

М. С. Канапинов¹, к. т. н. Г. М. Кашкаров¹ (✉), к. т. н. О. А. Лебедева¹,
Т. В. Новоселова², д. т. н. Н. П. Тубалов¹, О. В. Яковлева¹

¹ ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет имени И. И. Ползунова», г. Барнаул, Россия

² Политехнический институт, г. Таганрог, Россия — филиал ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», г. Ростов-на-Дону, Россия

УДК 666.3-127.091

МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПРОНИЦАЕМЫЕ СВС-МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКАЛИНЫ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ И ИЛЬМЕНИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

Изучены возможности получения пористых проницаемых металлокерамических СВС-материалов с каталитическими свойствами. В состав шихты входили порошки окалины легированной стали, концентрат ильменита, оксиды алюминия или хрома, основу материала образовывал костяк из металлокерамики (Al_2O_3) и восстановленного железа, а также добавок оксидов металлов. Полученный материал предназначен для каталитической очистки отработавших газов дизелей, в частности от закиси азота, оксида углерода и сажи.

Ключевые слова: пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ), ильменит (титаносодержащая руда), СВС, очистка отработавших газов.

ВВЕДЕНИЕ

Пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ) с каталитическими свойствами традиционно используют в качестве фильтров отработавших газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС). При этом сфера их применения непрерывно расширяется благодаря уникальному сочетанию высокой механической прочности, термической и химической стойкости, стабильности параметров ППММ [1–5].

В настоящей работе изучены возможности ППММ с помощью энергосберегающего процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6–8] с использованием недефицитного сырья — окалины легированной стали, оксидов алюминия или хрома, концентратов природного сырья (ильменита). При СВС пористых материалов конденсированные продукты реакции практически полностью входят в состав целевого продукта, представляющего собой композицию металлоподобный сплав — оксид алюминия. Для прохождения СВС пред-

почтительно наиболее высокое значение теплового эффекта, которое характерно для реакции алюмотермического восстановления металлов, образования интерметаллидов.

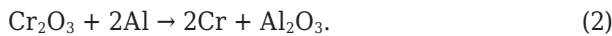
В качестве исходной шихты использовали порошки (их подготовка описана в статье [9]): окалины легированной стали (отходыковки и штамповки), металлов (Cr, Al, Ni), оксидов хрома или алюминия (корунд), концентратов титановой руды — ильменита. Концентрат ильменита ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, или FeTiO_3) содержит, мас. %: Fe ~ 37, Ti ~ 32, в отдельных концентратах встречается 42–45 мас. % TiO_2 . Ценность ильменита в нашем случае как раз и заключается в том, что в его состав входят соединения титана, который может выступать как элемент, упрочняющий металлокерамический каркас, и как катализатор для очистки газов от закиси азота, оксида углерода, сажи (твердых углеродов) и других вредных составляющих. Для инициирования реакции горения в атмосфере (начало СВС-процесса) использовали термитный состав или электрическую дугу.

Получение металлокерамических материалов методом термосинтеза с использованием производственных отходов (окалина стали) и природных руд для создания каталитических фильтров отработавших газов ДВС описано



Г. М. Кашкаров
E-mail gennadykashkarov@yandex.ru

в публикациях [9–14]. Наиболее часто в СВС-процессах в качестве восстановителя используется алюминий, а из неметаллов — углерод. По этой причине кроме оксидов металлов-восстановителей получают твердые сплавы, керметы, композиционные оксиды и т. д. Как показали последующие эксперименты, самоподдерживающееся горение смесей шихты происходит в системах ильменит (оксид титана) – алюминий и оксид хрома – алюминий:



Эти смеси соединений выбраны как базовые. Стехиометрические коэффициенты базовых и добавленных смесей соответствовали выбранной реакционной схеме. Сам минерал ильменит имеет рыхлую структуру и при участии в СВС-процессе с алюминием вызывает повышение температуры реакции, скорости прохождения реакции и более полное сгорание компонентов смеси. И, как следствие, способствует образованию скелетообразных элементов каркаса ППММ.

Вопрос о предельных концентрациях алюминия и ильменита в шихте решается с учетом получения ППММ [15, 16]. С одной стороны, необходимо обеспечение в шихте «скелетообразующих» компонентов (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe), а также легирующих и каталитических добавок (Cr, Ni, Ti), создающих сложные и прочные интерметаллические соединения, с другой — необходим состав для обеспечения горения в СВС-процессе (Al , Fe_2O_3). Превышение количества того или иного компонента приводит из-за неполного сгорания к ухудшению физико-механических характеристик материала, что нежелательно при его эксплуатации в условиях вибрации, ударов и коррозии.

В Алтайском государственном техническом университете и Таганрогском политехническом институте проведены исследования и подтверждена возможность использования минерала титановых руд ильменита для получения ППММ с каталитическими свойствами в условиях СВС. Цель настоящей работы — разработка и изготовление методом СВС ППММ с добавками титаносодержащего (в основном TiO_2) минерала — ильменита. Такая добавка позволит обеспечить оптимальные качества материала для фильтрации отработавших газов дизелей (размер пор, пористость, механическая прочность, каталитические свойства для нейтрализации закиси азота, оксида углерода и твердых углеродов — сажи).

МЕТОДИКА

Микроструктуру, элементный состав и размер пор определяли с применением метал-

лографического универсального микроскопа Axio Observer Z1m ($\times 1000$, Carl Zeiss) и EVOSO (Carl Zeiss) с приставкой EDS X-act (Oxford Instruments), рентгенофазовый анализ ППММ проводили на дифрактометре ДРОН-6. Эффективность очистки отработавших газов ДВС на полученных фильтрах из ППММ оценивали на исследовательском комплексе, включающем дизель 8Ч12/12, газоанализаторы МЕХА-321Е, RS 325L, дымомер ЕFAW65А BOSH. Для сохранения идентичности состава отработавших газов испытания проводили при одинаковых условиях (подача топлива, нагрузочные характеристики, частота вращения коленчатого вала, нормальные атмосферное давление и температура, влажность 50 %).

ППММ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛА ТИТАНОВОЙ РУДЫ ИЛЬМЕНИТА

Шихту для получения ППММ готовили на основе окалины легированной стали, алюминия, ильменита и оксидов алюминия или хрома (табл. 1). Особенностью СВС-процесса взаимодействия является образование металлокерамического каркаса из кристаллического оксида алюминия, железа, хрома и их оксидов [8–10]. Кроме того, в нашем случае (с использованием ильменита) добавляются титан и оксид титана. Формирование пористости, размеров пор, их протяженность (сквозные и тупиковые поры), анизотропия определяются СВС-процессами при 1500–2000 К, а именно: расплавлением окалины стали и восстановлением железа алюминием в жидком состоянии (при интенсивном газовыделении, образовании пор), его легированием металлическими компонентами (Cr, Ni, Ti); соединением в конгломераты железа, оксидов железа, алюминия, титана и других металлов в процессе последующей кристаллизации металлической основы; изменением скорости реакции (с введением в шихту оксидов металлов).

Микроструктура и фазовый состав ППММ на основе шихт 1 и 2 показаны на рис. 1 и 2. На

Таблица 1. Состав шихт для ППММ

Компонент	Содержание компонента, мас. %
<i>Шихта 1</i>	
Окалина легированной стали	46
Оксид хрома	13
Хром	5
Никель	6
Алюминий	15
Ильменит	15
<i>Шихта 2</i>	
Окалина легированной стали	46
Оксид алюминия	18
Алюминий	18
Ильменит	18

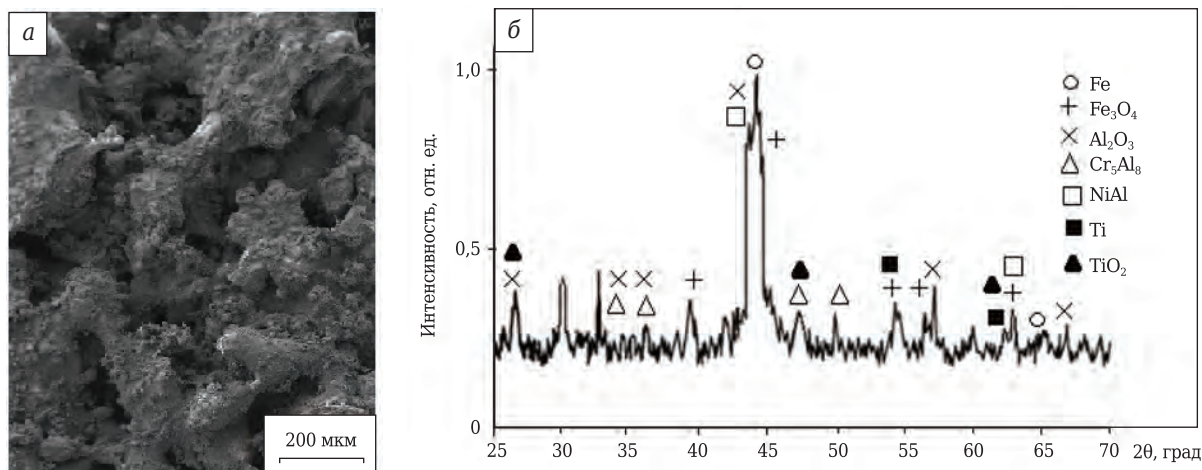


Рис. 1. Микроструктура (а) и дифрактограмма (б) СВС-материала базового состава + Cr_2O_3 + Ni + ильменит (шихта 1, см. табл. 1)

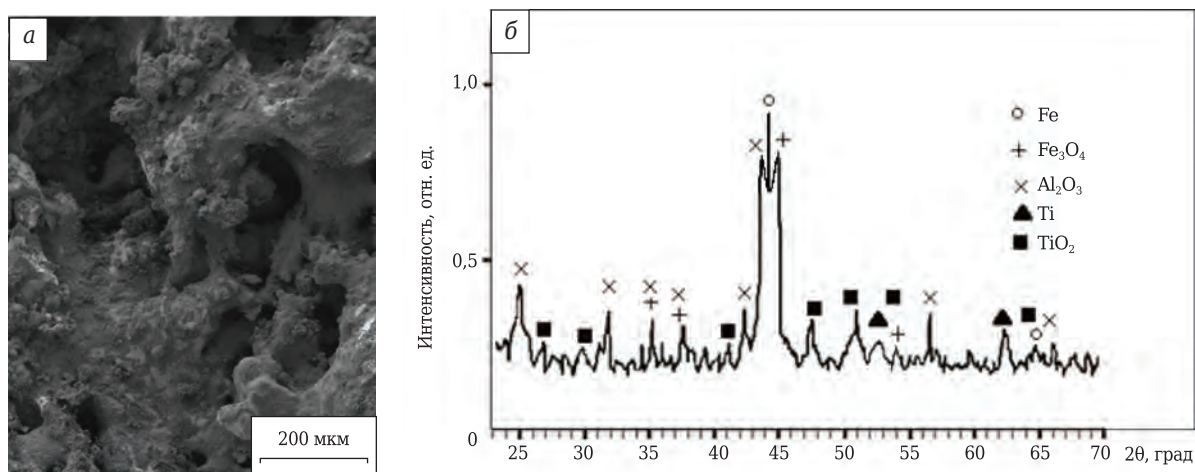


Рис. 2. Микроструктура (а) и дифрактограмма (б) СВС-материала базового состава + Al_2O_3 + ильменит (шихта 2, см. табл. 1)

рис. 1, а наиболее светлые включения идентифицированы как интерметаллическое соединение Cr_5Al_8 , затемненные — NiAl , темные — Fe, черные — поры; на рис. 2, а светлые включения — Fe, затемненные — Ni, темные — Al_2O_3 , черные — поры. Из дифрактограмм (см. рис. 1, б и 2, б) следует, что каркас СВС-материала составляет металлокерамика на основе Al_2O_3 , Fe, Fe_3O_4 , NiO_2 , Ti, Cr_5Al_8 , NiAl . Физико-механические и функциональные свойства изготовленных ППММ с использованием руды титана и на основе состава шихты 1 (см. табл. 1) дают представление об изменении их зависимости от концентрации ильменита в качестве исходного компонента (табл. 2). Из табл. 2 видно, что увеличение содержания ильменита в шихте от 15 до 18 мас. % повышает пористость ППММ в 1,34 раза и уменьшает механическую прочность примерно в 1,5 раза за счет снижения полноты превращения исходных компонентов и проявления рыхлости в готовом материале за счет присутствия TiO_2 . Следует отметить увеличение размера пор на

12–36 %, удельной поверхности на 9–38 %, пористости на 14–34 %, как важные показатели для эффективности ППММ каталитического фильтра отработавших газов, что объясняется введением оксидов металлов (TiO_2 , Cr_2O_3) и, как следствие, изменением реакции термосинтеза. Повышение проницаемости полученного СВС-материала с увеличением концентрации ильменита (соответственно TiO_2) связано с появлением пустот от неполно прореагировавшего TiO_2 в твердой фазе железа. Предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ и изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ полученных материалов снижается с увеличением содержания в них ильменита (см. табл. 2). Снижение $\sigma_{\text{сж}}$ от 10,2 до 4,8 МПа, а $\sigma_{\text{изг}}$ от 8 до 5 МПа свидетельствует об увеличении доли TiO_2 в конечном продукте из-за неполного реагирования ильменита в процессе синтеза. Увеличение количества оксидов на границах металлического компонента каркаса ППММ обеспечивает условия для создания концентраторов напряжений. Получаемая структура материала состоит из перлита и феррита

Таблица 2. Состав шихты, физико-механические и эксплуатационные свойства ППММ

Состав и отдельные характеристики ППММ	Вариант шихты ППММ			
	1	2	3	4
Состав шихты, мас. %:				
окалина легированной стали 18Х2Н4МА	46	46	46	46
оксид хрома	13	12	11	10
хром	5	5	5	5
никель	6	6	6	6
алюминий	15	15	15	15
ильменит FeO·TiO ₂	15	16	17	18
Характеристики ППММ:				
средний диаметр пор, мкм	125	140	156	170
извилистость пор при $h_{CT} = 10$ мм	1,20	1,27	1,30	1,35
удельная поверхность, м ² /г	86	94	108	119
пористость, %	50	57	63	67
проницаемость по воздуху, 10 ⁻¹² м ²	1,40	1,50	1,65	2,15
предел прочности, МПа:				
при сжатии	10,7	9,2	7,3	6,5
при изгибе	8,0	7,1	6,0	5,0
ударная вязкость, Дж/м ²	0,285	0,281	0,272	0,250
Степень очистки отработавших газов (снижение концентрации), %:				
СО	40	45	50	65
NO _x	37	40	45	57
C _x N _y	48	57	64	72
твердые частицы	82	90	94	96

с небольшим содержанием цементита. С другой стороны, уменьшение $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ связано с увеличением пор и пористости. При повышении концентрации ильменита (TiO₂) более 17 мас. % заметно снижается ударная вязкость материала. Это объясняется также тем, что при СВС снижается полнота превращения исходных компонентов (неполного прохождения реакции термосинтеза).

Эффективность ППММ в качестве фильтров отработавших газов дизелей оценивали на экспериментальных установках при 400–723 К и в автохотных условиях по снижению количества оксида углерода, закиси азота, углеводородов и твердых частиц.

Библиографический список

1. **Адамович, Б. А.** Каталитические нейтрализаторы отработавших газов и экологическая безопасность АТС / Б. А. Адамович // Автомобильная промышленность. — 2005. — № 1. — С. 9–11.
2. **Варшавский, И. Л.** Как обезвредить отработавшие газы автомобиля / И. Л. Варшавский, Р. В. Малов. — М.: Транспорт, 1968. — 128 с.
3. **Новиков, Л. А.** Развитие работ ЦНИДИ в области снижения вредных веществ и дымности отработавших газов дизелей / Л. А. Новиков // Двигателестроение. — 2004. — № 3. — С. 4–6.
4. **Новоселов, А. Л.** Совершенствование очистки отработавших газов дизелей на основе СВС-материалов: монография / А. Л. Новоселов, В. И. Пролубников, Н. П. Тубалов: под ред. В. В. Евстигнеева. — Новосибирск: Наука, 2001. — 96 с.
5. **Мельберт, А. А.** Каталитическая очистка отработавших газов поршневых двигателей / А. А. Мельберт, А. Л. Новоселов. — Барнаул: АлтГТУ, 2017. — 264 с.
6. **Мержанов, А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок / А. Г. Мержанов. — Черноголовка: ИСМАН, 1989. — 91 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено следующее:

- повышение концентрации в шихте ильменита от 15 до 18 мас. % увеличивает диаметр пор на 12–36 %, пористость на 14–34 %, удельную поверхность на 9–38 % и уменьшает предел прочности материала при сжатии на 14,0–39,2 % и при изгибе на 11,2–37,5 %;
- введение в шихту до 18 мас. % ильменита приводит к снижению вредных выбросов отработавших газов дополнительно на 5–15 %.

7. **Овчаренко, В. Е.** Влияние высокоэнергетических воздействий на микроструктуру синтезированной металлокерамики / В. Е. Овчаренко, О. П. Солоненко, А. Е. Чесноков, В. М. Фомин // Письма ЖТФ. — 2012. — Т. 39, № 21. — С. 77–94.

8. **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.

9. **Канапинов, М. С.** Пористые проницаемые металлокерамические материалы на основе оксидов железа с добавками руд полиметаллов / М. С. Канапинов, А. В. Маецкий, А. А. Ситников [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 7. — С. 58–65.

Kanapinov, M. S. Porous permeable cermet materials based on iron oxides with additions of ground polymetal ores / M. S. Kanapinov, A. V. Maetskii, A. A. Sitnikov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 4. — P. 378–385.

10. **Колосеев, М. А.** Пористые СВС-материалы на основе оксида железа и алюминия с добавками леги-

рующих элементов / М. А. Коломеец, А. В. Маецкий, Т. В. Новоселова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 37–42.

Kolomeets, M. A. Porous SHS-materials based on iron oxide and aluminum with additions of alloying elements / М. А. Kolomeets, А. V. Maetskii, Т. V. Novoselova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 293–298.

11. **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.

12. **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.

13. **Бакланов, А. Е.** СВС-материалы для очистки отработавших газов дизелей : монография / А. Е. Бакла-

нов, О. Е. Бакланова, М. С. Канапинов [и др.]. — Усть-Каменогорск : ВКГТУ, 2016. — 132 с.

14. **Новоселова, Т. В.** Вибростойкие пористые проницаемые металлокерамические материалы / Т. В. Новоселова, М. А. Коломеец, А. А. Ситников [и др.]. — Невинномысск : ДГТУ, 2017. — 126 с.

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

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

Получено 04.02.19

© М. С. Канапинов, Г. М. Кашкаров,
О. А. Лебедева, Т. В. Новоселова,
Н. П. Тубалов, О. В. Яковлева, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ЕЖЕГОДНЫЙ ЕВРОПЕЙСКИЙ КОНГРЕСС И ВЫСТАВКА ПО ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ EURO PM2019 CONGRESS & EXHIBITION

13–16 октября
2019 г.

г. Маастрихт,
Нидерланды

ТЕМЫ:

- > Функциональные материалы
- > Производство добавок
- > Твердые материалы и алмазный инструмент
- > Горячее изостатическое прессование
- > Литье металла под давлением
- > Новые материалы, процессы и области применения

www.europm2019.com