2]. Наименее полно изучено прямое восстановление, в особенности оксидов (хрома, кремния, вольфрама и других), отличающихся малой упругостью диссоциации. Некоторыми исследователями установлена природа промежуточных соединений, возникающих в процессе восстановления оксидов хрома, и подробно изучены термодинамические характеристики взаимодействия жидких хромсодержащих металла и шлака. Основными восстановителями оксида хрома являются алюминий, кремний, водород, твердый углерод. Термодинамический анализ взаимодействия оксида хрома с углеродом приводится во многих работах [3—7]. Однако данные о разработке порошковых лигатур в наноструктурном состоянии отсутствуют в отечественных и зарубежных изданиях. Ранее установлено, что нестехиометрический карбид кремния благодаря наноструктурному состоянию обладает высокой восстановительной функцией [8]. Поэтому представляет интерес исследование процесса

взаимодействия нестехиометрического карбида кремния с оксидами металлов с последующим образованием карбидов и силицидов.

Цель настоящей работы — исследовать структурообразование нанодисперсного композиционного порошка путем восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  наноразмерным нестехиометрическим карбидом кремния, а также изучить возможности использования его в качестве лигатуры при сплавлении железного порошка и спекании алюмооксидной керамики.

### Методика эксперимента

Для проведения исследования в качестве исходных компонентов использовали порошок нестехиометрического карбида кремния (твердый раствор углерода в карбиде кремния ( $\text{SiC—C}$ )), дисперсный оксид хрома, порошок железа и оксид алюминия. Синтезированные порошки нестехиометрического карбида кремния характеризуются кубическим типом структуры с пониженным параметром решетки ( $a = 0,43528$  нм) и удельной поверхностью  $18\text{—}25$  м<sup>2</sup>/г, что отвечает среднему размеру частиц  $70\text{—}100$  нм. Общее содержание примесей оксида кремния, оксинитрида и нитрида кремния не превышает  $5\text{—}7\%$  (мас.)<sup>\*</sup> [9]. Сухое смешивание исходных компонентов осуществляли в фарфоровом барабане с керамическими шарами на одноосной мельнице (рольганге).

Процесс взаимодействия между компонентами смеси проводили в модифицированной промышленной установке СПД-120 для горячего прессования при температуре  $1800$  °С. Металлические композиты с добавлением полученной лигатуры спекали при температурах  $1600$  и  $1800$  °С в индукционной печи в проточном аргоне. Рентгеноструктурный анализ продуктов взаимодействия выполняли на дифрактометре ДРОН-УМ1 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Удельную поверхность порошков определяли методом тепловой десорбции азота. Микроструктуру полученных образцов исследовали при помощи растрового электронного микроскопа Superprobe-733. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке  $0,2$  кг, твердость по Виккерсу — при нагрузке  $10$  кг, а также по Роквеллу — при нагрузке  $60$  кг.

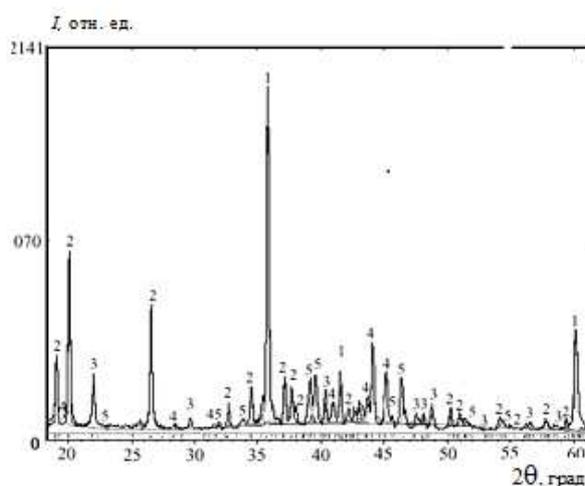
### Обсуждение результатов

В процессе эксперимента установлено, что взаимодействие между твердым раствором углерода в карбиде кремния и оксидом хрома фиксируется уже при температуре  $1600$  °С. Однако длительная выдержка ( $3$  ч) при данной температуре не приводит к полному восстановлению оксида хрома. Повышение температуры способствует интенсификации процесса. Путем оптимизации процесса взаимодействия выявлено, что наиболее технологической является температура  $1750\text{—}1800$  °С. Процесс восстановления оксида хрома сопровождается образованием силицидов и карбида хрома. Изучение данных рентгенофазового исследования показало, что при взаимодействии в системе  $60(\text{SiC—C})\text{—}40\text{Cr}_2\text{O}_3$  при высокотемпературном нагреве получен порошковый материал многокомпонентного состава (рис.1).

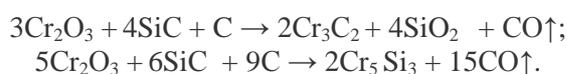
Восстановление оксида хрома происходит с образованием силицида хрома стехиометрического состава  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  и карбида хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . В системе

<sup>\*</sup>Здесь и далее составы сплавов приведены в % (мас.).

Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы продукта взаимодействия в системе 60(SiC—C)—40Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1800 °С: 1 — SiC — 38,4%; 2 — Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O — 36,7%; 3 — SiO<sub>2</sub> — 5,5%; 4 — Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> — 8,0%; 5 — Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> — 11,4%.



с оксидом хрома и восстановителем карбидом кремния теоретически исследованы следующие реакции в температурном интервале 1100—2000 К [10]:



Согласно литературным данным, для реакций в вакууме установлено, что уже до 1100 К оксид хрома восстанавливается карбидом кремния с образованием карбида хрома и диоксида кремния. Начиная с 1400 К углерод отсутствует в твердой фазе, при этом в газовой фазе появляются СО и SiO. При температуре выше 1500 К в твердой фазе наблюдается Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и остаточный SiC.

В нашем эксперименте взаимодействие Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiC осуществляется в аргоне при атмосферном давлении, поэтому образование карбида и силицида хрома смещается в область более высоких температур, а также в составе продукта взаимодействия фиксируются оксидные фазы. На рис. 1 видно, что, наряду с фазами карбида и силицида хрома, в составе образовавшегося порошка обнаружены оксидные фазы Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O и SiO<sub>2</sub>, суммарное количество которых в два раза превышает общую долю хромсодержащих фаз. Достаточно высокое содержание оксинитрида кремния объясняется специфическими особенностями структуры твердого раствора углерода в карбиде кремния. Во-первых, это может быть обусловлено его низкой стойкостью к окислению и присутствием сорбированного воздуха на поверхности наноразмерных частиц. Следует отметить, что из внутреннего пространства реактора без вакуумирования не удастся удалить сорбированный воздух только подачей проточного аргона. Поэтому при достижении определенной температуры и соответственных парциальных давлений SiO и СО образование оксинитрида кремния возможно через газовую фазу, причем как на поверхности частиц карбида кремния, так и в виде отдельных образований. Во-вторых, появление оксинитрида кремния объясняется тем, что при высоких температурах может осуществляться взаимодействие карбида кремния с оксидом кремния с образованием свободного кремния, который вступает в реакцию с атомами азота воздуха, сорбированного на поверхностях частиц.

Экспериментально установлено, что процесс взаимодействия наноразмерного порошка твердого раствора углерода с оксидом хрома характеризуется потерей массы реагирующих компонентов до 25%. После термической обработки материал подвергали размолу в планетарной мельнице.

Анализ изображений частиц полученного композиционного порошка (рис. 2) показал значительный разброс их размеров. Условно можно выделить три типа частиц. К первому можно отнести частицы размером 5—7 мкм, ко второму — частицы среднего размера 1—3 мкм и к третьему — частицы размером меньше 1 мкм. В процентном соотношении объемная доля крупных частиц не превышает 10—15%, доля средних — 30—35% и доля дисперсных составляет 50—60%. Идентифицировать эти частицы в соответствии с данными рентгенографического анализа достаточно трудно. Вероятно, что высокодисперсные образования соответствуют агломерированным наночастицам карбида кремния. Согласно измерениям удельной поверхности ( $8,14 \text{ м}^2/\text{г}$ ), средний размер частиц гомогенизированного порошка составляет 205 нм, что соответствует данным электронной микроскопии.

Поскольку синтезированный композиционный порошок содержит образовавшиеся высокодисперсные частицы карбидов и силицидов кремния и хрома, представляет интерес изучить возможность использования его в качестве лигатуры при сплавлении железного порошка и спекании алюмооксидной керамики.

Композиты на основе железа получали смешиванием порошкового железа марки ПЖР (средний размер частиц — 100—150 мкм) с лигатурой. Сухое смешивание исходных компонентов осуществляли в фарфоровом барабане с керамическими шарами на одноосной мельнице (рольганге).

Плавление металлических композитов проводили при температурах 1600 и 1800 °С в индукционной печи в проточном аргоне. С целью установления влияния синтезированных композиционных лигатур на структурообразование композитов на основе железа к исходной смеси добавляли 2, 5 и 7% синтезированной лигатуры. Исследования микроструктуры (рис. 3) показали, что средний размер зерен сплавленных композитов не превышает 5 мкм.

Также следует отметить, что рентгенофазовым анализом оксидные соединения, которые присутствуют в составе лигатуры, в составе композита в кристаллическом состоянии не выявлены. Однако они могут существовать в виде аморфных фаз, которые способствуют эффективному шлакообразованию и формированию свободных от оксидных добавок границ зерен. Достигнутые уровни предела текучести ( $\sigma_{0,2} > 800 \text{ МПа}$ ) и

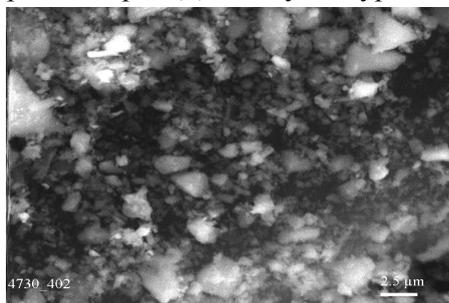


Рис. 2. Частицы продукта взаимодей-

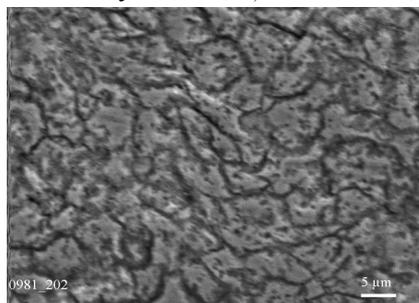


Рис. 3. Фрагмент микроструктуры

ствия в системе  $60(\text{SiC}-\text{C})-40\text{Cr}_2\text{O}_3$  при температуре  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  после гомогенизации в планетарной мельнице.

кратковременной прочности ( $\sigma_B > 1150\text{ МПа}$ ) полученного материала послековки отвечают показателям аналогичных образцов высоколегированных сталей.

Горячим прессованием порошка оксида алюминия с добавлением синтезированной лигатуры получены образцы высокоплотной керамики. Для исследования выбран образец исходного состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\%$  лигатуры. Рентгеноструктурным анализом в составе образца удалось зафиксировать только фазы оксида алюминия и карбида кремния (рис. 4). Можно предположить, что при горячем прессовании в структуре исследуемого материала осуществляются сложные химические преобразования и реакции, в результате которых значительно изменяется исходный фазовый состав. Уширения рентгеновских пиков свидетельствуют о присутствии в составе образца аморфных фаз, доля которых увеличивается при введении большего количества лигатуры. Появление таких фаз обусловлено наличием поверхностных нестехиометрических оксидных образований в структуре керамических образцов. Согласно данным электронной микроскопии (рис. 5), сформированная керамика характеризуется достаточно однородными и высокоплотными участками размером  $10-20\text{ мкм}$ . Анализ изображений участков микроструктуры показал, что разный контраст обусловлен наличием фаз оксида алюминия (спектры 10, 11, 12, 13), карбида кремния (спектры 7 и 8) и карбида хрома (спектры 1, 2, 3 и 5). Химический состав выделенных спектров фрагмента микроструктуры представлен в табл. 1.

Исследования излома микроструктуры горячепрессованной керамики, содержащей 10 и 30% лигатуры (рис. 6), показали, что их микроструктуры отличаются незначительно. Частицы размерами до  $2,5\text{ мкм}$  принадлежат фазе оксида алюминия. Более крупные частицы содержат высокодисперсные включения, которые принадлежат фазам лигатуры и служат упрочняющими элементами алюмооксидной керамики.

Результаты исследований механических характеристик показали, что образец, содержащий 30% лигатуры, обладает более высокими плотностью и твердостью (табл. 2).

Алюмооксидную керамику, упрочненную высокодисперсными частицами композиционной лигатуры, можно применять в качестве материала

сплавленного композита на основе железа с добавлением 2% лигатуры послековки.

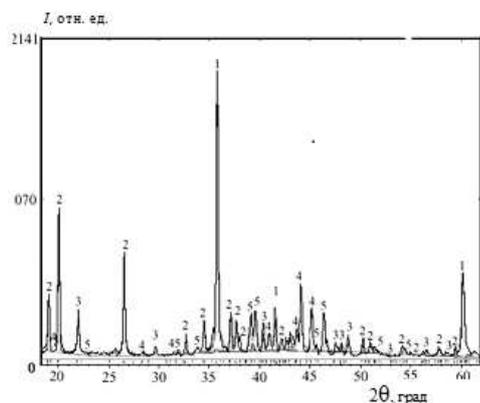


Рис. 4. Фрагмент рентнограммы горяче-

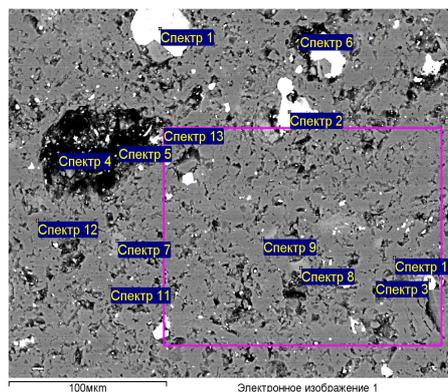
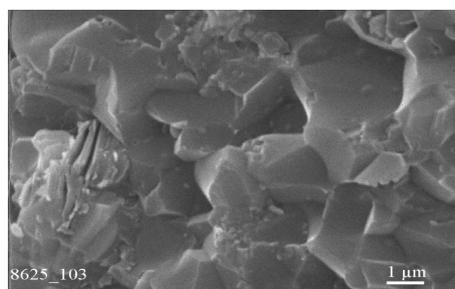


Рис. 5. Фрагмент микроструктуры

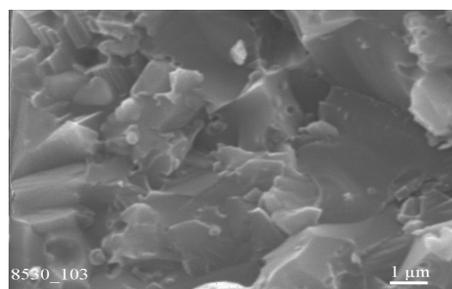
прессованной алюмооксидной керамики с 10% синтезированной лигатуры: 1 — керамики с содержанием 10% синтезированной лигатуры; 2 —  $Al_2O_3$  — 97,5%.

**Т а б л и ц а 1.** Химический состав (% (мас.)) выделенных спектров фрагмента микроструктуры (рис. 5)

Спектр	C	O	Al	Si	Cr
1	11,41			9,89	78,71
2	12,48	2,87	0,95	8,02	75,67
3	15,40		0,60	3,96	80,04
4	56,75	23,50	10,75	7,87	1,13
5	46,79	23,76	8,82	4,11	16,52
6	51,18	28,42	9,55	3,62	7,22
7	29,99	0,87	0,75	68,16	0,25
8	30,43	0,78	6,39	62,40	
9	33,91	4,59	3,71	57,79	
10	2,57	49,19	48,24		
11	2,53	48,25	48,94	0,29	
12	4,15	48,36	47,16	0,32	
13	13,05	43,39	37,09	5,26	1,21



*a*



*б*

Рис. 6. Участки излома горячепрессованной керамики составов 90%  $Al_2O_3$  + 10% лигатуры (*a*) и 70%  $Al_2O_3$  + 30% лигатуры (*б*).

**Т а б л и ц а 2.** Механические характеристики горячепрессованной керамики  $Al_2O_3$  + лигатура

Состав исходной смеси	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Твердость HRA	Твердость HV10, ГПа	Трещиностойкость $K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
90% $Al_2O_3$ + 10% лигатуры	3,89	91	17,5	7,1
70% $Al_2O_3$ + 30% лигатуры	4,07	91	18,6	6,1

**Т а б л и ц а 3.** Режущие свойства горячепрессованной керамики  $Al_2O_3$  + лигатура

Керамика	$V = 50$ м/мин		$V = 100$ м/мин		
	Износ $h_3$ , мм				
	5 мин	10 мин	3 мин	5 мин	15 мин
90% $Al_2O_3$ +	0,08		0,25	Скол	

+ лигатура					
70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + + лигатура	0,03	0,06	Скол		0,1

для режущего инструмента [11]. Поэтому спеченные образцы двух составов использовали для изготовления сменных многогранных режущих пластин с механическим креплением. Полученные резцы испытаны при обработке закаленной стали ШХ15, твердость которой составляет 62—64 HRC. Испытания проводили в следующем режиме: скорость резания  $V = 55—100$  м/мин, подача резания  $S = 0,05$  мм/об, глубина резания  $t_{рез} = 0,5$  мм, 62—64 HRC. Результаты испытаний (табл. 3) показали, что лучшими резальными свойствами обладает керамика, содержащая в исходном составе 30% синтезированной лигатуры, поскольку имеет меньший износ задней стенки резца при скоростях 50 и 100 м/мин.

Как известно [11], износ таких марок керамики, как силинит-Р, силинит-Р1, ВOK71, при аналогичных режимах резания находится в пределах 0,05—0,08. Поэтому режущие свойства полученной керамики не уступают свойствам известных марок режущей керамики.

### Выводы

Взаимодействие нестехиометрического карбида кремния с оксидом хрома приводит к его восстановлению с образованием многокомпонентного дисперсного порошка, который может быть использован как лигатура при плавлении железного порошка и спекании керамики.

В процессе эксперимента установлено оптимальное содержание лигатуры в исходном составе смеси, при котором реализуется высокодисперсная структура сплавленного железного порошка, а достигнутые уровни предела текучести ( $\sigma_{0,2} > 800$  МПа) и кратковременной прочности ( $\sigma_B > 1150$  МПа) отвечают показателям кованных образцов высоколегированных сталей.

Выявлено, что в процессе горячего прессования оксида алюминия с добавлением 10 и 30% синтезированной композиционной лигатуры наблюдается эффект дисперсного упрочнения структуры, который приводит к повышению твердости и трещиностойкости спеченной керамики.

Алюмооксидная керамика, упрочненная высокодисперсной синтезированной лигатурой, может быть использована как материал для изготовления режущего инструмента, который обладает высокими режущими свойствами при обработке закаленной стали.

1. Рыжонков Д. И. Теория металлургических процессов: Учебник для вузов / [Д. И. Рыжонков, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев и др.]. — М. : Металлургия, 1989. — 392 с.
2. Бигеев А. М. Металлургия стали: Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Металлургия, 1988.
3. Гельд П. В. Процессы высокотемпературного восстановления / П. В. Гельд, О. А. Есин. — М. : Metallurgizdat, 1957. — 646 с.
4. Ольшанский Я. Н. Система Cr—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Я. Н. Ольшанский, В. К. Шлепов // Докл. АН СССР. — 1958. — **91**, № 3.
5. Плиннер Ю. Л. Металлургия хрома. — М. : Металлургия, 1965. — 162 с.
6. Яковенко А. И. Кинетика восстановительных процессов в системе Cr—Si—O—C / А. И. Яковенко, А. К. Ашин // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. — М. : Наука, 1977. — С. 142—148.

7. Синельникова В. С. Силицидообразование в системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{C}$  / [В. С. Синельникова, М. В. Власова, О. И. Попова, О. П. Гордиенко] // Силициды и их применение в технике. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1990. — С. 24—34.
8. Тимошенко Я. Г. Особливості взаємодії та фазоутворення між нанорозмірним нестехіометричним карбідом кремнію та оксидом заліза / Я. Г. Тимошенко, М. П. Гадзира // Порошковая металлургия. — 2012. — № 5/6. — С. 57—63.
9. Gadzira M. Synthesis and structural peculiarities of nonstoichiometric  $\beta\text{-SiC}$  / [M. Gadzira, G. Gnesin, O. Mykhaylyk, O. Andreyev] // Diamonds and Related Materials. — 1998. — 7. — P. 1466—1470.
10. Синельникова В. С. Расчет равновесия в системе  $\text{Si—Cr—O—C}$  при оксидно-карбидном взаимодействии/ В. С. Синельникова, Э. В. Прилуцкий, А. В. Нешпор // Карбиды и материалы на их основе. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1995. — С. 85.
11. Гнесин Г. Г. Керамические инструментальные материалы / [Г. Г. Гнесин, И. И. Осипова, Г. Д. Ронталь и др.]. — К. : Техника, 1991. — 388 с.

### **Отримання композиційного порошкового матеріалу шляхом відновлення оксиду хрому нестехіометричним карбідом кремнію і його практичне застосування**

Н. К. Давидчук

*Вивчено процеси взаємодії в системі  $(\text{SiC—C})\text{—Cr}_2\text{O}_3$  при високотемпературному нагріві. Встановлено оптимальні склади вихідної суміші і режими нагріву для отримання порошкової композиції. Досліджено її фазовий склад і особливості структуроутворення. Показано вплив отриманого матеріалу на зміцнення сплавленого залізного порошку і гарячепресованої алюмооксидної кераміки.*

**Ключові слова:** нестехіометричний карбід кремнію, оксид хрому, відновлення, лігатура, дисперсне зміцнення.

### **Preparation of the composite particulate material by reduction of chromium oxide, silicon carbide, non-stoichiometric and its practical application**

N. K. Davidchuk

*The processes of interaction in the system  $(\text{SiC—C})\text{—Cr}_2\text{O}_3$  at high temperature has been studied. The optimum composition of the mixture and heating modes of obtaining powder composition has been established. Studied its phase composition and characteristics of structure formation. Has been established the influence of the material obtained by fusing on the hardening of iron powder and on the sintered alumina ceramic.*

**Keywords:** nonstoichiometric silicon carbide, chromium oxide, recovery, ligatures, dispersion strengthening.