

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗОАЛЮМИНИЕВЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© А.Ф.Дресвянников, М.Е.Колпаков, О.А.Лапина

Казанский государственный технологический университет

Поступило в Редакцию 30 марта 2006 г.

Изучены физико-механические свойства железного и железоалюминиевого порошков, полученных в результате редокс-процесса $Fe(III) \rightarrow \alpha-Fe$, протекающего на дисперсной алюминиевой подложке, и возможность получения компактных образцов, отличающихся меньшей по сравнению с известными аналогами удельной массой, повышенной прочностью и высокой пористостью.

В последние годы внимание исследователей все в большей степени привлекает поиск путей и способов получения новых нано- и микроразмерных материалов с уникальными физическими и физико-химическими свойствами. Один из подходов заключается в осаждении слоя металла из растворов его соединений на микрочастицы другого металла. Подобные процессы могут также представлять интерес при решении проблемы извлечения металлов из жидких и твердых техногенных сред, их утилизации и получения плакированных или легированных металлических порошков со специальными свойствами [1].

Одной из актуальных задач является получение сплавов и композиций на основе бинарной системы железо-алюминий, обладающей повышенными прочностными и коррозионными свойствами. Ранее было предложено получение этой системы из водного раствора путем осаждения железа на микрочастицы алюминия. Установлено, что выделение железа(0) из таких растворов протекает в две стадии: $Fe(III) \rightarrow Fe(II) \rightarrow Fe(0)$ – с одновременным растворением алюминиевой основы и образованием на ее поверхности слоя α -железа [2]. В результате образуются дендритные сферические частицы с большими внутренними полостями и порами, что обуславливает низкую насыпную плотность порошка. Количество остаточного алюминия легко регулируется путем обработки осадка раствором щелочи и может быть снижено до десятых долей процента.

Поверхность частиц осадка покрыта сферолитами различных размеров, которые в свою очередь несут на себе наноразмерные зародыши сферической формы. Поскольку в изучаемом процессе выделения железа на поверхности алюминия возможно образование различных малорастворимых оксо- и гидроксосоединений, представляется интересным оценить фазовый состав и структуру осадков. Кроме того, актуальным является выявление закономерностей поведения этих объектов в условиях механического (прессование) и термического воздействия (спекание).

Экспериментальная часть

В основе синтеза железоалюминиевых порошков лежит электрохимический процесс восстановления ионов железа(III) на суспендированной в растворе алюминиевой подложке. Полученный осадок отделяли магнитной сепарацией от маточного раствора, промывали бидистиллятом до нейтральной реакции и сушили под вакуумом при 60°C.

Полученные объекты анализировали на предмет химического и фазового состава с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2. С целью уменьшения фона от рассеяния первичного пучка рентгеновских лучей на воздухе использовали длинноволновое излучение $Fe_{K\alpha}$ с β -фильтром. Режим записи дифрактограмм был следующим: напряжение 30 кВ, ток 15 мА, щели гониометра составляли 1–1.8 мм², диапазон углов записи 2θ – от 20 до 160°. Пробоподготовка заключалась в переводе компактных образцов в порошкообразную форму.

Дифрактограммы обрабатывали с помощью многофункционального программного продукта MAUD 1.999 [3, 4]. В качестве эталона для сравнения профилей линий (определение размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений) использовали отожженную медную фольгу.

Анализ и микросъемку частиц исходного алюминия и полученных осадков проводили на электронном сканирующем микроскопе Philips SM XL-30 TMP при следующих параметрах: шкала $\Delta E=10$ кэВ (0–500), время набора 100 с, $E_{эл.зонда}=30$ кэВ. Размер зоны микросзонда варьировали от 20×30 до 50×75 мкм².

Удельную пористость предварительно вакуумированных (0.01 мм рт.ст.) образцов определяли методом ртутной порометрии на приборе Milestone-200 при давлениях от 0.7 до 199 МПа.

Фрактальную размерность D определяли путем обработки данных, полученных методом ртутной порометрии с использованием уравнения Неймарка [5]

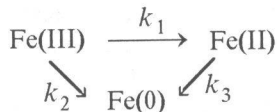
$$D = 2 + d(\lg \int_0^V P dV) / d(\lg P) =$$

$$= 2 + d[\lg f(P)] / d(\lg P), \quad (1)$$

где $f(P) = \int_0^V P dV$, V – интрузия ртути, P – приложенное давление.

Оценку физико-химических характеристик порошков и изготовленных из них компактных образцов осуществляли в соответствии с требованиями действующих отечественных и международных стандартов [6].

Ранее было установлено, что восстановление железа(III) в водном растворе на диспергированной алюминиевой матрице протекает в две стадии: $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(0)}$ [7]. Поскольку в ходе восстановления ионов железа(III) образуются два продукта – ионы железа(II) и железо(0), для выявления механизма восстановления железа(III) использовали метод относительной селективности [8]. На основании полученных экспериментальных данных была предложена следующая условная схема превращения редокс-форм железа, которые могут иметь место при взаимодействии железа(III) и алюминия [9]:



где k_1, k_2, k_3 – константы скорости соответствующих стадий (с^{-1}).

В этом случае суммарный процесс описывается системой кинетических уравнений [10]

$$[\text{Fe(III)}] = [\text{Fe(III)}]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t], \quad (2)$$

$$[\text{Fe(0)}] = [\text{Fe(III)}]_0 \left[\frac{k_2}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\} + \left[1 - \frac{k_3}{k_3 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_3 - k_1} \exp(-k_3 t) \right] \right], \quad (3)$$

$$[\text{Fe(II)}] = [\text{Fe(III)}]_0 - [\text{Fe(III)}] - [\text{Fe(0)}]$$

или

$$[\text{Fe(II)}] = [\text{Fe(III)}]_0 \left[1 - \exp[-(k_1 + k_2)t] - \frac{k_2}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\} - \left[1 - \frac{k_3}{k_3 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_3 - k_1} \exp(-k_3 t) \right] \right], \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{m[\text{Fe(0)}]}{m_0[\text{Fe(III)}]} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\} + \left[1 - \frac{k_3}{k_3 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_3 - k_1} \exp(-k_3 t) \right]. \quad (5)$$

Формирование осадка железа(0) происходит на поверхности частиц алюминия с сохранением формы и геометрических размеров исходной матрицы, т.е. имеет место одновременное растворение алюминия и образование сферических зародышей металлического железа. С течением времени основное количество алюминия растворяется, а формирующаяся частица представляет собой практически полную сферу, с большим количеством сферических субиндивидов на поверхности, пор и находящихся в них зародышей (рис. 1). Об этом также косвенно свидетельствует ве-

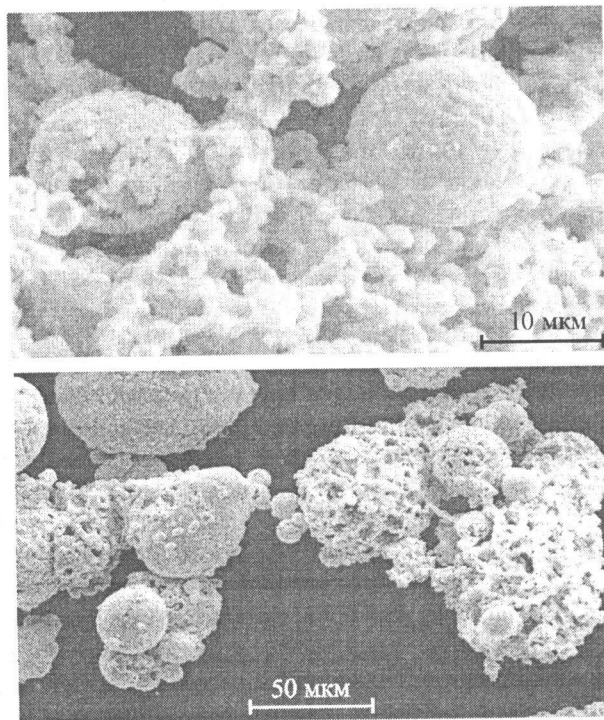


Рис. 1. Микрофотографии частиц осажденного железа.

личина насыпной плотности, которая anomalно низкая для полученных порошков ($1.25 \pm 0.01 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Осаждение железа на частицах алюминия протекает неравномерно, т.е. на любой стадии реакции имеются как частицы, полностью покрытые осадком, так и частицы, не вступившие в реакцию.

Поскольку в данном случае имеет место самоподобие железоалюминиевых частиц, предопределяющее сложный рельеф поверхности, в настоящей работе использовали методику определения фрактальной размерности частиц с помощью ртутной порометрии [5]. На рис. 2 представлены кривые интрузии ртути, полученные с помощью вышеуказанного метода для

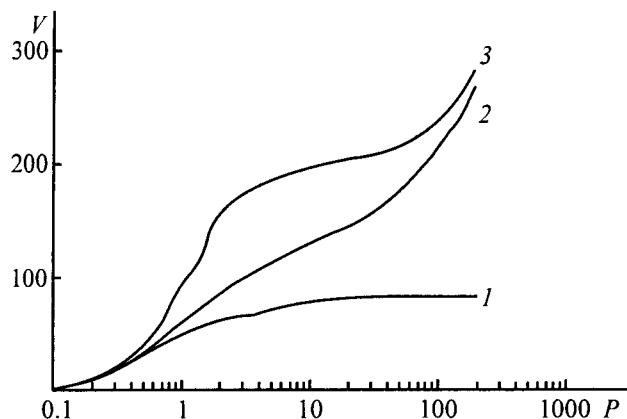


Рис. 2. Экспериментальные кривые интрузии ртути для микрочастиц алюминия (1), железоалюминиевых образцов (2), железа (3).

V – объем пор ($\text{мм}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), P – давление (МПа).

трех объектов: дисперсного алюминия, синтезированных композитного железоалюминиевого порошка и полученного путем травления последнего в щелочи железного порошка. Согласно этим кривым частицы дисперсного алюминия обладают небольшой пористостью, причем основная ее часть приходится на крупные поры. Это объясняется предисторией получения алюминиевого порошка (из расплава), что обуславливает преимущественно гладкую форму час-

тиц. Можно отметить, что суммарный объем пор железоалюминиевых частиц примерно в 3 раза больше, чем алюминиевых, однако при этом наблюдается равномерное распределение пор по размерам. В случае удаления остаточного алюминия посредством травления осадка в растворе NaOH ($3.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) суммарная пористость несколько увеличивается. Как видно из рис. 2, данное изменение связано в основном с увеличением объема крупных пор, тогда как суммарный объем мелких пор изменяется в значительно меньшей степени.

Анализ кривых интрузии ртути с применением уравнения Неймарка [5] показывает, что для микрочастиц алюминия фрактальная размерность равна 2.04 ± 0.002 (гладкая поверхность). Для железоалюминиевых частиц фрактальная размерность составляет 2.87 ± 0.02 , что характерно для шероховатых объектов. Последний результат обусловлен особенностями коррозионного растворения алюминия в хлоридсодержащей среде и сопряженного процесса выделения железа. Наибольшее значение соответствует частицам железа, полученным путем дополнительной обработки железоалюминиевых композитных порошков щелочью; для них $D = 3.00 \pm 0.02$, что теоретически является предельным значением для поверхностной размерности. Это характерно для максимально неровных и пористых внешней и внутренней поверхностей образца.

Таблица 1

Результаты рентгеновского структурно-фазового анализа

№ образца	Параметр кристаллической решетки, нм	Размер ОКР, нм	Микронапряжение	Фазовый состав	Содержание фаз, мас%
1	0.28656 ± 0.00001	34.7	0.0034	α -Fe	100.00
2	0.28665 ± 0.00001	50.3	0.0029	Al	0.00
3	0.28665 ± 0.00001	404.6	0.0000	α -Fe	99.10
4	0.28662 ± 0.00001	40.0	0.0032	Al	0.90
5	0.28654 ± 0.00001	38.1	0.0034	α -Fe	80.74
6	0.28669 ± 0.00001	402.5	0.0007	α -Al ₂ O ₃	1.54
				Fe ₃ C	14.38
				Fe ₂ O ₃	0.77
				θ -Al ₂ O ₃	2.57
				α -Fe	96.35
				Al	3.65
				α -Fe	96.54
				Al	3.46
				α -Fe	69.21
				α -Al ₂ O ₃	11.50
				Fe ₃ C	14.19
				Fe ₂ O ₃	1.26
				θ -Al ₂ O ₃	3.84

* №1, 4 – железный и железоалюминиевый порошки; 2, 5 – спрессованные образцы из железного и железоалюминиевого порошков; № 3, 6 – спеченные образцы из железного и железоалюминиевого порошков.

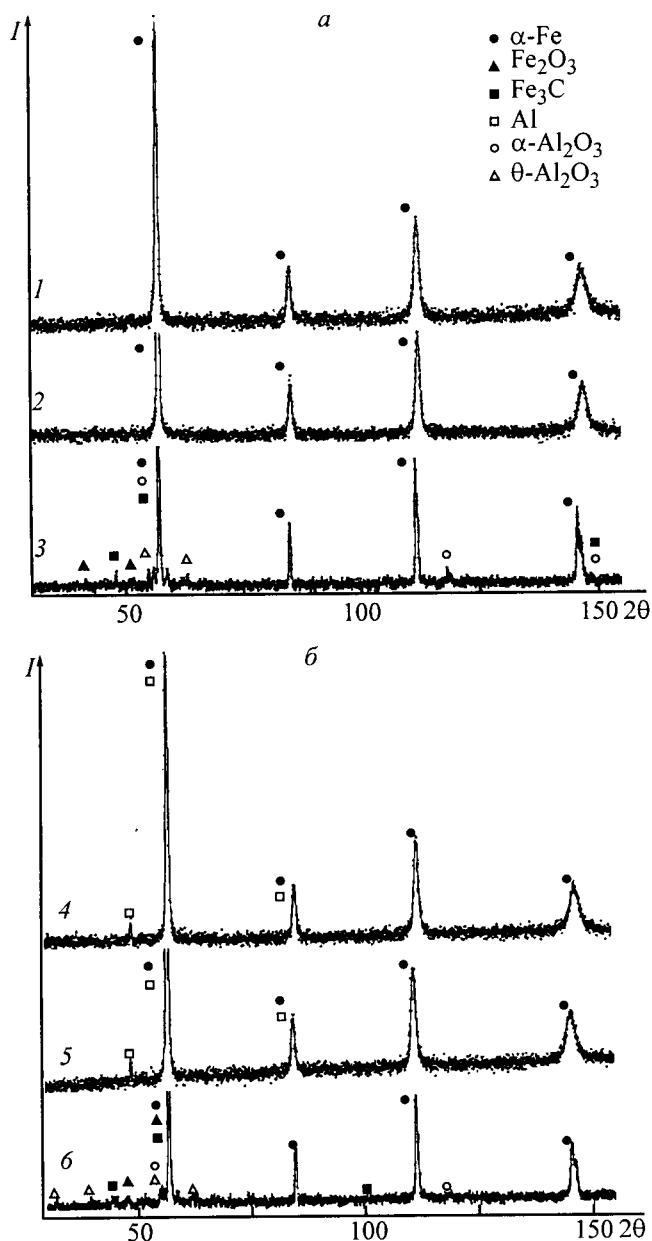


Рис. 3. Дифрактограммы дисперсного железа (а) и железоалюминиевой композиции (б).

I – интенсивность, 2θ – угол Брэгга (град).

1–6 – номера образцов в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что образец № 1, полученный предложенным способом и представляющий собой порошок, содержит только одну фазу – α -Fe. После прессования в образце № 2 «появляется» алюминий, который, вероятно, находится в виде тонкого слоя на внутренней поверхности полых частиц железного порошка и выходит на их внешнюю поверхность при сильной деформации. На дифрактограммах (рис. 3, кривая 2) отдельно стоящие пики алюминия практически не видны. Интересно отметить, что в результате механического воздействия, сопровождающегося появлением алюминия, происходит увеличение размеров кристаллитов железа.

При спекании образцов алюминий превращается в разные модификации своего оксида (табл. 1, образец № 3). Как показывают данные рентгеновского структурно-фазового анализа, в исследуемом объекте в основном присутствуют две фазы: θ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 (корунд). Очевидно, что характер термомеханической обработки существенно влияет на структуру, состав и физико-химические параметры исследуемого объекта. Присутствие влаги в порах исходного порошка, по всей видимости, приводит при его нагревании к взаимодействию воды с металлическим алюминием с образованием α - и θ -оксидов алюминия.

Наличие органических связующих (стеарат натрия), введенных перед прессованием и заполняющих поры исходного образца, приводит к образованию фазы Fe_3C . Присутствие в атмосфере кислорода в сочетании с влагой на поверхности и внутренних порах образца способствует частичному превращению железа в оксид в виде Fe_2O_3 (гематит).

Вышеописанные процессы существенным образом влияют на тонкую структуру исследуемых образцов. Поскольку при осаждении железа совместно с ним выделяется и включается в осадок значительное количество газа [9], наводороживание наряду с поляризацией является основной причиной формирования дефектов структуры осажденного железа, которые и определяют его напряженное состояние [11]. Видно, что после прессования размеры кристаллитов α -железа несколько увеличиваются (табл. 1, образец № 2), хотя их форма остается без изменений, а микронапряжения снижаются, по всей видимости, за счет перераспределения внутренней нагрузки. После спекания в атмосфере аммиака размеры кристаллитов α -железа существенно увеличиваются, а микронапряжения уменьшаются. Очевидно, что в последнем случае размер зерен растет, а количество дефектов кристаллической решетки снижается.

Аналогичные результаты имеют место при испытании образцов № 4, 5, содержащих остаточный алюминий. В отличие от образцов № 1, 2 после прессования размеры кристаллитов и их форма практически остаются без изменений, а микронапряжения изменяются незначительно. После спекания этих образцов размеры кристаллитов существенно уменьшаются (табл. 1, образец № 6), а микронапряжения понижаются, однако в отличие от образца № 3 сохраняют достаточно высокие значения.

Согласно данным количественного анализа в образцах № 4 и 5 содержится практически одинаковое количество алюминия – прессование почти ничего не меняет. Спекание (табл. 1, образец № 6) дает результат, аналогичный наблюдаемому в случае образца № 3, но отличающийся от последнего большим количеством α - Al_2O_3 .

Следует подчеркнуть, что микрочастицы осадка, об-

Таблица 2

Физико-механические свойства дисперсных и компактных образцов

Свойство	Композитный порошок Fe-Al	Дисперсное железо	Промышленный железный порошок ПЖРВ 2
Внешний вид	Высокодисперсный порошок серого цвета, не имеющий посторонних примесей и комков		
Влажность, %, ГОСТ 9849-86	0.40±0.02	0.19±0.02	0.25
Насыпная плотность, г·см ⁻³ , ГОСТ 19440-94	1.26±0.02	1.20±0.02	2.50-2.70
Уплотняемость, г·см ⁻³ , ГОСТ 25280-90	4.8±0.1	5.6±0.2	7.1
Прочность неспеченной прессовки, МПа, ГОСТ 25282-93	16.3±2.2 (ρ=5.0 г·см ⁻³)	77.0±2.2 (ρ=5.1 г·см ⁻³)	20 (ρ=6.5 г·см ⁻³)
Пористость, %, ГОСТ 18898-89	36.7±0.7	35.4±0.7	10.1
Прочность спеченной прессовки, МПа	194.6±4.9 (ρ=4.78 г·см ⁻³)	122.4±1.4 (ρ=4.56 г·см ⁻³)	Нет данных

разрушающиеся в результате осаждения железа из раствора на алюминиевую основу, практически всегда имеют сферическую форму и размеры, мало отличающиеся от таковых для исходного образца. Результаты гранулометрических исследований порошков железа, полученных при использовании для синтеза узкой фракции дисперсного алюминия (85±15 мкм), показывают, что узкий фракционный состав сохраняется [10].

Образцы, приготовленные путем холодного прессования полученной железоалюминиевой порошковой композиции, характеризуются невысокой механической прочностью. Это можно объяснить прежде всего различием параметров и высокой дефектностью кристаллической решетки компонентов исследуемого объекта, на что косвенно указывает подъем нулевой линии рентгеновской дифрактограммы (рис. 3, кривая 5).

Исследование реологических характеристик исследуемых образцов показало, что плотность как насыпного порошка, так и брикетов после прессования существенно меньше стандартизованной [6] (табл. 2), что связано, по-видимому, с образованием каркасных структур в результате срастания отдельных частиц в процессе синтеза. Образование таких структур у железных порошков и как следствие малая плотность исследуемых объектов после прессования обуславливают в итоге высокую пористость спеченных образцов.

Последний фактор является весьма важным, определяющим свойства композиционных материалов, получаемых на основе подобных объектов [12]. Так,

например, применение пористых антифрикционных материалов позволяет существенно повысить срок службы узлов трения за счет способности их длительное время сохранять в порах жидкую смазку, что придает деталям свойство самосмазывания.

Прочность спрессованных образцов определяется как механическим зацеплением и переплетением поверхностных выступов и неровностей частиц порошка, так и действием межатомных сил сцепления, степень проявления которых возрастает с увеличением контактной площади. Из данных табл. 2 видно, что прочность спрессованного образца из «чистого» железного порошка существенно выше, чем у изготовленного из железоалюминиевого. Это можно объяснить более развитой системой внутренних пор в частицах порошка, которые образуются в процессе выщелачивания. Под воздействием внешней нагрузки полые частицы специфическим образом деформируются, при этом увеличивается отношение площади поверхности частицы к ее объему и разрываются поверхностные пленки адсорбированных загрязнений. Расплюсненные частицы металла контактируют между собой свежесформированными поверхностями и образуют хорошо сцепленные друг с другом блоки сложной формы. При спекании этих образцов прочность повышается, однако оказывается несколько ниже, чем у аналогов, полученных из промышленно выпускаемых железных порошков [6]. Последнее можно объяснить присутствием водорода в осадке, который поглощается в процессе образования и роста зародышей α-железа и обуславливает повышение его хрупкости [11].

При высоком давлении (>600 МПа) и температуре

(>1000°C) в среде газообразного аммиака имеет место взаимодействие алюминия с химически связанной и адсорбированной водой, в результате которого формируется железная матрица, структурированная оксидами алюминия (α - и θ -кристаллические модификации) и не имеющая больших внутренних напряжений. Присутствие значительного количества оксидов алюминия в образце № 6 (табл. 1), по всей видимости, способствует образованию дисперсно-упрочненной структуры за счет достаточно равномерного их распределения в железной матрице в процессе спекания. Это обуславливает повышение механической прочности материалов, полученных путем спекания.

Выводы

1. Установлено, что частицы железоалюминиевой композиции, полученной осаждением железа из водного раствора на дисперсную алюминиевую подложку, представляют собой практически полые сферы с большим количеством сферических субиндивидов на поверхности, пор и находящихся в них зародышей, что обуславливает уникальные физические свойства дисперсного металла.

2. Показана дендритная структура полученных объектов: по данным ртутной порометрии рассчитаны фрактальные размерности поверхности синтезированных бинарных железоалюминиевых систем.

3. Порошки имеют характеристики, позволяющие получать спрессованные образцы, отличающиеся меньшей по сравнению с известными аналогами удельной массой (примерно на 30%), высокой прочностью (в 2–3 раза выше, чем у существующих образцов), высокой пористостью и коррозионной стойкостью.

4. Установлено, что термическая обработка (спекание) синтезированных в растворе образцов, содержащих железо и алюминий, способствует образованию новых фаз α - и θ - Al_2O_3 в результате дегидроксилирования гидроксосоединений алюминия, образующихся при взаимодействии алюминия с капиллярной и адсорбционной водой.

Список литературы

- [1] Мурашова И.Б., Помосов А.В. // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1989. Т. 30. С. 55–145.
- [2] Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E. // Materials Research Bull. 2002. V. 37. N 2. P. 291–296.
- [3] Matthies S., Lutterotti L., Wenk H.-R. // J. Appl. Crystallogr. 1997. V. 30. N 1. P. 31–42.
- [4] The Rietveld method / Ed. R.A.Young. New York: Oxford University Press, 1993. 402 p.
- [5] Неймарк А.В. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 10. С. 535–538.
- [6] Фомина О.Н., Суворова С.Н., Турецкий Я.М. Порошковая металлургия: Энциклопедия международных стандартов. М.: Изд-во стандартов, 1999. 306 с.
- [7] Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 10. С. 1602–1607.
- [8] Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика). М.: Наука, 1980. 324 с.
- [9] Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // ЖОХ. 2005. Т. 75. № 2. С. 177–183.
- [10] Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 5. С. 807–812.
- [11] Петров Ю.Н., Гурьянов Г.В., Бобанова Ж.И. и др. Электролитическое осаждение железа / Под ред. Г.Н.Зайдмана. Кишнев: Штинца, 1990. 195 с.
- [12] Энтони У.Х., Эштон Ф.Р., Болл М.Д. и др. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справ. / Под ред. Дж.Е.Хэтча. М.: Металлургия, 1989. 422 с.