

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ СВС-МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РУД ПОЛИМЕТАЛЛОВ ВЗАМЕН РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.Е. Бакланов, М.С. Канапинов, С.А. Малашина, Т.В. Новоселова,
А.А. Ситников, Н.П. Тубалов

В работе рассмотрено получение пористого металлокерамического материала (ПММ) на основе оксидов железа, алюминия и руд полиметаллов, используемого для изготовления фильтрующих каталитических материалов жидких и газовых сред (в частности, отработавших газов дизелей). В случае использования полиметаллов отпадает необходимость применения дорогостоящих редкоземельных металлов (РЗМ) в качестве катализаторов при очистке жидкостей и газа от вредных примесей. Показан структурный фазовый состав и дан анализ пористости и физических свойств ПММ в зависимости от состава используемых полиметаллов и их массового состава в шихте. Рассмотрена технология получения ПММ фильтров-катализаторов.

Ключевые слова: металлокерамические материалы, редкоземельные металлы, полиметаллические руды, шихта, диаметр пор, фильтрация, отработавшие газы.

Увеличение мирового парка автомобилей, оборудованных фильтрами-нейтрализаторами отработавших газов, в состав которых в качестве катализаторов входят благородные и редкоземельные металлы (РЗМ), диктует необходимость создания новых пористых металлокерамических материалов (ПММ) с заданными свойствами для очистки отработавших газов дизелей.

Так, например фирмой «Rhodia Electronics and Catalysis SAS» (Франция) в качестве компонента фильтра-нейтрализатора используются композиты из оксидов церия, титана, циркония и редкоземельных металлов, а в качестве катализатора – платина. Другой вариант, используемый этой фирмой, содержит платину, калий, натрий или барий, марганец, оксиды церия и др. на носителе из оксида алюминия с удельной поверхностью более 20 м²/г. Если полагаться на заявление этой фирмы: состав каталитических материалов обеспечивает достаточную степень очистки отработавших газов от вредных веществ. Но такой состав даже в малых количествах делает очистку газов высокочрезвычайно затратной. И таких примеров много.

Фильтры-нейтрализаторы могут быть выполнены из керамики или быть металлическими. Керамические фильтры более дешевы, и поэтому более распространены. Однако керамический нейтрализатор довольно хрупок и боится механических воздействий. Катализатор, нанесенный на металлическую

сотовую подложку – носитель более надежный. Однако подвержен коррозии и имеет относительно небольшую удельную поверхность, взаимодействия газа с катализатором.

Пористый металлокерамический материал, полученный с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) – лишен этих недостатков и включает в себя их достоинства [1, 2].

В качестве альтернативы большой интерес приобретают материалы, полученные на основе СВС-технологий, с использованием отходов машиностроения, металлургии минеральных ископаемых, значительно снижающих стоимость фильтрующих материалов.

Опыт создания каталитических материалов для очистки газов свидетельствует о том, что нерешенной задачей в настоящее время является проблема замещения в материалах металлов платиновой группы и РЗМ [3].

На основе анализа литературы ведущих фирм, производящих материалы для каталитических нейтрализаторов, основными материалами являются церий, торий и др., особенно это касается очистки отработавших газов дизелей от оксидов и углерода.

Степень использования благородных металлов связана с обеспечением функциональных свойств материалов. Задача состоит в снижении доли редкоземельных металлов в шихте без ухудшения функциональных свойств. Большой интерес представляет возможность включения в состав шихты раз-

мола полиметаллов, обладающих каталитическими свойствами, минуя сложный процесс получения чистых элементов.

В качестве исходных порошков для получения СВС-материалов использовались: окалина легированной стали 18Х2Н4МА (порошок), хром ПХ-1 (порошок), оксид хрома (IV) CrO_2 , никель ПНК-1 (порошок), алюминий АСД-1 (порошок), оксид алюминия Al_2O_3 (кристалл). Количественное соотношение окалина легированной стали – электрокорунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) – алюминий берется из расчета термосинтеза при 950–1050 °С без плавления составляющих. Данный состав принят как базовый для дальнейших исследований. На последующих этапах в базовый состав добавляется либо редкоземельные металлы (церий, торий) или минералы (монацит, бастнезит, лопарит). Фракционный состав всех исходных порошковых компонентов находился в пределах (25...100) мкм. Выбранные компоненты смешивались в требуемых соотношениях.

Монацит – минерал фосфатов, источник РЗМ элементов группы тория и церия (Ce, Th, La,...)[PO_4].

Бастнезит – минерал фторкарбона церия (Ce, La, Y) CO_3F .

Лопарит – минерал сложных оксидов натрия, кальция, церия, иридия, родия (Na, Ce, Ca) (Ti, Nb, Ta).

Структура материала, в зависимости от

процентного содержания руд полиметаллов по массе, представлена в таблице 1.

Характерной особенностью продукта при СВС-процессе является образование керамического каркаса Al_2O_3 из кристаллического оксида алюминия, с последующим восстановлением железа. На следующем этапе происходит локализация кристаллизующихся макромолекул жидкого раствора железа вокруг вышеуказанного остова Al_2O_3 . Эти макроформирования (глобулы) при быстром отводе тепла меняют свою форму, происходит увеличение размера пор в следующие присутствия давления газа, образующегося при реакции восстановления.

При оптимальном составе шихты (пористость 45–60 %, доля тупиковых пор составляет 2 % от общей пористости) в основном материале при СВС-синтезе образуются микропоры [4]. Соответственно варьируя процентное содержание исходных компонентов в шихте, можно менять размер пор, извилистость и их удельную поверхность. Введение в шихту оксида хрома повышает температуру реакции, а значит, делает более равномерным структуру расплава. Параллельное протекание реакций между алюминием и оксидом хрома (IV), а также между алюминием и окалиной стали приводит к образованию в структуре продукта сложных оксидов состава $\text{FeO}(\text{Al}_2\text{O}_3)$.

Таблица 1 – Состав шихты и фазовый состав пористых материалов, полученных методов СВС

№	Состав шихты		Фазовый состав продуктов синтеза
	Компоненты	Содержание, %	
1	- окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) + электрокорунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в равных количествах	45-60	- твердый раствор Fe-Cr-Ni; - интерметаллические соединения Cr_5Al_8 , NiAl; - оксиды алюминия, железа; - церий, торий.
	- хром ПХ-1 (порошок)	5-15	
	- оксид хрома (IV) CrO_2	10-20	
	- никель ПНК-1 (порошок)	5-15	
	- алюминий АСД-1 (порошок)	8-15	
	- церий	0,1-0,5	
	- торий	0,1-0,5	
2	- окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) + электрокорунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в равных количествах	45-60	- твердый раствор Fe-Cr-Ni; - интерметаллические соединения Cr_5Al_8 , NiAl; - оксиды алюминия, железа; - церий; - торий; - оксиды церия, тория
	- хром ПХ-1 (порошок)	5-15	
	- оксид хрома (IV) CrO_2	10-20	
	- никель ПНК-1 (порошок)	5-15	
	- алюминий АСД-1 (порошок)	8-15	
	- монацит	15-20	
3	- окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) + электрокорунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в равных количествах	45-60	- твердый раствор Fe-Cr-Ni; - интерметаллические соединения Cr_5Al_8 , NiAl; - оксиды алюминия, железа; - церий; - оксид церия
	- хром ПХ-1 (порошок)	5-15	
	- оксид хрома (IV) CrO_2	10-20	
	- никель ПНК-1 (порошок)	5-15	
	- алюминий АСД-1 (порошок)	8-15	
	- бастнезит	15-20	

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ СВС-МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РУД ПОЛИМЕТАЛЛОВ ВЗАМЕН РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

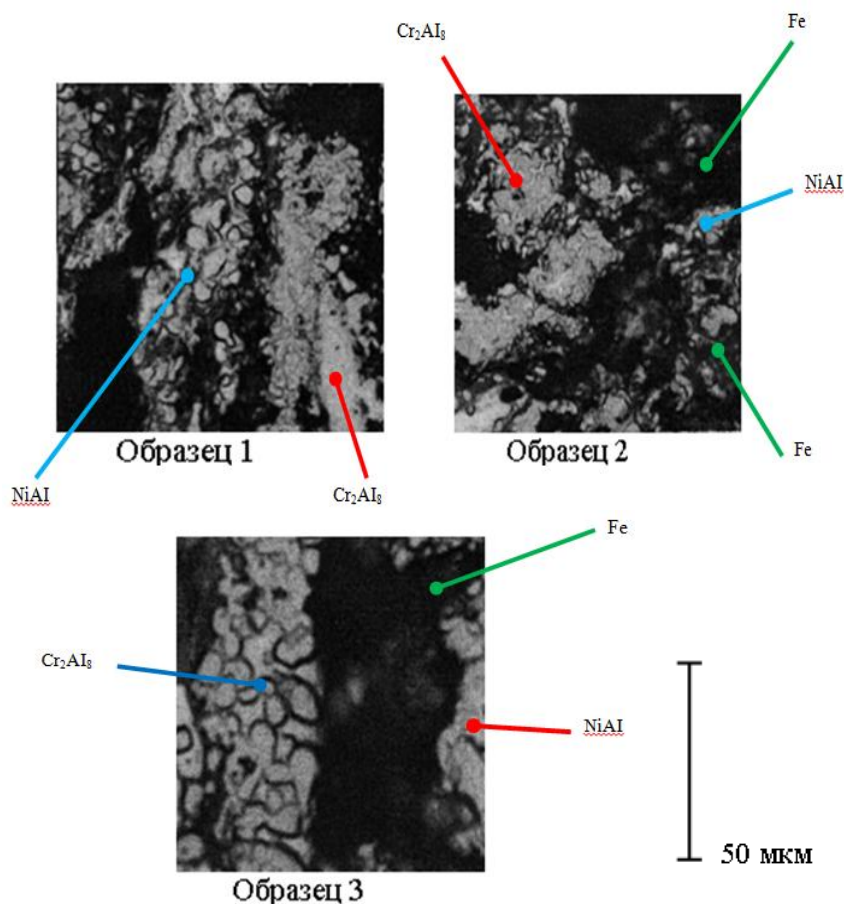
Установлено, что введение в исходную шихту хрома (до 14 % по массе) приводит и к более равномерному распределению металлокерамического компонента в каркасе, выравниванию микротвердости и параметра кристаллической решетки твердого раствора. Все это позволяет добиться более однородного распределения структурных составляющих в основе продукта [5–7].

Введение никеля до 15 % по массе в реакционную смесь замедляет скорость реакции и соответственно замедляет разделение по фазам, что приводит к уменьшению размера пор и увеличению предела прочности на сжатие, кроме того увеличивает термостойкость, и что существенно, коррозионную

стойкость ПММ.

С введением в шихту размола руд полиметаллов до 20 % по массе [8–10], на основной каркас железо-хром-никель при прохождении реакции, происходит налипание частиц церия и тория или их оксидов. Экспериментально определен оптимальный состав шихты при, котором в результате СВС-синтеза получены пористые материалы с результирующими свойствами: средний размер пор 100–160 мкм, пористость 45–60 %, доля тупиковых пор составляет 2–5 % от общей пористости.

Светлые включения в структуре идентифицированы как интерметаллическое соединение Cr_5Al_8 (рисунок 1). Рентгенограммы состава представлены на рисунках 2, 3, 4.



Образец 1 – Состав 1 (церий 0,1–0,5 %, торий 0,1–0,5 % по массе шихты);
Образец 2 – Состав 2 (содержание руды монацита 17 % по массе шихты);
Образец 3 – Состав 3 (содержание руды бастнезита 17 % по массе шихты).

Рисунок 1 – Микроструктуры вариантов СВС-материалов с рудами полиметаллов

Структура материала образцов 1–3 существенно не меняется, хотя в образце № 1 содержится чистый церий и торий, а в образцах № 2–3 содержатся руды полиметаллов. За базовый состав шихты принят состав 1 в каркасе, которого лежит тройная система $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, ранее апробированный с чис-

тым церием и торием состав 1 таблица 3.

Из анализа рисунков микроструктур (рисунок 1 для составов 1, 2, 3) и рентгенограмм (дифрактограмм) (рисунки 2, 3, 4) можно выделить три фазы образовавшихся в результате проведения реакций СВС: Fe как основа каркаса и интерметаллиды Cr_5Al_8 , NiAl.

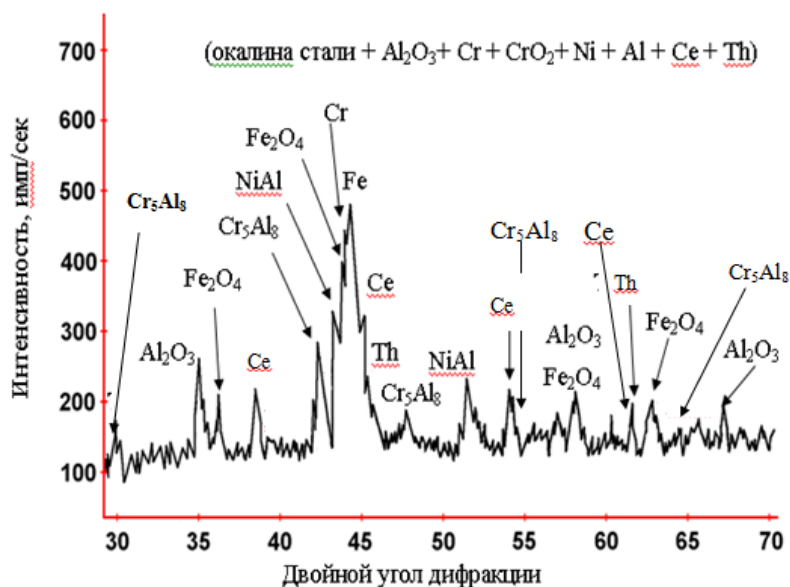


Рисунок 2 – Рентгенограмма СВС-материала (состав 1 из таблицы 1)

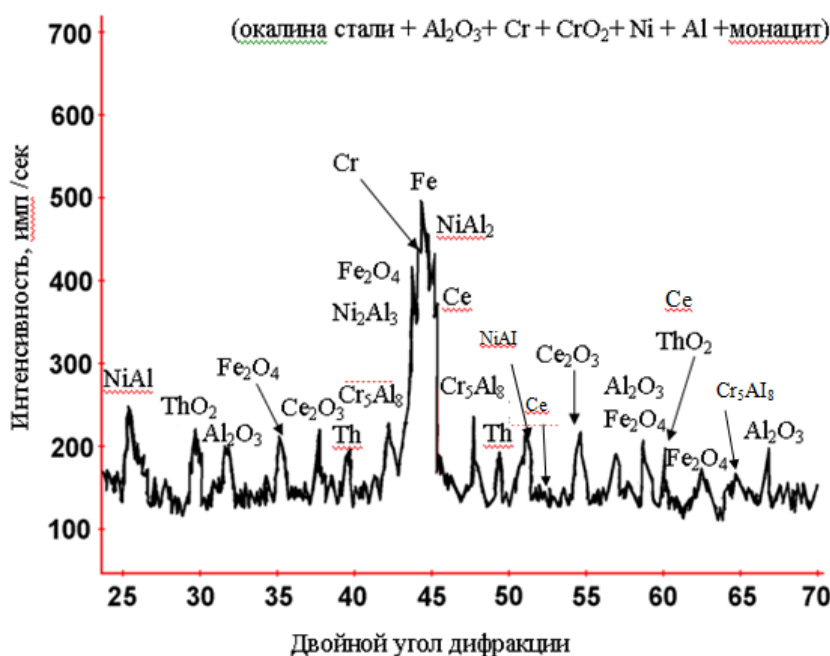


Рисунок 3 – Рентгенограмма СВС-материала (состав 2 из таблицы 1)

Дифрактограмма (рисунок 1) соответствует составу 1 таблицы 1 (входят чистый церий и торий) и содержат в качестве основных фаз Cr, Ni и Fe, а так оксиды алюминия, железа. При добавлении в шихту полиметаллов (монацита, бастнезита) возникает фазовое различие обусловленное появлением оксидов тория и церия, что отражено на соответствующих рентгенограммах (дифрактограммах) (рисунки 3, 4).

Анализ микроструктуры ППМ показыва-

ет, что увеличение концентраций руд полиметаллов в шихте приводит к увеличению диаметра пор, развитию удельной поверхности, но из-за этого снижается механическая прочность, т.к. пора это концентратор напряжений. Темный цвет материала – соответствует порам, а серый цвет – каркасу. Также видно, что развитая пористая поверхность пор и каналов в материале, увеличивает площадь взаимодействия отработавших газов с катализаторами входящих в состав шихты.

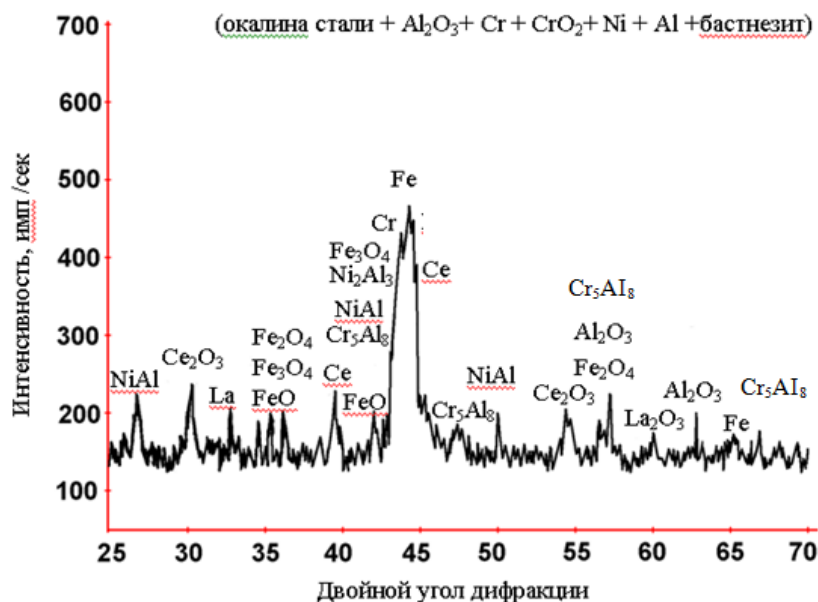


Рисунок 4 – Рентгенограмма СВС-материала (состав 3 из таблицы 1)

В качестве базового состава был выбран материал, содержащий в исходной шихте чистый церий и торий, в остальных же образцах использовались руды полиметаллов.

В результате проведенных экспериментальных исследований выявлено влияние содержания, рассматриваемых в работе руд полиметаллов в составе шихты на физические характеристики: средний приведенный диаметр пор ($d_{п}$), извилистость пор ($\xi_{и}$), удельную поверхность материала ($F_{уд}$), по-

ристость (Π), проницаемость по воздуху ($K_{пр}$); физико-механические свойства: механическую прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$), механическую прочность при изгибе ($\sigma_{изг}$).

На рисунках 5, 6, 7 представлены аппроксимирующие зависимости физико-механических характеристик от наличия в шихте руд полиметаллов в полученных СВС-материалах (цветовое обозначение текста рассматриваемого материала соответствует цвету линии графика).

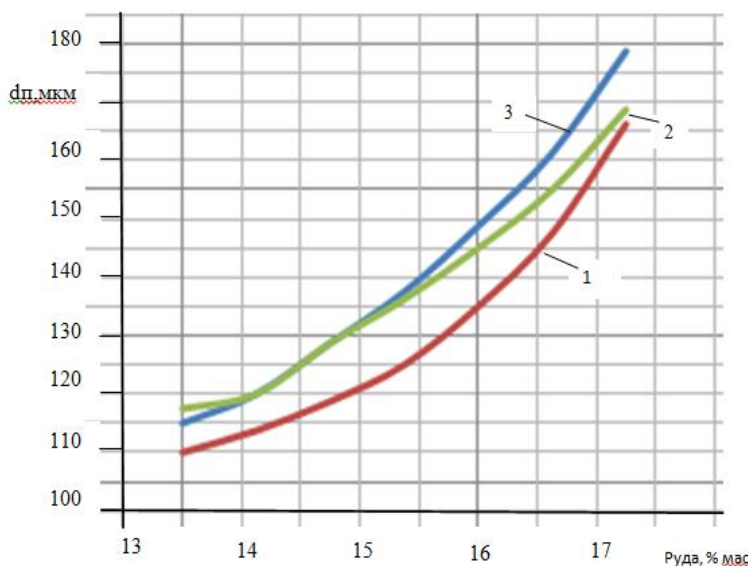


Рисунок 5 – Зависимости среднего приведенного диаметра пор СВС-каталитического материала от содержания руд: 1 – монацита, 2 – бастнезита, 3 – лопарита в шихте СВС-системы

Таблица 2 – Сравнение результатов оценки возможности замещения РЗМ в каталитических СВС-материалах

Отдельные характеристики	Варианты СВС - материалов			
	1 Базовый с РЗМ	2 Базовый с монацитом	3 Базовый с бастнезитом	4 Базовый с лопаритом
Содержание компонентов шихты, в процентах по массе				
Окалина легированной стали (18ХНВА, 18-ХНМА, 40ХНМА и др.) и электрокорунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в равных количествах	49,5	49,5	49,5	49,5
Оксид хрома	18	10,5	10,5	10,5
Хром ПХ-1 по ТУ 882-76	6,9	5,2	5,2	5,2
Никель ПНК-ОТ-1 по ГОСТ 9722-79	12,4	5,4	5,4	5,4
Алюминий по ТУ 485-22-87 марки АСД-1	12,9	12,4	12,4	12,4
Руда монацита		17,0		
Руда бастензита			17,0	
Руда лопарита				17,0
Церий	0,2			
Торий	0,1			
Физические характеристики материалов				
Средний приведенный диаметр пор, мкм	155	168	171	178
Извилистость пор при $\delta_{cm}=10$ мм	1,18	1,32	1,27	1,27
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	108	126	112	128
Пористость	0,42	0,55	0,58	0,65
Проницаемость по воздуху $\times 10^{-12}, \text{м}^2$	2,31	2,13	1,71	2,35
Физико-механические свойства материалов				
Механическая прочность при сжатии, МПа	9,6	4,5	5,7	6,8
Механическая прочность при изгибе, МПа	3,2	3,5	4,2	5,8
Функциональные каталитические свойства				
Снижение концентраций CO , %	84	80	60	52
Снижение концентраций NO_x , %	50	67	52	41
Снижение концентраций C_xH_x , %	58	84	68	62
Снижение концентраций ТЧ , %	91	99	93	93

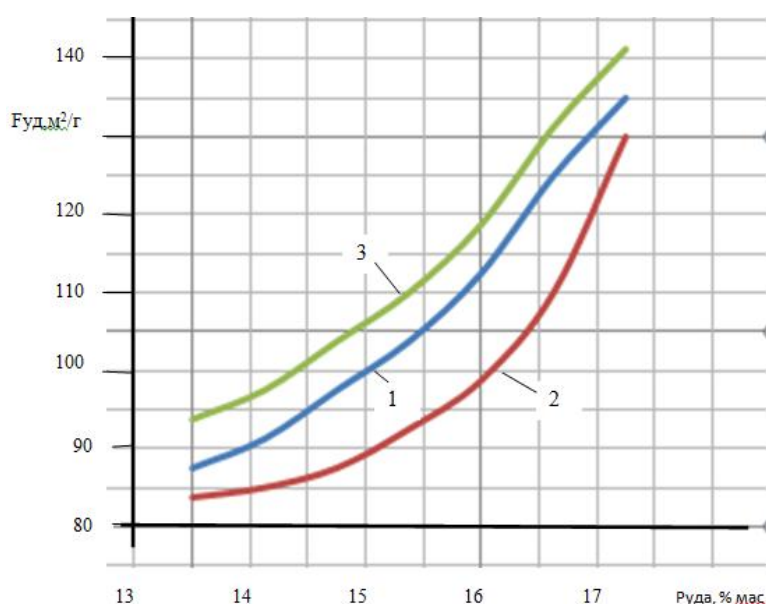


Рисунок 6 – Зависимости, удельной поверхности СВС-каталитического материала от содержания руд: 1 – монацита, 2 – бастнезита, 3 – лопарита и цеолита в шихте СВС-системы

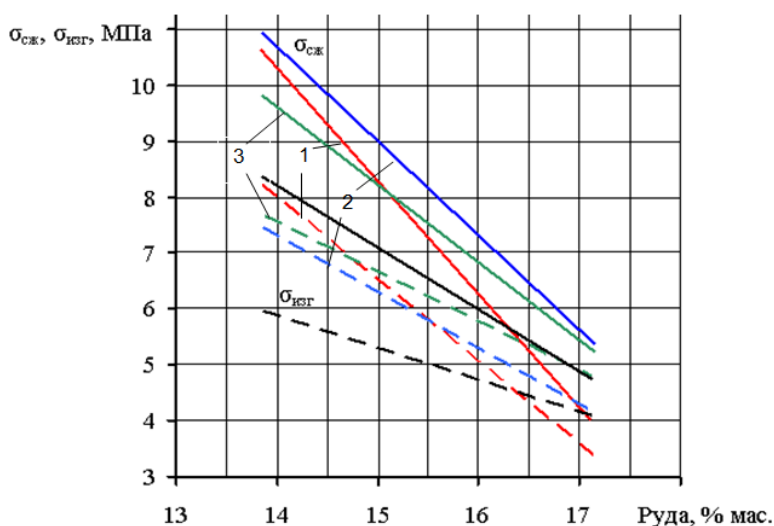


Рисунок 7 – Зависимости механической прочности СВС-каталитического материала, $\sigma_{сж}$ (пунктирная линия – модуль упругости на сжатие) и $\sigma_{изг}$ (сплошная линия – модуль упругости на изгиб) от содержания руд: 1 – монацита, 2 – бастнезита, 3 – лопарита в шихте СВС-системы

Из графиков следует, что при увеличении концентрации руд полиметаллов с 14 до 17 % по массе происходит рост среднего приведенного диаметра пор и удельной поверхности материалов.

Увеличение содержания в шихте руд полиметаллов в значительной мере влияет на механическую поверхность материала, полученного СВС-синтезом в сложной системе. Опытным путем установлено, что увеличение содержания руд полиметаллов в шихте с 14 до 17 % приводит к снижению механической прочности.

Появление раковин и свищей в пористом материале при увеличении концентрации монацита свыше 16,5 % способствует усилению диффузионных процессов при очистке газов. Это объясняется тем, что частицами тугоплавких металлов и растворенными металлами в расплавах легкоплавких металлов проявляется наличие фазы с содержанием оксидов.

Увеличение концентрации лопарита свыше 17,5 % сопровождается снижением механической прочности за счет снижения полноты превращений исходных компонентов.

При увеличении концентрации бастнезита свыше 16,7 % по массе и лопарита свыше 17,2 % по массе, приводит к появлению пустот и «свищей» в пористом материале.

Из полученных данных следует, что в целях увеличения удельной поверхности СВС каталитического материала необходимо увеличить содержание руд полиметаллов по отношению к содержанию Al, однако в границах, не противоречащих изменению физико-механических и функциональных свойств материалов.

Полученные выражения дают возмож-

ность прогнозирования параметра материала при составлении шихты для его получения в СВС-процессе.

Используемый чистый церий и торий (С-2, таблица 2) в состав каталитических блоков до 0,2 % расширяет температурный диапазон эффективной очистки отработавших газов от оксидов азота NO_x . Эффективность очистки от NO_x составила от (45–55) % при 520 К до (65–67) % при 850 К. Диапазон активности этого катализатора по температурам отработавших газов охватил не все режимы эксплуатации дизеля.

Альтернативой использования церия и тория, оказалось применение СВС-материала с содержанием бастнезита. При этом эффективность очистки от NO_x составила от (54–66) % при 530 К до (66–73) % при 875 К. Диапазон активности такого катализатора охватил практически все режимы эксплуатации дизеля.

Обладает широким диапазоном рабочих температур и катализатор на основе соединений руды лопарита. Однако эффективность его низкая и составляет от (28–39) % при 550 К до (45–53) % при 850 К.

Применение СВС-материалов с катализатором на базе лопарита выявило, что их степень очистки по снижению выбросов NO_x составляет (33–42) % при 500 К до (40–50) % при 800 К.

Применение каталитического СВС-материала с добавлением монацита можно считать конкурирующим с СВС-материалом содержащим торий. Степень очистки газов NO_x начинается с температуры 575 К (62–74 %). Качество очистки возрастает с увеличением температуры и при 850 К достигает (76–84) %.

Введение в реакционную смесь вместо РЗМ полиметаллы (моноцит, бастнезит, лопарит) не приводит к существенному изменению степени очистки отработавших газов ДВС и имеют аналогичные показатели по компонентам: снижение выбросов СО на (52–80) % (против 84 % с РЗМ); снижение выбросов C_xH_y на (62–84) % (против 58 % с РЗМ); снижение выбросов ТЧ на (93–99) % (против 91 % с РЗМ).

Диапазон активности, использованных полиметаллов вместо РЗМ охватывает все режимы эксплуатации дизеля, при этом монацит оказывается более предпочтительным, т.к. в своем составе содержит церий и торий.

Сопоставление результатов исследований степени очистки отработавших газов дизелей при использовании в СВС-фильтрах размола руд полиметаллов вместо РЗМ и структурно-фазового анализа полученных материалов указывает на их тесную взаимосвязь. Все это позволяет моделировать материал фильтров-нейтрализаторов с заданными эксплуатационными свойствами без использования редких и дорогостоящих металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евстегнеев, В. В. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В. В. Евстегнеев, Б. М. Вольпе, И. В. Милюкова, Г. В. Сайгутин. – М.: Высшая школа, 1996. – 274 с.
 2. Левашов, Е. А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. – М.: БИНОМ, 2000. – 176 с.
 3. Кузьмина, Р. И. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода / Р. И. Кузьмина, В. П. Севостьянова // Российский Химический Журнал (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). – 2000. – Т. 44, № 1. – С. 71–77.
 4. Новоселов, А. Л. Совершенствование очистки отработавших газов дизелей на основе СВС-материалов / А. Л. Новоселов, В. И. Пролубников, Н. П. Тубалов. – Новосибирск: Наука, 2002. – 96 с.
 5. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т.: Т. 1 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
 6. Sikka V. K., Viswanathan S., McKaamey C. G. // Struct. Intermetallics: Champion, Pa. Sept. 26–30. – 1993. – P.112.
 7. Besmann T. M., Gallois B. M. // MRS Symp. Proc., Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1990. – P. 168.
 8. Новоселов, А. Л. Использование раствора соли церия при каталитической нейтрализации отработавших газов / А. Л. Новоселов, А. А. Новоселов, Г. В. Медведев, Д. С. Печенникова // Научные проблемы транспорта Сибири и Дальнего Востока. – 2011. – № 1. – С. 334–366.
 9. Новоселова, Т. В. Использование цеолита – природного клиноптилолита при получении пористых проницаемых каталитических материалов высокотемпературным синтезом / Т. В. Новоселова, Г. В. Медведев, Н. Н. Горлова, А. А. Ситников, Н. П. Тубалов // Ползуновский вестник. – 2015. – № 1. – С. 47–50.
 10. Медведев, Г. В. Использование руды лопарита в системах каталитической очистки отработавших газов дизелей / Г. В. Медведев, Н. П. Тубалов, Н. Н. Горлова // Ползуновский вестник. – 2012. – № 3/1. – С. 162–165.
- Бакланов А.Е.** – к.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой «Приборостроение и автоматизация технологических процессов» ВКГТУ им. Д. Серикбаева, тел.: +77056394161.
- Канапинов М.С.** – аспирант кафедры «Наземные транспортно-технологические системы» АлтГТУ им. И.И. Ползунова, тел.: +77773685651.
- Малашина С.А.** – аспирант кафедры «Физика» АлтГТУ им. И.И. Ползунова, e-mail: 438163@mail.ru, тел.: 89029976098.
- Новоселова Т.В.** – аспирант кафедры «Физика» АлтГТУ им. И.И. Ползунова, e-mail: tatnovos@mail.ru, тел.: 89054295180.
- Ситников А.А.** – д.т.н., проф. кафедры «Наземные транспортно-технологические системы» АлтГТУ им. И.И. Ползунова, тел.: (83852) 290814.
- Тубалов Н.П.** – д.т.н., проф. кафедры «Наземные транспортно-технологические системы» АлтГТУ им. И.И. Ползунова, тел.: 89612361562.