

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СВС-МЕТОДОМ В СИСТЕМЕ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА – ОКСИД АЛЮМИНИЯ – АЛЮМИНИЙ – ФЕРРОСИЛИЦИЙ

О.А.Лебедева, В.Д.Гончаров, В.И.Пролубников

Разработаны составы шихт для получения пористых материалов на основе оксидов железа и алюминия. Выявлена зависимость среднего размера пор материала от дисперсного состава.

Накопленный опыт создания изделий и материалов на основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в центре порошковых технологий АлтГТУ [1,2] показал, что значительные температурные градиенты в реакционной зоне структурообразования и кристаллизации приводят к напряженному состоянию готовых изделий. Неблагоприятное структурно-механическое состояние является основным фактором, снижающим эксплуатационные показатели изделий – прежде всего механическую прочность, высокотемпературную и коррозионную стойкость.

Дальнейшее развитие технологии получения изделий, особенно крупногабаритных, потребовало создания материалов с высокими эксплуатационными свойствами – механической прочностью, термической стойкостью, коррозионной стойкостью [1].

Путем СВС-синтеза получены материалы с высокими эксплуатационными показателями на основе оксидных соединений и металлического восстановителя. В качестве оксидных соединений использовалась окалина легированной стали 18Х2Н4МА – широко распространенный промышленный оксидный отход; в качестве металлического восстановителя – порошок алюминия – АСД-1. Для увеличения механической прочности в систему вводили ферросилиций марки ФС-70. Для оптимизации свойств созданного СВС-материала проведено исследование физико-механических и технологических свойств от состава реакционной смеси. Для каждой СВС-композиции существует определенный интервал концентраций составляющих компонентов, допускающий устойчивое горение смеси с получением продукта, который по своим параметрам может рассматриваться как оптимальный.

Концентрации каждого компонента варьировались в пределах устойчивого горения реакционной смеси и составляли: для окислы стали – 41...43, для оксида алюминия –

37...40, для алюминия – 14...15, ферросилиция – 1...5 % мас. Механическая прочность материала определялась путем испытаний на одноосное сжатие образцов диаметром 50 и высотой 50 мм на испытательной машине Р-1004 при скорости нагружения 2 мм/с. Испытания на ударный изгиб проводили на специальном приборе – маятниковом копре (ГОСТ 9454-78), образец диаметром 20 и длиной 120 мм.

Введение в шихту порошкообразного ферросилиция ФС-70 в количестве 1,5...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. Увеличение механической прочности расширяет сферу применения изделий из пористого проницаемого материала и повышает их устойчивость к динамическим и статическим нагрузкам.

Наряду с составом реакционной смеси на свойства получаемого в сложной СВС-системе продукта (материала) существенным образом влияет гранулометрический состав порошков исходных компонентов, определяющий параметры тепловыделения и кинетику реакций. Наиболее значимым является влияние на свойства продукта дисперсного состава окислы стали, что обусловлено, во-первых, значительной концентрацией этого компонента в исходной смеси (до 65 %), во-вторых, тем, что порошок окислы стали готовится искусственно из пластинчатых отходов горячей обработки стали. Остальные компоненты реакционной смеси поставляются в порошкообразном виде с определенным гранулометрическим составом и не влияют на условия оптимизации.

Исследование порошков окислы, полученных обработкой исходного материала на дробилке КИД-100, показало, что преимущественным типом деструкции материала является межкристаллитное разрушение, при

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СВС-МЕТОДОМ В СИСТЕМЕ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА – ОКСИД АЛЮМИНИЯ – АЛЮМИНИЙ – ФЕРРОСИЛИЦИЙ

этом частицы полученного порошка различных фракций имеют сходную морфологию, повторяющую морфологию кристаллитов феррита исходного материала. Характерно четкое выделение в составе порошкового продукта четырех фракций, соответствующих единичным кристаллитам и поликристаллическим фрагментам определенных размеров [2].

Гистограммы распределения частиц порошка в общем ансамбле частиц и внутри фракций приведены на рис. 1.

На основе четырех выделенных фракций порошка окалина стали были подготовлены реакционные смеси постоянного концентрационного состава, из которых впоследствии приготавливались образцы пористого материала.

Используемыми свойствами материала в данном эксперименте являлись эффективное сечение пор и механическая прочность при сжатии.

Гистограммы распределения эффективного сечения пор в образцах на основе порошка окалина каждой фракции приведены на рис. 2.

На основании обработки экспериментальных данных, методами регрессионного анализа была получена зависимость:

$$D_{эф} = 0,9 - 9,5d,$$

где $D_{эф}$ – эффективное сечение пор; d – размер частиц порошка, усредненный по фракциям. Указанная зависимость выполняется при стандартной ошибке не более 0,075 и коэффициента корреляции 0,7.

Относительно невысокие значения доверительной вероятности объясняются спецификой эксперимента (прежде всего, малым объемом выборки размеров частиц порошка, что объективно обусловлено конечным числом фракций).

Таким образом, получена достоверная регрессионная зависимость среднего размера пор материала от дисперсности основного реакционного компонента – порошка окалина легированной стали. На основе полученных данных возможен синтез материала с заданными параметрами порового пространства путем введения в реакционную смесь специально выделенной фракции порошка.

Вопрос о механизме реализации выявленной зависимости требует специальных исследований, однако с учетом результатов исследования структуры и формирования продукта в изучаемой системе можно предложить следующую гипотезу. Увеличение

размера частиц порошка окалина приводит, согласно теории горения конденсированных систем, к снижению интенсивности тепловыделения в реакционной ячейке, снижению температуры реакционной зоны. Соответственно снижается интенсивность термически активируемых процессов растекания компонентов, повышается вязкость раствора-расплава реакционной зоны, что приводит к торможению перераспределения фаз в зоне реакции, которое, в соответствии с существующими представлениями, является одним из основных ответственных за порообразование процессов.

Результаты исследований по получению пористых проницаемых материалов в режиме СВС с применением в качестве исходного компонента отходов машиностроительных производств явились основой для разработки промышленных технологий производства СВС-фильтров различного назначения, в частности, разработка противодымных фильтров-нейтрализаторов отработавших газов ДВС.

СВС-технологии открывают большие возможности для создания конструкций универсальных противодымных фильтров для дизельных двигателей [3].

При изготовлении противодымных фильтров методами СВС-технологий должен учитываться состав фильтрующих газов, их температура, составляющая от 120 до 650 °С, наличие свободного кислорода в агрессивных компонентах типа оксидов азота и серы.

При использовании СВС-технологии появилась возможность получения материалов с заданными свойствами, одновременно выполняющих функции сажевых фильтров и катализаторов для нейтрализации отработавших газов дизелей.

Привлекательность СВС-технологии заключается в том, что в процессе изготовления шихты для противодымных фильтров в ее состав можно вводить катализаторы окислительного и восстановительного типов, и при этом противодымные фильтры становятся обладателями новых свойств, появляется универсальность их, связанная со способностями окисления токсичных компонентов и перевода их в твердофазную компактную форму.

Пористые металлокерамические фильтры имеют свойства гасить колебания в выпускных системах двигателей, снижать шумность выпуска до уровней штатного глушителя, т.е. пористые металлические фильтры

могут совмещать функции глушителей и нейтрализаторов отработавших газов дизельных двигателей.

Разработанную нами технологию получения металлокерамических пористых СВС-фильтров отличает малая энергоемкость, отсутствие сложной и дорогостоящей технологической оснастки, дешевизна и не дефицитность применяемых материалов. Созданные материалы имеют малый удельный вес (около 4,0 г/см²), прочность на сжатие не менее 30 МПа, пористость 50...60 % при широком диапазоне размеров пор – от 10 до 300 мкм.

Использование пористой металлокерамики в качестве катализаторов и нейтрализаторов отработавших газов двигателей внутреннего сгорания велось в двух направлениях:

- введение в состав пористых элементов каталитически активных порошков металлов, таких как Cu, Cr, Ti, Ni, Si и других;
- нанесение катализаторов на поры носителя электролитическим методом и методом осаждения из растворов последующим термическим разложением с целью формирования мелкодисперсных каталитически активных частиц металла.

В процессе создания каталитических блоков методом СВС-технологии появляются возможности развития поверхностей контакта отработавших газов с катализаторами как за счет развития пористости стенок, так и за счет конфигурации пористых элементов. СВС-технология позволяет получать сложные геометрические формы с ребрами жесткости и развивать достаточные удельные поверхности в существующих объемах глушителей для двигателей автомобилей КАМАЗ, МАЗ, ЗИЛ-130, Икарус и других (рис. 3).

Несомненным преимуществом перед другими носителями фильтры из СВС-материалов является то, что при эксплуатации двигателей удается снизить дымность отработавших газов не менее, чем на 90 %, а высокая температурная стойкость позволяет производить регенерацию их путем прожига.

Эксперименты по оценке эффективности каталитического нейтрализатора с СВС-фильтрами на автобусе с дизелем Д-461 показали, что снижение выбросов окислов азота в начале испытаний составляло 61...62 %, через 240 ч работы до 66 %. По окиси углерода эффективность очистки в начале испы-

таний – 57...58 %, через 240 часов – 47...48 %, через 320 час. – 45...46 %.

Как видно из таблицы, применение предлагаемого каталитического нейтрализатора позволяет вплотную подойти к удовлетворению состава отработавших газов нормам ЕВРО-4.

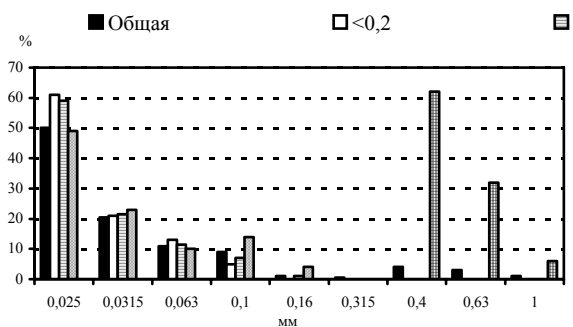


Рис. 1. Общая и фракционная диаграммы распределения частиц порошка окалины стали по размерам

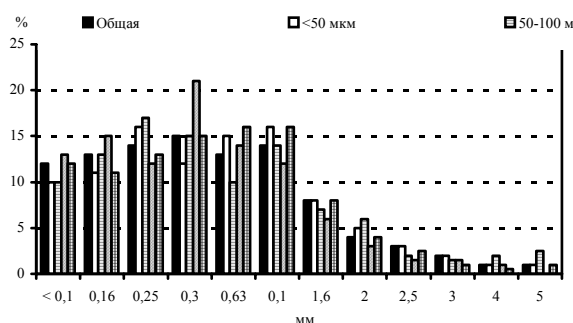


Рис. 2. Гистограмма распределения эффективного сечения пор в образцах материала на основе различных фракций порошка окалины стали

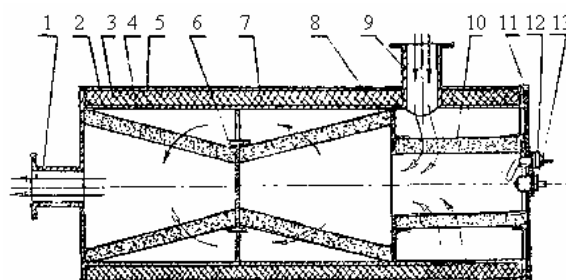


Рис. 3. Трехступенчатый каталитический нейтрализатор для дизеля мощностью 130...150 кВт городского автобуса Икарус-860: 1) выпускной патрубок; 2) кожух; 3) термоизоляция; 4) корпус реактора; 5) восстановительный элемент; 6) перегородка; 7) окислительный элемент; 8) перегородка; 9) впускной патрубок; 10) сажевый пористый элемент; 11) крышка; 12) свеча накаливания; 13) газовый клапан

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СВС-МЕТОДОМ В СИСТЕМЕ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА – ОКСИД АЛЮМИНИЯ – АЛЮМИНИЙ – ФЕРРОСИЛИЦИЙ

Таблица
Результаты оценки эффективности каталитической нейтрализации отработавших газов дизеля 5Д5-192 в многоступенчатом нейтрализаторе

Вредные вещества	Допустимые нормы концентрации вредных веществ в отработавших газах, г/			Действительные Удельные выбросы, г/м ³		Превышение норм стандарта ЕВРО -3
	По стандарту ЕВРО -3	По ОСТ 37.001 .234-81	Нормы выбросов для России 2000 г.	Без нейтрализатора	С нейтрализатором	
Оксид углерода (СО)	6,00	18,36	5,00	11,13	5,93	0,93
Оксид азота (NO _x)	2,00	9,50	4,90	11,90	2,62	1,31
Углеводороды (С _x Н _y)	0,60	3,40	1,20	0,33	0,12	0,20
Твердые частицы	0,10	0,35	0,10	0,35	0,13	1,30

ЛИТЕРАТУРА

1. Евстигнеев В.В., Лебедева О.А., Тубалов Н.П., Яковлев В.И. Получение пористых изделий методом термосинтеза из промышленных отходов для решения экологических проблем // В сб.: Проблемы и перспективы развития литейного производства. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1999. – ВПП1. – С. 190–191.
2. Красов В.Н., Евстигнеев В.В., Тубалов Н.П., Лебедева О.А., Филиппов Г.Ю. Изучение некоторых свойств материалов СВС-фильтров // В сб.: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: материалы и технологии. – Новосибирск: Наука, 2001. – С. 40–43.
3. Евстигнеев В.В., Лебедева О.А., Тубалов Н.П., Применение СВС-технологий для создания пористых каталитических нейтрализаторов // Совершенствование быстроходных дизелей: Труды Междунар. научно-техн. конф. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1999. – С. 136.