

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ФИЗИКО – МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИБРОСТОЙКИХ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

М. С. Канапинов, Г. М. Кашкаров, А. А. Ситников, Н. П. Тубалов, О. В. Яковлева

Пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ), получаемые с использованием технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) обладают рядом преимуществ, к числу которых можно отнести: низкая энергоёмкость получения, возможность использования отходов машиностроения и металлургии, изготовление фильтров – нейтрализаторов с высокими физико – механическими и функциональными свойствами. Фильтры, полученные по СВС – технологиям, обладают достаточной механической прочностью, коррозионной стойкостью и виброустойчивостью. Проблемы повышения механических и вибростойких характеристик могут быть решены либо путем подбора компонентов шихты, либо управлением технологическими режимами подготовки компонентов и изготовления СВС – материалов. Целью исследования является изучение влияния технологических процессов (время смешивания шихты, температура подогрева шихты и время отпуска СВС – материалов) на физико-механические свойства (коэффициент жесткости, модуль упругости, частота собственных колебаний и др.) полученных СВС - материалов, используемых впоследствии в качестве фильтров – нейтрализаторов отработавших газов двигателей внутреннего сгорания. Пористые проницаемые металлокерамические материалы были получены по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Исследования в работе основывались на фундаментальных положениях металловедения, неорганической химии, физики горения, технической физики, дифракции рентгеновских лучей. Базовыми компонентами шихты являются Fe_2O_3 (окалина легированной стали) + Al_2O_3 (электрокорунд) + Al. Время механического смешивания шихты определено в количестве 1 ÷ 6 часов, предварительный (перед СВС – процессом) подогрев формы с шихтой в пределах (573 ÷ 673) К, время отпуска (1 ÷ 6) часов.

Ключевые слова: СВС – материалы, оксиды металлов, шихта, пористые проницаемые металлокерамические материалы, модуль упругости, механическое смешивание шихты, предварительный нагрев, время отпуска.

ВВЕДЕНИЕ

Постоянный рост числа автотракторной техники с двигателями внутреннего сгорания, несмотря на ужесточение экологических норм в мире и РФ, ведет к увеличению числа выбросов токсичных веществ в составе отработавших газов. С целью их уменьшения используются ежегодно более миллиарда фильтров, [1, 2] изготовленных в т. ч. из различных пористых проницаемых металлокерамических материалов (ППММ) [3]. ППММ полученные по технологии СВС, обладают достаточной механической прочностью, ударной вязкостью, коррозионной – и вибростойкостью при использовании их на энергетических и автотранспортных средствах [4].

Задача повышения механической прочности СВС – материалов является экономически

и экологически оправданной. При этом решение её может быть осуществлено по нескольким направлениям: управлением физико-механическими свойствами ППММ путем подбора компонентов шихты; контролем структурно – фазового состояния получаемых материалов; управлением технологическими режимами изготовления СВС – изделий [5].

Многообразие способов получения материалов методом СВС на базе нескольких основных реагентов, входящих в шихту [6], позволяет вводить в её состав в различных количествах металлические и неметаллические компоненты. При этом базовыми компонентами шихты являются [7]: окалина легированной стали + Al_2O_3 (электрокорунд) + Al. Выбранная модель получения ППММ на основе этих реагентов с добавлением в количестве (5 ÷ 20) % CrO_2 (или Cr_2O_3), Cr, Ni и незначительных добавок (0,5 ÷ 1,5) % FeSi (ферросилиций)

позволяет получить виброустойчивый материал для фильтров отработавших газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) [6].

Восстановление железа в реакции $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + Al$ и коалесценции расплава железа вокруг керамического остова (каркаса) из Al_2O_3 с образованием кристаллизующихся формаций с элементами Cr, Ni в СВС - процессе приводит, при интенсивном теплоотводе и добавлении расширяющегося газа, к изменению формы каркаса, а также размера и формы пор.

Введение в исходную шихту ферросилиция повышает температуру горения смеси и приводит при СВС – процессе к увеличению объема жидкой фазы, её растеканию и последующему раскислению свободной поверхности железа, увеличению смачиваемости по границам раздела смежных формаций (глобул). Всё это очищает расплав от оксидов (шлаков), т. е. рафинирует продукт и приводит к улучшению физико – механических характеристик ППММ [4].

ИССЛЕДУЕМЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

В работах было показано [3, 5, 8] влияние различных внешних воздействий на оптимальную работу ППММ в качестве фильтров-нейтрализаторов. Для минимизации этих воздействий необходимо уже на стадии изготовления требуемых материалов учитывать технологические процессы, приводящие конечный продукт к заданным физико-механическим и эксплуатационным свойствам.

Технология получения пористых проникаемых материалов в режиме СВС включает в себя следующие основные операции:

- подготовка исходных материалов компонентов (просушивание исходных материалов, размол, рассев порошков по фракциям);
- смешивание компонентов шихты и их механическая активация;
- формирование изделий из реакционной смеси (шихты) заполнением рабочей полости формы;
- уплотнение шихты в форме;
- СВ – синтез целевого продукта, инициируемый тепловым источником.

В процессе проведения исследования были установлены следующие технологические факторы, влияющие на физико-механические свойства ППММ: 1) время смешивания шихты; 2) предварительный нагрев формы с шихтой; 3) термический отпуск полученных образцов. При этом, наиболее существенным

фактором, влияющим на последующие свойства ППММ является механическое смешивание порошков [6, 7, 10].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И АППАРАТУРА

Смешивание приготовленной шихты проводили в высоконапряженной планетарной мельнице с водяным охлаждением. Предварительно применяли футеровку стенок и шаров измельчаемым материалом.

Полученные СВС – материалы и механически смешанные порошки изучались с использованием разных методов исследования, таких как рентгенофазный анализ, химический и микроструктурный анализ, а также физико-механические свойства.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дефрактометре ДРОН – 7 в монохроматическом $CoK\alpha$ – измерении и ДРОН – 4 в монохроматическом $CuK\alpha$ – излучении по схеме Брегга – Брентано. Удельную поверхность определяли методом Браннауэра – Эммата – Теллера. Микроструктуру исследовали на электронном микроскопе CARL ZEISS AX10 OBSERVER ZIM (диапазон увеличения – 1000 х). Исследования механических характеристик - модуля упругости (E), коэффициента жесткости (C), а также частоты собственных колебаний (f_0) проводились на стандартных образцах для используемых установок.

Все рассматриваемые нами указанные физические величины определялись (измерялись) стандартными методами и на приборах, прошедших государственную аттестацию.

ПОДБОР ПОРОШКОВ ШИХТЫ

Сложность осуществления подбора состава шихты для получения ППММ СВС – методом заключается в целом ряде ограничений. С одной стороны, это касается среднего приведенного диаметра пор, их извилистости, шероховатости стенок, удельной поверхности ППММ, определяющих функциональные свойства – эффективность очистки отработавших газов ДВС. С другой стороны, обеспечение механической прочности при сжатии, изгибе, ударе, высокая стойкость к коррозии. С этой целью был подобран состав шихты с определенными гранулометрическими параметрами (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики частиц выбранных компонентов

Материал	Название по стандарту	Размер частиц, мкм	Форма частиц	Удельная поверхность, см ² /г
Алюминий (Al)	АСД – 1	160 – 250	округлая	1,5 – 2,0
Никель (Ni)	ПНК – 1	63 – 100	округлая	1,0 – 1,5
Хром (Cr)	ПХ – 1	фракция > 160 мкм, 85 %	округлая	3,0 – 4,0
Оксид алюминия (α - Al ₂ O ₃)	корунд	63 – 100	угловатая, округлая	6,0 – 7,0
Окалина стали (Fe ₃ O ₄) 18Х2Н4МА	оксиды железа	63 – 125	игольчатая, угловатая	5,0 – 6,0
Оксид хрома (Cr ₂ O ₃)	-	фракция > 160 мкм, 85 %	несферическая, овальная, конгломераты	3,0 – 4,0
Ферросилиций (FeSi)	-	63 – 125	угловатая	4,0 - 6,0

СМЕШИВАНИЕ ПОРОШКОВ

При смешивании порошков механические напряжения воздействуют на атомную структуру металлов и являются эффективным способом активизации химических и физико-механических превращений [9]. Благодаря полученному при механическом смешивании запасу энергии при последующей её передаче становится возможным осуществление реакции в режиме СВС. В результате смешивания порошков температура начала синтеза снижается, но увеличивается количество выделенного тепла. Установлено, что зависимость горения (скорость горения ~ 4 см / с) от времени смешивания объясняется образованием кристаллизующихся зародышей макромолекул Al, на стадии механического синтеза в процессе смешивания, а остающиеся исходные компоненты приобрели дефектную структуру, что облегчает диффузионные процессы, и увеличили свою реакционную способность.

При изменении времени смешивания шихты (таблица 2 и рис. 1) с одного до пяти часов, модуль упругости материала в изделии по своему значению увеличивается с $97 \cdot 10^3$ до $111 \cdot 10^3$ МПа или в 1,14 раза. Однако, с увеличением времени смешивания шихты свыше 5 часов изменение модуля упругости не наблюдалось. При одинаковой площади сечения образца коэффициент жесткости увеличивается пропорционально увеличению и частот собственных колебаний образцов. Резонансные частоты собственных колебаний лежат в полосе от 2,81 до 3,01 Гц. То есть для сохранения целостности СВС – фильтров необходимо быстро проходить эти частоты.

Выявлено также, что второй областью опасных колебаний являются частоты 350...355 Гц, которые при увеличении времени смешивания шихты свыше 5 часов сдвигаются в область 409...411 Гц.

Изменение модуля упругости в зависимости от времени смешивания шихты приведено на рис. 1.

Таблица 2– Влияние времени смешивания шихты на физические свойства образцов ППММ

Время смешивания шихты, т, час.	Модуль упругости, $E \times 10^3$, МПа	Коэффициент жесткости, $C \times 10^3$, Н/м	Частота собственных колебаний образца, f_0 , Гц
1	97,0	53,25	2,81
2	98,0	53,80	2,83
3	99,5	54,62	2,85
4	102	55,99	2,89
5	111	60,93	3,01

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ФИЗИКО – МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИБРОСТОЙКИХ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

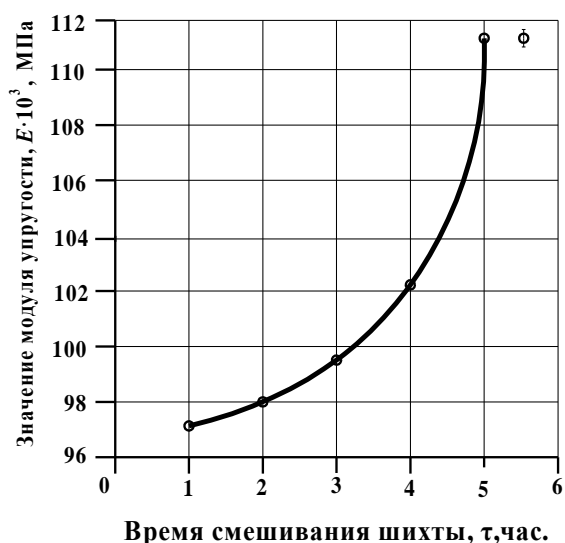


Рисунок 1 – Изменение модуля упругости ППММ в зависимости от времени смешивания шихты

Рост модуля упругости ППММ при увеличении времени смешивания отражает более равномерное распределение составляющих и, как следствие, более однородную микроструктуру материала.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ НАГРЕВ

Перед СВС осуществлялся предварительный нагрев форм с шихтой в диапазоне температур от 573 до 673 К [6]. Нагрев осуществлялся в муфельной печи. Поскольку сведения о влиянии предварительного нагрева форм с шихтой на механические свойства материала в литературных источниках отсутствуют, были проведены экспериментальные исследования ППММ основного состава шихты (таблица 1).

Таблица 3 – Влияние предварительного нагрева формы с шихтой на физические свойства образцов ППММ

Температура нагрева T , К	Модуль упругости, $E \times 10^3$, МПа	Коэффициент жесткости, $C \times 10^3$, Н/м	Частота собственных колебаний образца, f_0 , Гц
573	111,0	60,9	3,01
593	111,1	61,0	3,01
613	111,5	61,2	3,02
633	113,1	62,1	3,04
653	116,2	63,8	3,08
673	117,5	64,5	3,10

В результате проведения экспериментальных исследований обнаружено изменение модуля упругости (рис. 2) в зависимости от температуры нагрева. Так при изменении температуры нагрева с 573 до 673 К модуль упругости увеличивается в 1,06 раза. Жесткость образцов при этом увеличивается пропорционально, а частоты собственных колебаний образцов остаются в узкой полосе 3,01...3,10 Гц.

Зависимость физических свойств ППММ от температуры предварительного нагрева шихты приведена в таблице 3.

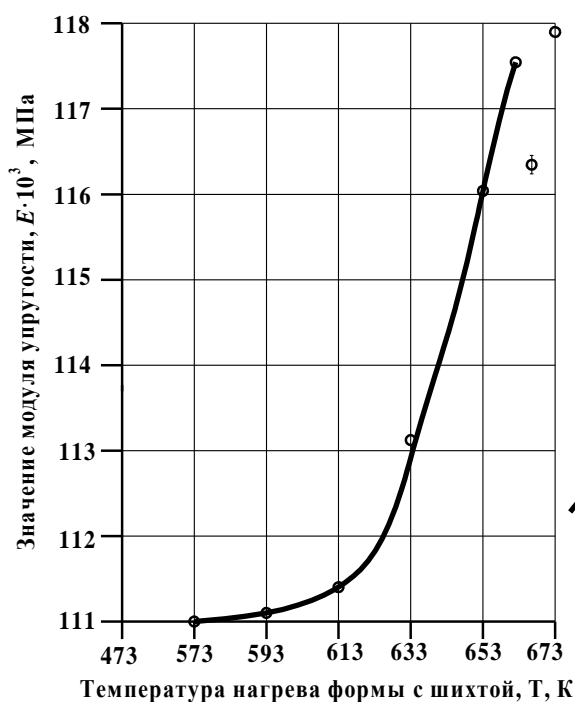


Рисунок 2 – Изменение модуля упругости ППММ в зависимости от температуры предварительного нагрева формы с шихтой

Повышение модуля упругости и коэффициента жесткости с увеличением предварительного нагрева формы с шихтой связано с ускорением реакции горения. Ускорение реакции горения приводит к устранению фазовых составляющих примесей материала.

Температуры СВС достигают 1973 К и выше. При этом в изделиях возникают внутренние напряжения, которые влияют на вибростойкость материалов.

Для снятия внутренних напряжений СВС – материалов применяется общеизвестный технологический прием – отпуск изделий (в нашем случае – образцов).

ТЕРМИЧЕСКИЙ ОТПУСК

Проведенные экспериментальные исследования влияния продолжительности отпуска образцов после нагрева до 600 К (температура была определена в ранее проведенных исследованиях [6, 11]) в муфельной печи показали, что с ростом времени отпуска материала с 1 до 8 часов модуль упругости материала снижается с 103 до 96,8 МПа (рис. 3). Сведения о влиянии времени отпуска СВС – материала на физические свойства образцов приведены в таблице 4.

В рассмотренном диапазоне времени отпуска образцов после нагрева частоты собственных колебаний изменились в узком

Таблица 4 – Влияние времени отпуска СВС – материала на физические свойства образцов ППММ

Время отпуска СВС – материала, т, час.	Модуль упругости, $E \times 10^3$, МПа	Коэффициент жесткости, $C \times 10^3$, Н/м	Частота собственных колебаний образца, f_0 , Гц
1	103,0	56,6	2,90
2	101,5	55,8	2,88
3	99,7	54,8	2,85
4	98,5	54,1	2,84
5	97,0	53,3	2,81

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлены следующие изменения физико-механических свойств ППММ, полученных СВС – методом.

1. При изменении времени смешивания шихты с одного до пяти часов наблюдалось:

а) увеличение модуля упругости материала в 1,15 раза. При этом увеличение модуля упругости (E) с повышением времени смешивания объясняется тем, что уже в результате механохимической реакции изменяется характер кристаллических структур металлов, входящих в шихту. В результате возникают поли-

диапазоне от 2,90 до 2,81 Гц, а коэффициент жесткости и модуль упругости уменьшились, что связано с разложением части оксидов на отдельные составляющие и выходом их на поверхность материала.

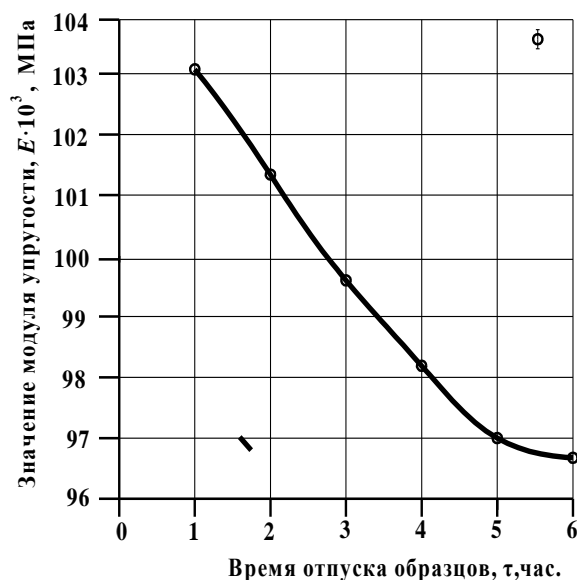


Рисунок 3 – Влияние времени отпуска образцов из СВС – материала после нагрева до 600 К на значение модуля упругости

кристаллы (зародыши), активно способствующие уже в процессе СВС образованию интерметаллидов (Cr_5Al_3 , NiAl, Ni_2Al_3 и др.), оксидов алюминия ($\alpha - Al_2O_3$), твердых растворов кремния в железе. А всё это приводит к увеличению интерметаллической составляющей ППММ, и, соответственно, к увеличению модуля упругости;

б) частота собственных колебаний f_0 возросла в 1,14 раза, что согласуется со стандартной зависимостью частоты колебаний от модуля упругости $f_0 \sim E^{1/2}$;

в) обнаружен сдвиг опасных частот разрушения материала с $350 \div 355$ Гц до $409 \div 411$ Гц.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ФИЗИКО – МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИБРОСТОЙКИХ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

2. Предварительный нагрев шихты в форме с 573 до 673 К приводит:

а) к увеличению модуля упругости образцов материала с $111 \cdot 10^3$ до $117,5 \cdot 10^3$ МПа, что связано с увеличением интерметаллической составляющей в процессе СВС - синтеза;

б) к увеличению частоты собственных колебаний с 3,01 до 3,10 Гц.

3. Увеличение времени термического отпуса образцов с 4 до 24 часов приводит к снижению модуля упругости материала в 1,08 раза, а частота собственных колебаний изделий изменяется с 2,90 до 2,82 Гц, что указывает на нежелательность длительной релаксации собственных колебаний в процессе отпуса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамович Б. А. Каталитические нейтрализаторы отработавших газов и экологическая безопасность АТС / Б. А. Адамович // Автомобильная промышленность. – 2005. – №1. – С. 9–11.

2. Новоселов А. Л. Влияние характеристик пористых фильтров на качество очистки газов / А. Л. Новоселов, А. А. Мельберт, А. А. Жуйкова // Двигателестроение. – 2007. – №3 (229). – С. 39–42.

3. Бакланов А. Е., Бакланова О. Е., Канапинов М. С., Канапинов С. Б., Маецкий А. В., Новоселова Т. В., Ситников А. А., Тубалов Н. П. СВС – материалы для очистки отработавших газов дизелей // Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2016.–132 с.

4. Коломеец М. А., Мельберт А. А., Маецкий А. В., Новоселова Т. В., Тубалов Н. П., Яковлева О. В. Вибростойкие металлокерамические пористые проницаемые СВС – материалы на основе окислы легированной стали с добавками ферросилиция // Известия Томского политехнического университета. – 2017. – т. 328. – № 6. – С. 72–80.

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

6. Вибростойкие пористые проницаемые металлокерамические материалы: монография /Т.В. Новоселова, М.А. Коломеец, А.А. Ситников, Н.П. Тубалов, О.В. Яковлева, Л.В. Толмачёва, Ю.Г. Чернега // Невинномыск: ЭльДирект, 2017. – 127 с.

7. Верицагин В. И., Тубалов Н. П., Евстигнеев В. В. СВС – технология изготовления пористых проницаемых материалов // Новые огнеупоры. – 2005. – № 6. – С. 61–65.

8. Тубалов Н. П., Лебедева О. А., Верещагин

В. И. Пористые композиционные керамические материалы, полученные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в системе $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - Al$ // Новые огнеупоры. – 2003. – № 9. – С. 40–42.

9. Овчаренко В. Е., О. В. Лапшин О. В., Солоненко О. П., Чесноков А. Е., Фомин В. М. Высокотемпературный синтез металлокерамического сплава в порошковой смеси механически активированных металлических компонентов // Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине: Материалы IV Всероссийской конференции. – Новосибирск, 2011. – С. 229–223.

10. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203–216.

11. Guo S. J., Wang W. K. Noble metal nono-materials: controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors // Nano Today. – 2011. – V. 6. – № 3. – pp. 240–264.

Канапинов Медет Серикович, аспирант, Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, кафедра «Наземные транспортно-технологические системы».

E-mail: meda_bum_90@mail.ru.

Кашкаров Геннадий Михайлович, кандидат технических наук, доцент, Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, кафедра «Начертательная геометрия и графика».

E-mail: kashkarovGM@mail.ru.

Ситников Александр Андреевич, доктор технических наук, профессор, Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, кафедра «Наземные транспортно-технологические системы». E-mail: sitalan@mail.ru.

Тубалов Николай Павлович, доктор технических наук, профессор, Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, кафедра «Наземные транспортно-технологические системы». E-mail: tanemale@mail.ru.

Яковлева Ольга Владимировна, аспирант, Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, кафедра «Наземные транспортно-технологические системы», e-mail: tanemale@mail.ru.