

М. С. Канапинов, к. т. н. А. В. Маецкий (✉), д. т. н. А. А. Ситников,
д. т. н. Н. П. Тубалов, к. т. н. В. В. Ковалёв

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет
имени И. И. Ползунова», г. Барнаул, Россия

УДК 666.3-127.091

ПОРИСТЫЕ ПРОНИЦАЕМЫЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С ДОБАВКАМИ ПОМОЛА РУД ПОЛИМЕТАЛЛОВ

Методом СВС получен жаростойкий пористый проницаемый металлокерамический материал (ППММ) на основе шихты, составленной из порошков окислы легированной стали, оксидов металлов и полиметалла (монацита). Полученный СВС-материал можно использовать как каталитический для очистки отработавших газов дизелей. При этом вместо дорогостоящих редкоземельных элементов (РЗЭ) церия и тория можно использовать помол полиметаллов, в которые входят эти РЗЭ. Рассмотрено влияние содержания в шихте до 18 мас. % монацита на физико-механические и эксплуатационные свойства полученных материалов.

Ключевые слова: пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), СВС-материалы, монацит, СВС-фильтры, степень очистки отработавших газов.

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития машиностроения с повышением интенсивности эксплуатационных режимов машин и оборудования предполагает расширение производства огнеупорных композиционных материалов и изделий. К таким материалам можно отнести пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ), которые могут быть изготовлены с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1–7]. Исследователи СВС [1–3] подчеркивают уникальность условий процесса, и прежде всего высокие градиенты температур во фронте волны горения (10^2 – 10^5 К·с⁻¹) и малые характерные времена (10^{-2} – 10^{-1} с) развития процессов. При этом наряду с химической кинетикой составной частью макрокинетики являются процессы массо- и теплопереноса.

Типичная порошковая СВС-система в исходном состоянии представляет собой пористую гетерогенную среду с масштабом гетерогенности 1–100 мкм. Из этого следует, что при описании, например, процессов теплопередачи в волне СВС необходимо учитывать особенности теплопереноса в пористых средах. Прежде всего, такие среды отличаются многообразием механизмов теплопередачи, включая кондуктивные (твердо- и газозафазные), конвективные

и лучистые (радиационные). Известно, что в порошковых средах пористостью более 30 % (что типично для большинства исходных СВС-систем) массоперенос осуществляется (благодаря высокому тепловому сопротивлению контактов между частицами) не за счет кондукции через конденсированную фазу, а через газ в порах (кондукция или конвекция), а роль лучистой составляющей в общем теплопереносе увеличивается с ростом размера и количества пор.

Отработавшие газы двигателей внутреннего сгорания, повсеместно используемых как энергетические установки автомобилей, тракторов, судов речного и морского транспорта и энергооборудования, содержат до 1200 различных компонентов, включающих токсичные (оксид углерода СО, оксиды азота NO_x, углеводороды C_xH_y, твердые частицы — ТЧ). В настоящее время для очистки отработавших газов тепловых двигателей в изделиях (сажевых фильтрах и каталитических нейтрализаторах) используются четыре ведущих типа материалов, полученных на основе металлов, неорганических соединений, органических соединений и композитов. Материал для очистки газов обладает комплексом важных физических, физико-механических и функциональных свойств [8–11].

Привлекательность использования СВС для получения ППММ заключается прежде всего в том, что вместо получения и очистки редкоземельных элементов (РЗЭ) — церия, тория и др. — по сложным технологиям используют помолы руд полиметаллов, содержащих эти



А. В. Маецкий
E-mail: maetscky@yandex.ru

РЗЭ. Важнейшим для получения качественных ППММ методом СВС является подбор исходных компонентов шихты. В настоящей работе основу шихты для получения пористых материалов составляют промышленные отходы машиностроительных предприятий, представляющие собой оксиды металлов (окалина легированной стали), металлические порошки и руду полиметаллов — монацит, содержащий церий и торий [11].

Цель настоящей работы — разработка и изготовление методом СВС ППММ с добавками в шихту руды монацита взамен дорогостоящих РЗЭ. Такая замена позволит обеспечить каталитическими свойствами ППММ в качестве фильтров тонкой очистки отработавших газов на транспорте [11, 12].

ПОДГОТОВКА ПОРОШКОВ И ШИХТЫ

Подготовка исходных материалов заключалась в дроблении окалина легированной стали в конусной дробилке и выделении фракций 50–125 мкм на ситах. Исследование порошков окалина показало, что преимущественным типом деструкции материала является межкристаллитное разрушение. При этом частицы полученного порошка разных фракций имеют сходную морфологию, повторяющую морфологию кристаллитов феррита исходного материала. Характерно четкое выделение в составе порошкового продукта фракций, соответствующих единичным кристаллитам и поликристаллическим фрагментам определенных размеров. Перед приготовлением шихты для синтеза все порошки исходных компонентов и окалина легированной стали сушили в вакуумном шкафу при 345–355 К в течение 3–4 ч. Из подобранных фракций порошков были получены смеси постоянного состава, из которых впоследствии изготавливали образцы ППММ.

На основании экспериментальных гистогрмм распределения эффективного сечения пор в образцах на основе порошков каждой фракции [13] методами регрессионного анализа было получено значение эффективного сечения пор СВС-материала:

$$D_{эф} = d(0,9-0,95), \quad (1)$$

где $D_{эф}$ — эффективное сечение пор, мм; d — поперечный размер частиц по фракциям, мм.

Зависимость (1) выполняется при стандартной ошибке не более 0,075 и коэффициенте корреляции 0,7.

ПОЛУЧЕНИЕ ППММ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВС-ПРОЦЕССА

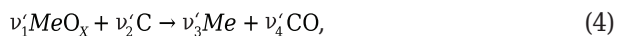
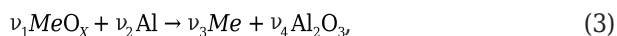
Большое значение для получения пористых изделий имеет подбор шихтовых материалов. Широкий круг смесей оксидов металлов с восстановителем и неметаллом способен гореть. Продуктами их горения являются карбиды, бориды, силициды, нитриды, простые и композиционные оксиды,

твердые сплавы, керметы. Для смесей, тепловой эффект которых более 4,5 кДж/г, температура горения превышает температуру плавления продуктов горения, и поэтому после кристаллизации они получают в литом виде. Химическую схему получения пористых тугоплавких соединений и твердых сплавов можно представить в виде

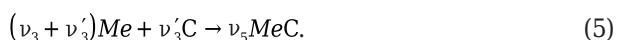
$$\sum_{i=1}^{N_1} \nu_i A_i + \sum_{i=N_1+1}^{N_2} \nu_i B_i + \sum_{i=N_2+1}^{N_3} \nu_i C_i \rightarrow \sum_{j=1}^{M_1} \nu_j D_j + \sum_{j=M_1+1}^{M_2} \nu_j E_j, \quad (2)$$

где A_i — исходные оксиды (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CrO_2 , NiO , Fe_3O_4 , FeO и др.); B_i — металлы-восстановители (Al , Ni , Cr и т. д.); C_i — неметаллы (C , Si , SiO_2 и др.); D_i — конечные продукты горения (Cr_3C_2 , Cr_5Al_8 , NiAl , ThO_2 , Ce и т. д.); E_i — оксиды металлов-восстановителей (Al_2O_3 , Cr_2O_3 и т. д.); ν_i и ν_j — стехиометрические коэффициенты исходных компонентов и конечных продуктов соответственно.

По этой схеме кроме карбидов и оксидов металлов-восстановителей получают твердые сплавы, керметы, композиционные оксиды и т. д. В общем случае можно выделить четыре основные стадии: горение, фазоразделение, остывание и кристаллизация жидких продуктов, фазовые переходы. На первой стадии протекают две конкурирующие реакции



на второй — карбидизация восстановленного металла



В большинстве случаев реакция (3) высокоэкзотермическая ($Q_2 \sim 4 \cdot 10^6$ Дж/кг), реакция (4) — эндотермическая ($Q < 0$), т. е. лишь реакция (3) является ведущей при температуре горения 1500–2200 К.

Имея ряд общих черт с технологическими процессами традиционной порошковой металлургии, СВС характеризуется такой уникальной особенностью, как существование высокотемпературной твердожидкой среды при протекании синтеза и допускает различные типы внешних воздействий, с помощью которых возможно регулирование структуры и свойств целевых продуктов. В нашем случае в основе СВС лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, соединений, протекающая в режиме направленного горения. Процесс СВС осуществляется в тонком слое смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов к «ненагретым» исходным. При этом получается металлокерамический материал с поровой структурой [14, 15], которая формируется за счет перераспределения расплава в реакционной зоне и десорбции газов [16, 17].

БАЗОВЫЙ МАТЕРИАЛ

Исходя из обеспечения физико-механических и функциональных показателей (модулей упругости, механических напряжений на изгиб и сжатие), разработан базовый состав шихты, мас. %: окалина легированной стали 18Х2Н4МА 30–60, Al_2O_3 (корунд) 30–45, алюминий АСД-1 8–15. Окалину использовали в виде порошка фракции 60–125 мкм, электрокорунд и алюминий — фракции 50–60 мкм. При этом форма зерна была округлая (угловатая форма зерна имеет недостаточную реакционную способность, что ухудшает качество конечного продукта). Количественное соотношение компонентов исходных материалов взято из расчета термосинтеза при 950–1050 °С без плавления составляющих шихты.

Взаимодействие алюминия с окалиной протекает по реакции (2). Фазовый состав окалины, определенный рентгенофазовым количественным анализом, включает 58–59 % оксидов железа (II), 40–48 % железа (феррит) и 1,5–2,0 % оксидов легирующих элементов. В исходных пластинах окалины исходные составляющие расплавляются на поверхности и в приповерхностном слое глубиной до 25 мкм (измерено на специально изготовленном поперечном шлифе пластины окалины, более глубокие слои образованы ферритом). Процесс горячей обработки стали, сопровождающийся окалинообразованием, достаточно кратковременен, и феррит не претерпевает внутреннего окисления. Характерной особенностью СВС-процесса с базовым составом шихты $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + Al$ является образование керамического каркаса из кристаллического Al_2O_3 [8–10]. Одновременно происходит восстановление железа с последующей коалесценцией жидкой фазы железа вокруг твердого каркаса из $Fe-Fe_3O_4-Al_2O_3$. Эти макромформирования в результате интенсивного отвода тепла и газораспределения меняют свою форму и увеличивают размер пор.

При СВС перераспределение атомов кристаллической структуры происходит в масштабах порядка межатомных расстояний, т. е. возникают так называемые фазовые переходы упорядочения. Кристаллическая решетка неупорядоченной фазы распадается на несколько подрешеток, в каждой из которых концентрация отличается от средней по сплаву. В реальных сплавах $Fe-Al$ переход в эту фазу при понижении температуры происходит в два этапа. Сначала при более высокой температуре происходит фазовый переход доупорядочения ($FeAl \rightarrow Fe_3Al$). Согласно диаграмме состояния системы $Fe-Al$ алюминий с железом образует твердые растворы, интерметаллические соединения и эвтектику. В системе существуют твердые фазы Fe_3Al (β_1), $FeAl$ (β разупорядоченная,

β_2 упорядоченная), Fe_2Al_3 (ϵ), $FeAl_2$ (ξ), $FeAl_3$ (θ), Fe_3Al_5 (η). Преимуществом сплавов на основе Fe_3Al является высокая стойкость против окисления и сульфидной коррозии, недостатком — низкотемпературная хрупкость, обусловленная насыщением сплава водородом, образующимся при взаимодействии алюминия с парами воды из воздуха и воды, входящей в состав кристаллов корунда. Полученный пористый материал, предлагаемый как фильтрующий элемент, имел предел прочности при сжатии 2–7 МПа, общую пористость около 50 %, а сообщающиеся между собой поры округлой и продолговатой формы имели размеры 20–200 мкм, но могли достигать и 400 мкм.

Следует отметить, что составы шихты ППММ, явившиеся базовыми, различаются соотношением массовых долей алюминия и оксида железа. Получена зависимость модуля упругости ППММ от соотношения в шихте $Fe_2O_3 : Al$ (рис. 1). Экспериментальные данные позволили определить физико-механические параметры и частоты собственных колебаний образцов ППММ в зависимости от соотношения в шихте $Fe_2O_3 : Al$.

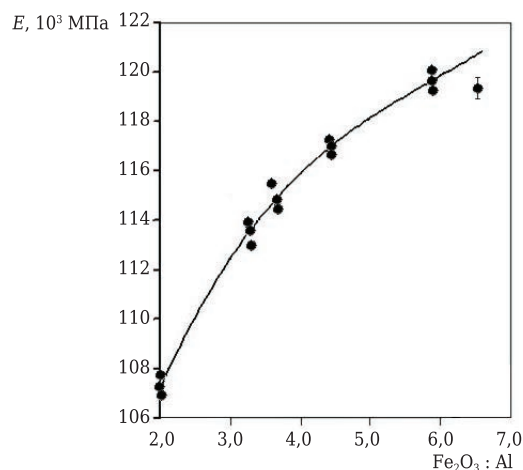


Рис. 1. Зависимость модуля упругости E ППММ от соотношения в шихте $Fe_2O_3 : Al$

ППММ с использованием помола руд полиметаллов

Предпосылки использования монацита для получения каталитических материалов методом СВС:

- монацит достаточно распространен и является побочным материалом в вулканических и метаморфических породах, золотоносных жилах. Является фосфатом цериевой группы лантаноидов и обычно содержит очень малые количества Ce , Th и др.;

- использование в составе шихты Cr , Cr_2O_3 , CrO_2 , Ni , Ce и Th предполагает получение в процессе СВС сплавов, являющихся катализаторами окисления продуктов неполного сгорания топлива.

Более того, при изготовлении фильтров очистки отработавших газов двигателей необходимо учитывать как состав фильтрующих газов, так и их температуру (120–750 °С), наличие свободного кислорода и агрессивных компонентов типа оксидов азота, углерода и серы. А поскольку в монацит входит ThO_2 (являющийся огнеупорным материалом), то это дополнительно обеспечивает требуемые эксплуатационные свойства фильтра отработавших газов дизелей.

Данные о составе шихты с добавкой монацита, а также физико-механические и функциональные свойства СВС-материалов приведены в табл. 1. Микроструктура материалов с добавкой монацита показана на рис. 2, рентгенограмма СВС-материала (М-4) с содержанием 17 % монацита — на рис. 3. Для сравнения ниже указаны состав шихты, содержащий чистый церий и торий, а также свойства полученного материала:

Таблица 1. Состав шихты с добавкой монацита, физико-механические и функциональные свойства пористых проницаемых СВС-материалов

Характеристика	Вариант СВС-материала			
	М-1	М-2	М-3	М-4
<i>Состав, мас. %:</i>				
окалина легированной стали (18ХНВА, 18ХНМА, 40ХНМА и др.) и электрокорунд в равных количествах	49,5	49,5	49,5	49,5
оксид хрома	12,0	11,5	11,0	10,5
хром ПХ-1 по ТУ 882–76	6,0	5,6	5,4	5,2
никель ПНК-ОТ-1 по ГОСТ 9722–79	6,1	6,0	5,7	5,4
алюминий АСД-1 по ТУ 485–22–87	12,4	12,4	12,4	12,4
монацит	14	15	16	17
<i>Физико-механические характеристики</i>				
Средний приведенный диаметр пор, мкм	123	130	142	168
Извилистость пор при $\delta_{ст} = 10$ мм	1,15	1,21	1,27	1,32
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	86	94	107	126
Пористость	0,45	0,50	0,54	0,55
Проницаемость по воздуху, 10^{-12} м^2	1,32	1,42	1,71	2,13
<i>Предел прочности, МПа:</i>				
при сжатии	10,5	8,3	6,4	4,3
при изгибе	8,0	6,5	5,0	3,5
Ударная вязкость, Дж/м ²	0,282	0,275	0,260	0,235
Коррозионная стойкость, %	13,5	14,8	15,2	16,4
<i>Функциональные свойства</i>				
<i>Снижение концентрации, %:</i>				
СО	62	68	64	80
NO_x	42	49	55	68
C_xH_y	62	68	73	84
ТЧ	90	91,5	94,8	99

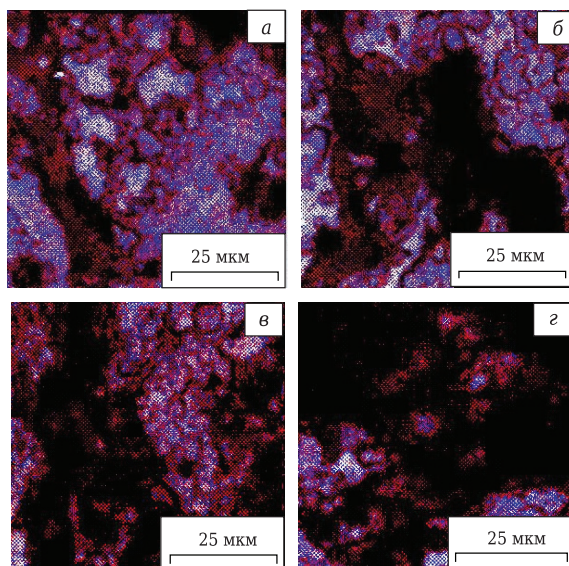


Рис. 2. Микроструктура СВС-материалов с добавкой монацита: а — состав М-1; б — состав М-2; в — состав М-3; г — состав М-4 (см. табл. 1)

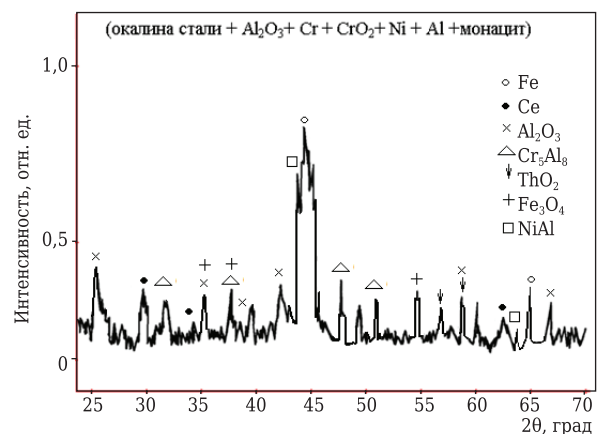


Рис. 3. Рентгенограмма СВС-материала, содержащего монацит (состав М-4, см. табл. 1)

Состав, мас. %:

окалина легированной стали (18ХНВА, 18ХНМА, 40ХНМА и др.) и электрокорунд в равных количествах	49,5
оксид хрома	18
хром ПХ-1	6,9
никель ПНК-ОТ-1	12,4
алюминий АСД-1	12,9
церий	0,2
торий	0,1

Физические характеристики

Средний приведенный диаметр пор, мкм	155
Извилистость пор при $\delta_{\text{ст}} = 10$ мм	1,18
Удельная поверхность, м ² /г	108
Пористость	0,42
Проницаемость по воздуху, 10^{-12} м ²	2,31

Физико-механические свойства

Предел прочности, МПа:	
при сжатии	9,6
при изгибе	3,2
Ударная вязкость, Дж/м ²	0,275
Коррозионная стойкость, %	13

Функциональные свойства

Снижение концентрации, %:	
СО	84
NO _x	50
C _x H _y	58
ТЧ	91

Значения двойного угла дифракции 2θ и межплоскостные расстояния d ($d_{\text{эт}}$ — эталонное значение, $d_{\text{экс}}$ — экспериментальное) при использованном дифракционном максимуме для Fe, как равному 1, приведены в табл. 2.

Обнаруженные возможности управления пористостью материала и диаметром пор дают предпосылки регулирования этими параметрами при создании новых материалов путем дозирования монацита в составе шихты для получения материалов с использованием СВС. Возможны и комплексные воздействия за счет изменения как состава, так и технологических режимов процесса. С ростом содержания монацита $C_{\text{МНЦ}}$ в шихте материалов возрастает извилистость пор $\xi_{\text{и}}$, что важно при управлении свойствами материала на ранней стадии при определении состава шихты. По результатам

экспериментальных исследований получено изменение извилистости пор в зависимости от содержания монацита в шихте. Эта зависимость описана нами линейным выражением

$$\xi_{\text{и}} = 0,0529 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 0,4159. \quad (6)$$

Рост извилистости пор при увеличении дозировки монацита в шихте объясняется повышением доли инертных материалов, как участвующих в высокотемпературном синтезе, так и выгорающих в его процессе. При этом извилистость пор начинает проявляться как за счет образования «троттовых» пустот, так и за счет увеличения внутренней шероховатости пор. Однако во всех случаях остается практически неизменной слоистая структура каркаса материала с расположением извилистых пор практически перпендикулярно фронту прохождения волны СВС. Развитие диаметра пор и их извилистости при увеличении содержания монацита в шихте приводит к росту удельной поверхности материала. Следует отметить, что в создании удельной поверхности участвуют и микропоры в материале. Монацит участвует в металловосстановительных процессах с окалиной стали. Экспериментальное исследование показало, что зависимость удельной поверхности пористых проницаемых СВС-каталитических материалов от содержания монацита в шихте имеет нелинейный характер (рис. 4). Появление раковин и свищей в пористом материале при концентрации монацита более 16,5 % способствует усилению диффузионных процессов при очистке газов.

В результате математической обработки экспериментальных материалов получено выражение, описывающее зависимость удельной поверхности $F_{\text{уд}}$ от $C_{\text{МНЦ}}$ в шихте для получения пористого СВС-каталитического материала:

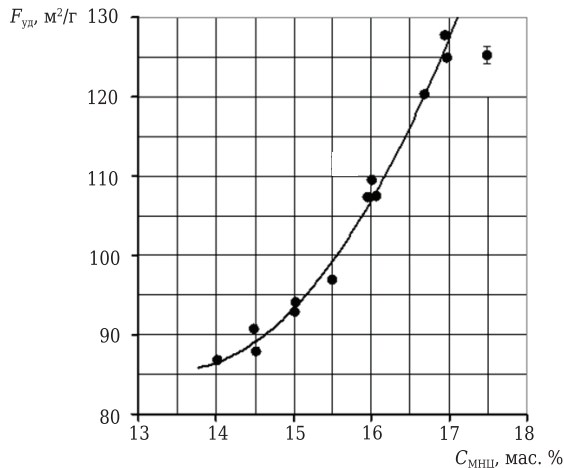
$$F_{\text{уд}} = 3,3759 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 91,018 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 699,03. \quad (7)$$

На рис. 5 показана зависимость проницаемости $K_{\text{пр}}$ пористого материала по воздуху от со-

Таблица 2. Значения 2θ и d для разных фаз СВС-продукта

2θ , град	$d_{\text{эт}}$, Å	$d_{\text{экс}}$, Å	2θ , град	$d_{\text{эт}}$, Å	$d_{\text{экс}}$, Å
	Fe (6-696)*			ThO ₂ (2-1278)	
44,673	2,0268	2,03	54,231	1,69	1,70
65,021	1,4332	1,43	57,231	1,61	1,60
	F ₃ O ₄ (1-111)			Cr ₅ Al ₈ (29-15)	
35,451	2,53	2,50	33,862	2,645	2,66
37,120	2,42	2,40	37,104	2,421	2,40
53,546	1,71	1,70	47,318	1,7654	1,7654
	Al ₂ O ₃ (5-712)		51,739	1,9195	1,92
25,584	3,479	3,48		NiAl (44-1188)	
35,136	3,552	2,56	44,377	2,0413	2,04
37,784	2,379	2,38	64,549	1,4437	1,44
43,361	2,085	2,08		Ce (1-887)	
57,518	1,601	1,60	30,088	2,97	2,95
66,546	1,404	1,40	34,911	2,57	2,60
			59,651	1,55	1,57

* Цифры в скобках здесь и далее означают диапазон температур, К, в котором СВС-продукт сохраняет рассматриваемую фазу.


 Рис. 4. Влияние $C_{\text{МНЦ}}$ в шихте на $F_{\text{уд}}$ СВС-материала

держания монацита в исходном составе шихты. Обработка результатов исследования позволила получить выражение, описывающее эту функциональную связь:

$$K_{\text{пр}} = 0,0775 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 2,1292 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 15,928 \cdot 10^{-12}. \quad (8)$$

Увеличение содержания в шихте монацита значительно влияет на механическую прочность СВС-материала (рис. 6). Установлено, что повышение содержания Cr_2O_3 в шихте от 14 до 17 % приводит к снижению предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ от 10,5 до 4,5 МПа, или в 2,33 раза. При этом предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ уменьшается от 8,0 до 3,5 МПа, или в 2,28 раза. Это объясняется тем, что между частицами тугоплавких металлов и растворенными металлами в расплавах легкоплавких металлов образуется фаза с содержанием оксидов. На основании результатов обработки экспериментальных данных были получены выражения, описывающие зависимости $\sigma_{\text{сж}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ от содержания монацита в шихте СВС-системы:

$$\sigma_{\text{сж}} = -2,0238 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 38,636, \quad (9)$$

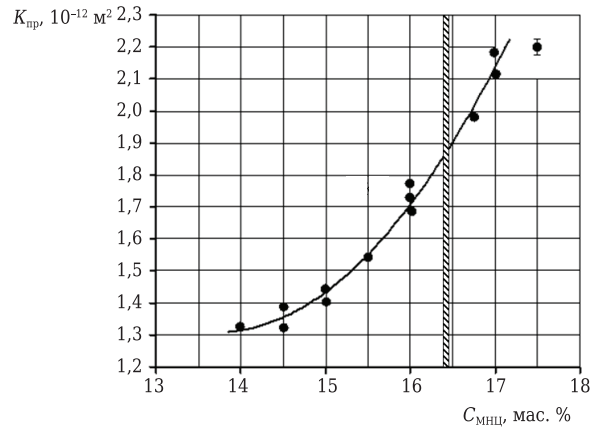
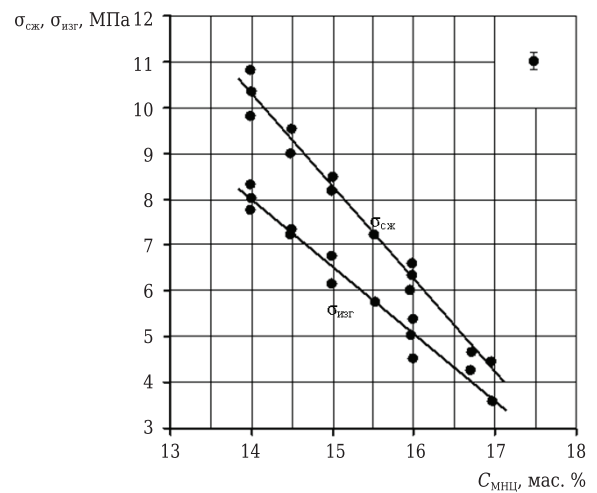
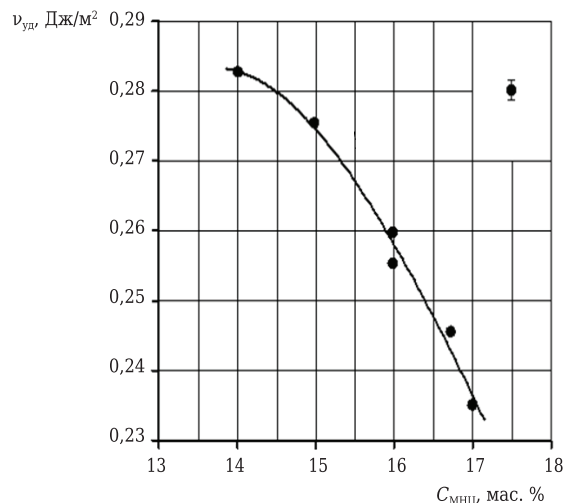
$$\sigma_{\text{изг}} = -1,4708 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 28,578. \quad (10)$$

Наблюдаемое снижение $\sigma_{\text{сж}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ при увеличении $C_{\text{МНЦ}}$ в шихте СВС-системы отражается на изменении ударной вязкости $\nu_{\text{уд}}$ материала. При увеличении $C_{\text{МНЦ}}$ от 14 до 17 % $\nu_{\text{уд}}$ снижается от 0,282 до 0,235 Дж/м², или в 1,2 раза (рис. 7). Получено выражение, связывающее $\nu_{\text{уд}}$ с $C_{\text{МНЦ}}$:

$$\nu_{\text{уд}} = -0,0033 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 + 0,085 \cdot C_{\text{МНЦ}} - 0,272. \quad (11)$$

Анализ экспериментальных данных показывает, что с ростом диаметра пор, их извилистости, развития удельной поверхности материала его механическая прочность снижается.

На рис. 8 показаны зависимости качества очистки δ газов от содержания в шихте мона-


 Рис. 5. Влияние $C_{\text{МНЦ}}$ на $K_{\text{пр}}$ СВС-материала

 Рис. 6. Зависимость механической прочности СВС-материала от $C_{\text{МНЦ}}$

 Рис. 7. Влияние содержания в шихте монацита на $\nu_{\text{уд}}$ СВС-материала

цита, а также граница, в пределах которой в пористых СВС-материалах нет раковин и свищей. Качество очистки газов от ТЧ при изме-

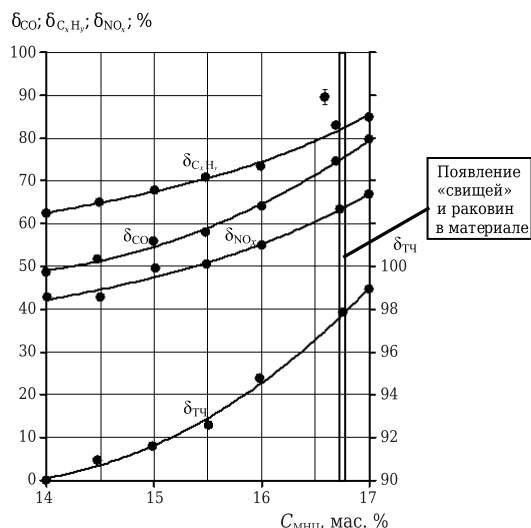


Рис. 8. Влияние $C_{\text{МНЦ}}$ на качество очистки отработавших газов при 850 К в СВС-материале

нении содержания монацита от 14 до 17 % увеличивается от 90 до 99 %. Однако ограничения по качеству каталитического материала позволяют при дозировке монацита 16,5 % иметь качество очистки по ТЧ 97 %, по оксиду углерода 72 %, по углеводородам 80 %, по оксидам азота 60 %. Таким образом, подтверждено, что присутствие монацита в составе СВС-материалов проявляет каталитические свойства в реакциях окисления продуктов неполного сгорания: твердых частиц (сажи), оксида углерода и углеводородов, а также в реакциях восстановления оксидов азота.

В результате обработки экспериментальных материалов получены аналитические зависимости, связывающие эффективность очистки газов при 850 К с содержанием монацита в шихте:

Библиографический список

1. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок / А. Г. Мержанов. — Черногловка : ИСМАН, 1989. — 91 с.
2. Овчаренко, В. Е. Влияние высокоэнергетических воздействий на микроструктуру синтезированной металлокерамики / В. Е. Овчаренко, О. П. Солоненко, А. Е. Чесноков, В. М. Фомин // Письма в ЖТФ. — 2012. — Т. 39, № 21. — С. 77–94.
3. Овчаренко, В. Е. Высокотемпературный синтез металлокерамического сплава в порошковой смеси механически активированных металлических компонентов / В. Е. Овчаренко, О. В. Лапшин, О. П. Солоненко [и др.] // Материалы IV Всероссийской конф. «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине». — Новосибирск : Нонпарель, 2011. — С. 229–233.
4. Зенин, А. А. Химия и физика горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем / А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. — Черногловка : ИСМАН, 1980. — С. 6–67.

$$\delta_{\text{ТЧ}} = 0,7334 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 19,78 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 223,3, \quad (12)$$

$$\delta_{\text{CO}} = 2,316 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 61,732 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 459,46, \quad (13)$$

$$\delta_{\text{C}_x\text{H}_x} = 1,5 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 39,011 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 314,92, \quad (14)$$

$$\delta_{\text{NO}_x} = 1,5766 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 40,758 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 303,96. \quad (15)$$

Таким образом, показано, что замена церия и тория в составе шихты для каталитических материалов помолом руды монацита в пределах 17 мас. % дает возможность сохранить высокую степень очистки отработавших газов от вредных веществ. Эксперименты по оценке каталитического нейтрализатора с СВС-фильтрами на автомобиле с дизелем показали, что снижение выбросов азота в начале испытаний составляло 61–62 %, через 240 ч работы 62 %, через 320 ч работы до 66 %; по оксиду углерода аналогичные показатели составили соответственно 57–58, 47–48 и 45–46 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены предпосылки использования монацита при изготовлении ППММ методом СВС, обладающих каталитическими свойствами для очистки отработавших газов дизелей.
2. Рассмотрено влияние содержания монацита в шихте на размер пор, пористость и удельную поверхность СВС-материалов.
3. В результате математической обработки экспериментальных материалов получены выражения, описывающие зависимость удельной поверхности, пористости, извилистости диаметра пор от содержания монацита в шихте для получения пористого СВС-каталитического материала.
4. Показано, что монацит в качестве катализатора может успешно заменять дорогостоящие РЗЭ.

5. Левашов, Е. А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровицкая. — М. : БИНОМ, 2000. — 176 с.
6. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Материалы и технологии ; под ред. В. В. Евстигнеева и Е. М. Белова. — М. : Наука, 2001. — 284 с.
7. Коломеец, М. А. Пористые СВС-материалы на основе оксида железа и алюминия с добавками легирующих элементов / М. А. Коломеец, А. В. Маецкий, Т. В. Новоселова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 37–42.
8. Коломеец, М. А. Porous SHS-materials based on iron oxide and aluminum with additions of alloying elements / М. А. Коломеец, А. В. Маецкий, Т. В. Новоселова [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 293–298.
9. Носков, А. С. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики / А. С. Носков, З. П. Пай. — Новосибирск : СО РАН, ГПНТБ, 1996. — С. 156.

9. **Новоселова, Т. В.** Использование руды монацита при получении пористых проницаемых каталитических материалов высокотемпературным синтезом для очистки отработавших газов дизелей / Т. В. Новоселова, Н. Н. Горлова, Г. В. Медведев [и др.] // Изв. Томского политехнического университета. — 2015. — № 3. — С. 150–154.

10. **Новоселова, Т. В.** Очистка отработавших газов дизеля на катализаторах на основе руды монацита / Т. В. Новоселова, Д. С. Печенникова, А. Е. Бакланов // Ползуновский вестник. — 2012. — № 3/1. — С. 158–161.

11. **Бакланов, А. Е.** СВС-материалы для очистки отработавших газов дизелей : монография / А. Е. Бакланов, О. Е. Бакланова, М. С. Канапинов [и др.]. — Усть-Каменогорск : ВКГТУ, 2016. — 132 с.

12. **Бакланов, А. Е.** Получение пористых проницаемых материалов с использованием руд полиметаллов взамен редкоземельных элементов / А. Е. Бакланов, М. С. Канапинов, С. А. Малашина [и др.] // Ползуновский вестник. — 2016. — № 2. — С. 205–212.

13. **Евстигнеев, В. В.** Пористые проницаемые материалы в системе оксиды железа – оксиды кремния – алюминий / В. В. Евстигнеев, А. А. Гейнеман, В. И. Пролубников, Н. П. Тубалов // Перспективные материалы. — 2007. — № 1. — С. 69–72.

14. **Chun, N. L.** Combustion synthesis of aluminum nitride powder using additives / N. L. Chun, L. C. Shyan // J. Mater. Res. — 2001. — Vol. 16. — P. 2200–2208.

15. **Shyan, L. C.** Combustion synthesis of aluminum nitride / L. C. Shyan, H. L. Chun // Key Eng. Mater. — 2012. — Vol. 521. — P. 101–111.

16. **Тубалов, Н. П.** Пористые композиционные керамические материалы, полученные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Al}$ / Н. П. Тубалов, О. А. Лебедева, В. И. Верещагин // Новые огнеупоры. — 2003. — № 9. — С. 40–42.

Tubalov, N. P. Porous composite ceramic materials produced by a self-propagating high-temperature synthesis in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Al}$ system / N. P. Tubalov, O. A. Lebedeva, V. I. Vereshchagin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 5. — P. 343–345.

17. **Верещагин, В. И.** СВС-технология изготовления пористых проницаемых материалов / В. И. Верещагин, В. В. Евстигнеев, Д. В. Колесников [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 12. — С. 40–43.

Vereshchagin, V. I. Self-propagating high-temperature synthesis technology for preparation of porous permeable materials / V. I. Vereshchagin, V. V. Evstigneev, D. V. Kolesnikov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 46, № 6. — P. 416–418. ■

Получено 07.12.17

© М. С. Канапинов, А. В. Маецкий, А. А. Ситников, Н. П. Тубалов, В. В. Ковалёв, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров
“Санкт-Петербургский научно-технический центр”
Ассоциация “СПб НТЦ”

IX Научно-практическая конференция Актуальные проблемы огнеупорного производства

Санкт-Петербург, 8–9 ноября 2018 г.

Тематика конференции:

- ▶ современные разработки в области огнеупоров
- ▶ стандартизация и информационное обеспечение в области огнеупоров
- ▶ метрологическое обеспечение производства и деятельности лабораторий, а также другие вопросы по этой тематике
- ▶ обеспечение повышения квалификации специалистов
- ▶ технологическое и лабораторное оборудование
- ▶ проблемы производства огнеупоров и оценка качества огнеупоров у потребителей и производителей

В конференции примут участие:

- директор Департамента распространения информационной продукции и услуг ФГУП «Стандартинформ» Е. К. Кузина с докладом «Политика распространения стандартов»
- представитель ФСА «Росаккредитация» Е. А. Быкова с докладом «Современные требования при аккредитации лаборатории. Обзор последних нормативных актов»

Сведения об Ассоциации можно получить на сайте www.ogneupor-spb.ru, по телефону (812) 310-42-00 или e-mail: refinfo@mail.ru