

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Канапинов Медет Серикович

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ
СВС-МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ
ОКАЛИНЫ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ И МИНЕРАЛОВ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Барнаул

Научный руководитель: **Ситников Александр Андреевич**

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», директор производственного внедренческого комплекса прикладных исследований и разработок.

Официальные оппоненты: **Дудина Дина Владимировна**

доктор технических наук, ФГБУН Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза композиционных материалов.

Прибытков Геннадий Андреевич

доктор технических наук, ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник.

Защита состоится 07 декабря 2023 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.34 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: пр. Ленина, 2А, строение 11, 634028, г. Томск, ауд. 312.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «10» октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.34
кандидат технических наук, доцент

A handwritten signature in blue ink, located to the right of the text identifying the scientific secretary.

Сапрыкина Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Производство агрегатов и машин, особенно транспортного машиностроения в современных условиях предъявляет повышенные требования качеству и интенсивности режимов эксплуатации узлов и агрегатов машин и соответственно предъявляет повышенные требования композитным материалам и изделиям. При этом производство новых композитных деталей агрегатов машин связано с увеличением выбросов токсичных веществ в атмосферу.

Для очистки от вредных веществ газообразных выбросов в атмосферу в промышленности, энергетике и на транспорте широко используются пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ).

Технологическим процессом, с использованием которого можно изготавливать целый ряд продуктов, широким комплексом является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Процесс СВС разработан Академиком Мержановым А.Г., его развитие продолжено в работах профессора Максимова Ю.М. в Томской школе, а затем в работах профессора Евстигнеева В.В. в Барнауле.

ППММ, изготавливаемые с использованием СВС технологии, имеют ряд преимуществ: низкая энергоемкость изготовления, материалы с заданными физико-механическими и эксплуатационными свойствами; обладают требуемой прочностью, коррозионной стойкостью при использовании в промышленности и автотранспорте с двигателями внутреннего сгорания (ДВС).

Создание пористых СВС-материалов на основе окалина легированной стали (отходы литья и прокатки стали) при добавлении в шихту минералов монацита и бастнезита, содержащих в незначительных количествах редкоземельные элементы церий и торий и их оксиды (на уровне радиоактивного фона), позволяет создавать не только фильтры, но и фильтры–нейтрализаторы вредных отработанных газов в промышленности и на транспорте. Поскольку их можно использовать как фильтры жидких и газовых сред, исследования в данном направлении имеют эколого-экономическую значимость в промышленности.

Улучшение физических и механических свойств СВС–материалов может быть решена в рамках следующих направлений: управление составом материалов путем подбора легирующих порошковых компонентов шихты; изменение структуры ППММ; подбором технологических режимов.

Дальнейшее развитие проблемы эффективного использования пористых проницаемых СВС–материалов в фильтрах нейтрализаторах для двигателей внутреннего сгорания (ДВС) транспортных и энергетических установок невозможно без решения задачи создания физико-химических принципов технологии и способов получения пористых металлокерамических материалов с фильтрующими свойствами. На основании вышеизложенного тема диссертационной работы является актуальной.

Степень разработки темы

Существенный вклад в развитие теории и практики технологии СВС внесли

отечественные ученые: Мержанов А.Г., Максимов Ю.М., Евстигнеев В.В., Мукасян А.С., Рогачев А.С., Корчагин М.А., Боровинская И.П. и др. Их исследования позволили получить, различные изделия сквозной пористой структурой, способных работать в условиях высоких температур, механических нагрузок и т.д.

Присутствие в пористых материалах сквозных пор способных осуществлять фильтрацию жидких и газовых сред способствует их использованию для экологии. А именно для фильтрации от вредных веществ газообразных выбросов в промышленности, энергетике и на транспорте. Этому вопросу посвящены работы Кирдяшкина А.И., Юсупова Р.А., Китлера В.Д. и других исследователей.

Имеет тенденция развития основных видов материалов и изделий для очистки вредных выбросов: пористые проницаемые керамические фильтрующие элементы; пористые проницаемые среды из валентных металлов или их соединений; на основе металлической фольги или металловолокон.

Керамическая структура для нейтрализатора с нанесением катализатора на поверхность разработана фирмой «NGK Insulators, Ltd.» (Япония). Методом порошковой металлургии специалистами фирмы «HJS» (Германия) изготовлены фильтрующие материалы, имеющие микропористую структуру.

Несмотря на накопленный опыт в области создания пористых проницаемых СВС-материалов в фильтрах нейтрализаторах для ДВС, их дальнейшее применение невозможно без решения задачи повышения физико-механических и эксплуатационных свойств и, в частности, каталитических свойств. При изготовлении фильтрующих каталитических материалов для очистки вредных выбросов, является проблема замены в фильтрах дорогостоящих благородных редкоземельных элементов на руды и минералы содержащих вышеуказанные компоненты.

Цель исследования. Обеспечение требуемого уровня физико-механических свойств металлокерамических пористых проницаемых СВС-материалов на основе порошков окислы легированной стали, алюминия, оксидов цветных металлов, хрома, никеля и минералов, путем определения количественного и качественного состава компонентов шихты.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

1) исследовать структуру и фазовый состав ППММ, полученного методом СВС технологий с использованием окислы легированной стали, цветных металлов и их оксидов, монацита и бастнезита, церия и тория в очень малых количествах;

2) установить взаимосвязь между количественным составом компонентов шихты, структурой синтезированного продукта и, соответственно, их влияние на формирующиеся физико-механические и эксплуатационные свойства фильтрующих элементов;

3) разработать алгоритм и программу расчета процентного содержания компонентов шихты в зависимости от требуемых физико-механических свойств ППММ;

4) изготовить СВС-фильтры отработавших газов дизелей и провести исследование их эксплуатационных свойств. Внедрить результаты исследования.

Объект исследования

Пористые проницаемые металлокерамические материалы, изготовленные по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Предмет исследования

Влияние типа и содержания легирующих элементов и минералов, вводимых в порошковую смесь, на структуру и физико-механические свойства синтезированных ППММ.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые установлена взаимосвязь между химическим составом исходной шихты и физико-механическими свойствами ППММ:

- введение оксида хрома в базовую смесь более 17,5 масс. % повышает температуру реакции, резко интенсифицирует процесс газоотвода, что приводит к образованию оксидов железа, увеличению диаметра пор на 20-50%, уменьшению пористости на 20-30%, снижению механических свойств на 10-35%;

- введение в состав шихты хрома до 8 масс. % приводит к более равномерному распределению металлокерамического компонента в каркасе, увеличению модуля упругости на 29%, прочности на сжатие на 34% и изгиб на 39%, уменьшению среднего диаметра пор на 24%, увеличению пористости на 56%;

- введение никеля до 12 масс. % в исходную шихту обеспечивает формирование в реакционной системе интерметаллических соединений, что сопровождается увеличением модуля упругости на 28%, прочности на сжатие 45% и изгиб 48%, уменьшению среднего диаметра пор на 38% и пористости 36%. Введение никеля более 12 масс. % в реакционную смесь замедляет скорость реакции, увеличивает объем жидкой фазы.

2. На основе результатов структурно-фазового анализа впервые установлено, что введение в шихту минералов (монацита, бастнезита) фактически не изменяет микроструктуру материала, а фазовое различие определяется появлением церия, оксидов церия и тория. Увеличение концентрации монацита и бастнезита в шихте до 17 масс. % приводит к снижению прочности ППММ на сжатие и изгиб более чем в 1,5 раза, увеличению среднего диаметра пор в 1,4 раза и пористость материала возрастает до 60%

3. На основе систематизации экспериментальных данных впервые получены аналитические зависимости между физико-механическими свойствами (модуль упругости, прочность на сжатие, прочность при изгибе, а также пористость) пористых проницаемых металлокерамических материалов и содержанием компонентов никеля, хрома и оксида хрома в базовой шихте.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость полученных в работе данных заключается в расширении знаний об особенностях СВС порошковых композиционных материалов с металлокерамической матрицей. Полученные данные свидетельствуют о том, что изменяя состав порошковой шихты путем введения легирующих добавок и минералов, можно в широких пределах управлять структурой и фазообразованием и физико-механическими свойствами получаемых материалов при проведении СВС-реакции во фронтальном режиме.

Практическая значимость диссертационной работы основана на возможности использования полученных результатов при решении задач, актуальных для ряда отраслей промышленного производства.

Замена в исходной шихте редкоземельных материалов церия и тория на порошки монацита или бастнезита позволяет снизить себестоимость полученных фильтров-нейтрализаторов.

Результаты экспериментальных данных аппроксимированы, получены аналитические зависимости, предложен алгоритм и программа для расчета процентного содержания компонентов шихты в зависимости от требуемых физико-механических свойств ПШММ.

Результаты диссертационной работы переданы для внедрения на предприятии ООО "МАЗСЕРВИС" (г. Барнаул) и используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» при реализации образовательных программ в области материаловедения, порошковой металлургии и композиционных материалов.

Методы исследования и достоверность полученных результатов

В работе нашли применение как теоретические, так и экспериментальные методы исследования, хорошо известные и апробированные на практике научными школами Ю.М. Максимова и А.Г. Мержанова. Достоверность результатов достигнута использованием современных методов и средств измерений, соблюдением требований стандартов, периодической поверкой и тарировкой приборов.

Аналитические исследования в работе основывались на фундаментальных положениях материаловедения, неорганической химии, физики горения, математического аппарата физической химии и технической физики, дифракции рентгеновских лучей, позволяющей определить параметры кристаллической структуры (формула Вульфа-Брэгга).

Экспериментальные исследования по теме диссертации выполнялись с использованием оборудования и аналитических программ, а именно: дифрактометра марки ДРОН-6 с рентгеновской трубкой CuK_α излучением; оптический микроскоп Carl Zeiss Axio Observer Z1m; газоанализаторы МЕХА-321 и RS-325L; дымометр Bosh EFAW 65A, универсальная гидравлическая машина Р-10.

Положения, выносимые на защиту

1. Введение в базовую порошковую смесь оксида хрома обеспечивает создание более однородной структуры материала за счет появления в системе за

счет более полного проплавления хрома и образования интерметаллидов на жестком каркасе из оксидов железа. При этом большое влияние на формирование свойств ППММ оказывает количество оксида хрома, вводимого в шихту. При введении Cr_2O_3 более 17,5 масс. % диаметр пор увеличивается на 20-50%, а пористость уменьшается на 20-30%, что приводит к уменьшению механической прочности на 10-35% синтезируемого материала.

2. Реализация процесса СВ-синтеза ППММ при введении хрома и никеля в базовую порошковую смесь приводит к более равномерному распределению металлокерамического каркаса за счет полного проплавления компонентов системы. Это позволяет обеспечить более однородное распределение структурных интерметаллидных составляющих и, соответственно, увеличение механической прочности на 15-30% синтезируемого материала.

3. Введение добавок минералов (монацита, бастнезита) в состав шихты позволяет повысить качество очистки отработавших газов дизелей (выбросы закиси и окиси азота уменьшаются на 35...42 %; угарного газа – на 4...14 %; углеводородов – на 3...10 %), что связано с повышением каталитических свойств получаемых материалов. Изменение процентного содержания монацита и бастнезита в порошковой смеси приводит к увеличению пористости до 60% получаемых материалов при СВ синтезе ППММ.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы доложены на 5 научно-технических конференциях Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова (АлтГТУ) в 2015–2020 гг.; I Всероссийской научно-практической конференции Донского государственного технического университета в 2016 г., г. Таганрог; V Всероссийской научно-практической конференции Рубцовского индустриального института (филиала АлтГТУ) в 2015 г., г. Рубцовск; VIII Международной научно-практической конференции Юргинского технологического института в 2017 г., г. Юрга; научно-технических семинарах АлтГТУ в 2015–2023 гг.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследования, определении методов анализа пористых проницаемых металлокерамических СВС-материалов, изготовлении изделий, разработке составов порошковых смесей для получения заданных материалов в качестве фильтрующих элементов отработавших газов ДВС, экспериментальном исследовании физико-механических характеристик изделий, анализе полученных результатов, написании статей по теме исследования.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 16 работ, в том числе 8 статей в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 4 статьи в журналах, входящих в базу данных SCOPUS и 3 в других изданиях, 1 монография.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и приложений. Работа изложена на 142 страницах, включая 59 рисунков, 38 таблиц и список литературы из 140 наименований. Общий объем диссертации составляет 144 страницы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлены: актуальность темы и требования, предъявляемые к свойствам СВС материала; поставлена цель и задачи исследований; данные исследований, позволяющих определить научную новизну и практическую ценность.

В первой главе проведен анализ научных работ различных авторов по проблеме повышения эффективности очистки отработавших газов фильтрами различной конструкции.

Показана актуальность использования пористых ППММ для решения указанных задач и, в частности, дизелей от вредных примесей и твердых частиц. Но при применении ППММ в качестве фильтров, они подвергаются воздействию экстремальных нагрузок (механические напряжения, высокая температура). На основании проведенного обзора литературы поставлена цель и сформулированы задачи исследования.

Во второй главе «Подготовка порошков и шихты для получения ППММ СВС-методом. Методика и аппаратура экспериментальных исследований пористых проницаемых СВС-материалов» даны описания методики и аппаратуры экспериментальных исследований пористых проницаемых СВС-материалов. Проведено обоснование выбора материалов для исследования, дан анализ оборудования и методов реализации СВС, а также приведено описание аналитического оборудования и методов исследования ППММ.

Порошковые смеси для получения СВС-материалов размалывались на дробилке КИД-100, разделение на фракции осуществлялось ситовым методом.

Исходными компонентами шихты для получения фильтрующих материалов использовались порошки: окалина легированной стали, хром ПХ-1, оксид хрома (IV) Cr_2O_3 , никель ПНК-1, алюминий АСД-1, оксид алюминия Al_2O_3 . Реакцию синтеза проводили на образцах с насыпной плотностью в условиях фронтального горения. А сам процесс горения возбуждался железо-магниевым термитом, который насыпался на поверхность шихты самой формы матрицы. Железо-магниевый термит поджигался электрической дугой никель-хромовой спиралью.

Для рентгенофазового анализа использовался дифрактометр марки ДРОН-6 с CuK_α излучением. С целью автоматизации процесса обработки дифрактограмм использовался пакет программ PDWin.

Исследования микроструктуры образцов на поперечном шлифе проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO 50 (Carl Zeiss, Германия) с приставкой EDSX-Act (Oxford Instruments) и оптическом микроскопе Axio Observer Z1m.

Для исследования механических характеристик (модуля упругости E , предела прочности на сжатие $\sigma_{\text{сж}}$ и изгиб $\sigma_{\text{изг}}$) применялась разрывная машина Р-10.

Измерение пористости проводилась методом гидростатического взвешивания и на основании слепков, полученных с образцов вулканизацией сырой резины. Эффективный диаметр пор фильтрующего материала определялся

металлографически по результатам 250 измерений индивидуальных пор, а величины пор определяли с помощью металлографического универсально-исследовательского микроскопа Carl Zeiss Axio Observer Z1M, инвертированного для работы в отраженном свете.

Для экспериментальных и натуральных исследований разработана методика проведения испытаний из стандартных аппаратов и приборов собрана моторная экспериментальная установка для определения качества очистки отработавших газов ДВС.

В третьей главе «Изготовление ППММ методом СВС» рассмотрена окалина легированной стали + Al_2O_3 (корунд) + Al (алюминий) на основе базового состава шихты.

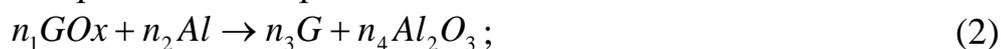
Схема получения ППММ на основе базового состава представлена в виде:



где A – исходные оксиды (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CrO_2 , NiO , Fe_3O_4 , FeO); B – металлы-восстановители (Al, Ni, Cr); C – неметаллы (C, Si, SiO_2 , Ca); D – конечные продукты горения, в том числе интерметаллиды (Cr_5Al_8 , NiAl, Ce, Pd); E – оксиды металлов-восстановителей (Al_2O_3 , Cr_2O_3); n_a , n_b , n_c , m_d , m_e – стехиометрические коэффициенты начальных реагентов и продуктов синтеза.

Для получения и формирования ППММ методом СВС выделены следующие стадии: инициирование горения, СВС-реакция, плавление, фазоразделение, остывание и фазовые переходы.

На первой стадии протекают две реакции восстановления:



где n_n , m_m – стехиометрические коэффициенты; G – металл, C – углерод; CO – оксид углерода; Al – алюминий; Al_2O_3 – оксид алюминия; GOx – оксид металла; O – кислород.

Реакция (2) всегда экзотермическая ($Q_2 \sim 4 \cdot 10^6$ Дж/кг), а реакция (3) – эндотермическая. Таким образом, реакция (2) является преобладающей при СВС.

С учетом следующего базового состава шихты реакция протекает по схеме

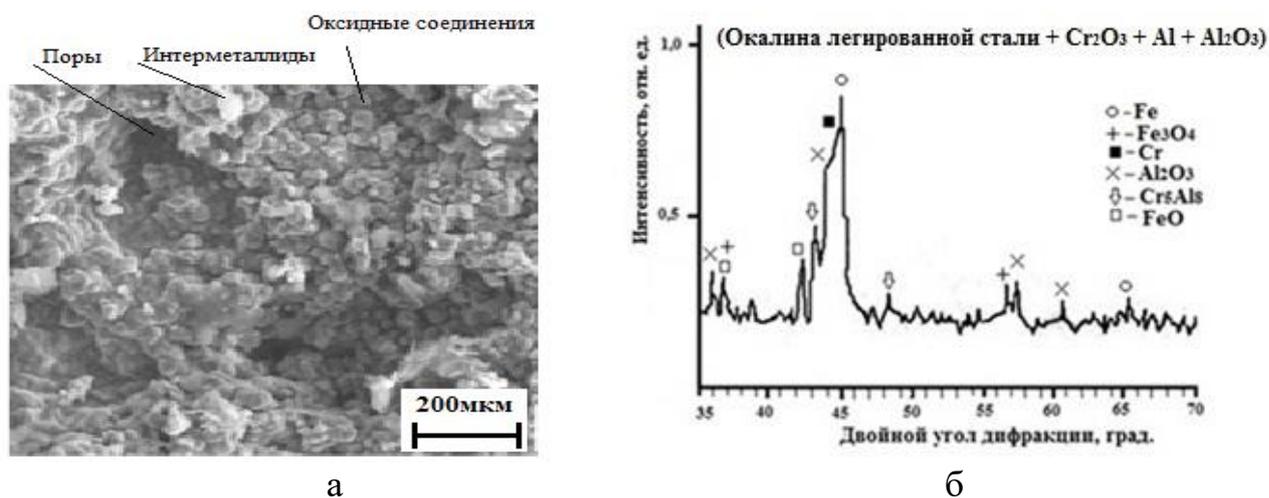


Возникновение самораспространяющийся высокотемпературного синтеза происходит с поверхности шихты и распространяется по глубине его объема. В итоге образуется металлокерамический материал с образованием жесткого каркаса и поровой структуры, которые возникают за счет распространения расплава в реакционной зоне и десорбции газов и существенно меняют образовавшуюся форму пор.

В результате получается металлокерамический материал. С целью повышения физико-механических и эксплуатационных свойств ПМММ в исходную шихту тройной системы введены оксид хрома и легирующие элементы Cr, Ni.

В процессе СВС оксид хрома в составе исходной шихты вместе с окалиной стали участвует в металло-восстановительных реакциях при температуре 2250 К. Увеличение содержания оксида хрома в исходной шихте свыше 17,5 масс. % приводит к высвобождению хрома и дополнительному легированию металлокерамического каркаса. Происходит увеличение объема жидкого расплава, частично заполняющего ранее образованные поры и, как следствие, пористость снижается.

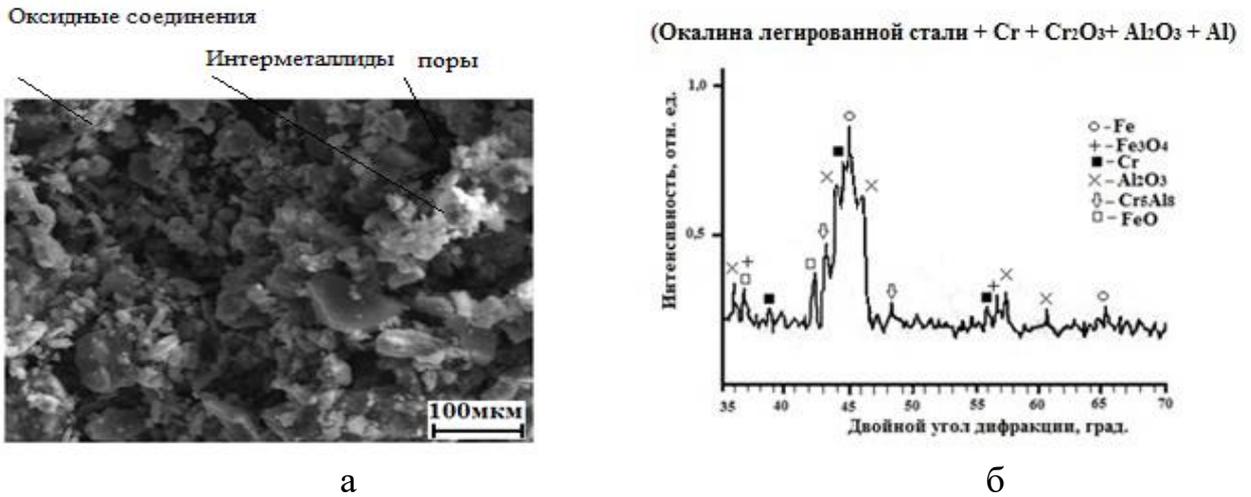
Исходя из анализа процесса синтеза и продуктов взаимодействия в системе базового состава с добавлением оксида хрома, происходит интенсивное реагирование компонентов при горении во время СВС и одновременное формирование фаз оксидных продуктов. При этом основу материала составляют хром, интерметаллидное соединение Cr_5Al_8 , а также оксиды алюминия α - и ψ -модификации (рисунок 1), где светлые включения идентифицированы как хром, серые – как металлокерамика, а черные – как поры в соответствии с расшифровкой дифрактограммы.



a – микроструктура, *б* – дифрактограмма

Рисунок 1 – Пористый СВС-материал с добавлением 12 масс. % оксида хрома

Введение хрома как легирующего элемента используется для изготовления ППММ не только в качестве каталитического материала, но и для регулирования его физико-механических свойств. Более того, являясь α -стабилизирующим по отношению к металлам с более низкой температурой плавления, Cr приводит к формированию более однородной структуры в конечном продукте. Микроструктура ППММ с добавлением в шихту хрома представлена на рисунке 2а, а дифрактограмма – на рисунке 2б.

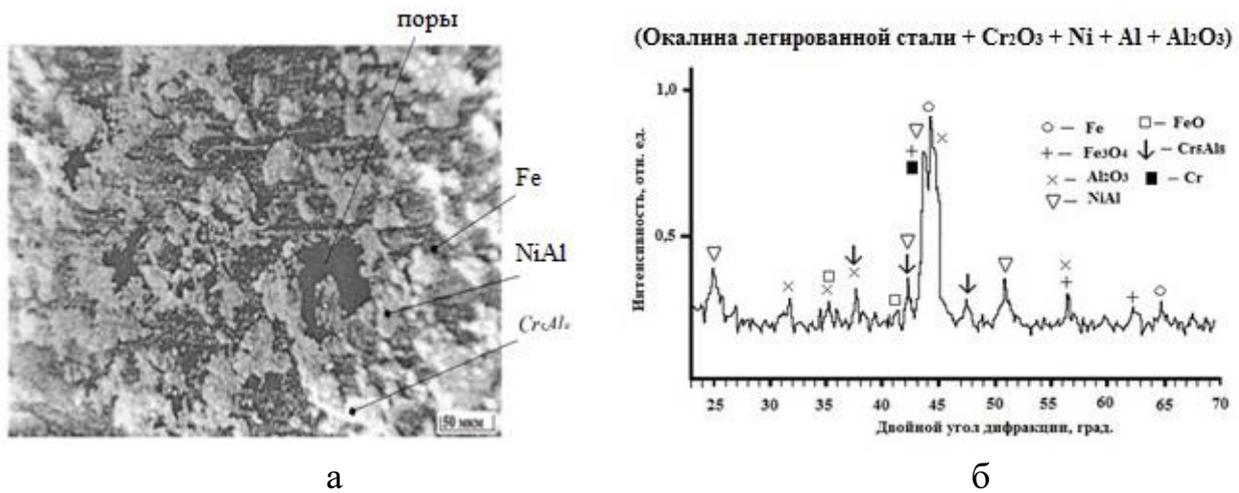


а – микроструктура, *б* – дифрактограмма

Рисунок 2 – Пористый СВС-материал с добавлением 7 масс. % хрома

Никель вводился в шихту с целью стабилизации растекания расплава реагентов в процессе взаимодействия. Кроме этого, Ni способствует образованию прочного каркаса пористого материала, а также увеличению удельной поверхности за счет неравномерного растекания расплавов по поверхности частиц железа.

Микроструктура полученного материала на основе базового состава шихты с добавлением никеля, хрома и оксида хрома, представлена на рисунке 3а, дифрактограмма – на рисунке 3б.



а – микроструктура, *б* – дифрактограмма

Рисунок 3 – Пористый СВС-материал с добавлением 10 масс. % никеля

Исследования фазового состава показали, что введение никеля в шихту упрочняет полученный материал и уменьшает, но при этом уменьшает средний диаметр пор.

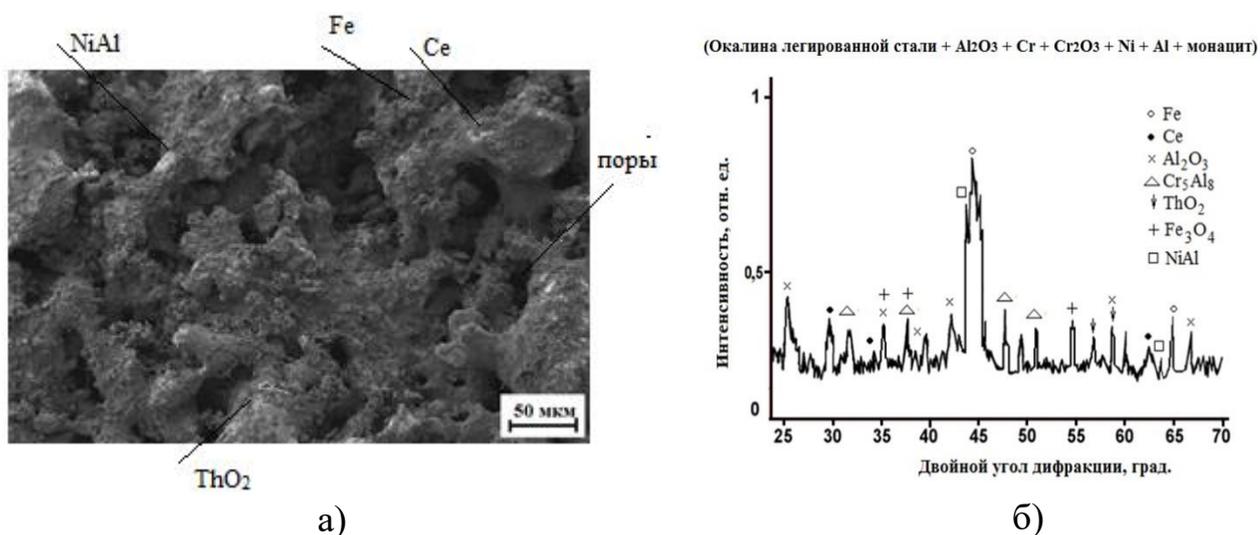
Введение в шихту минералов, содержащих редкоземельные металлы (церий (Ce), торий (Th)), а именно монацита или бастнезита, оказывает влияние на

физико-механические и функциональные свойства СВС-материалов.

В работе использовали порошки природных минералов Ануйского месторождения (Казахстан): монацит и бастнезит, содержащие церий и торий в малых количествах (0,01÷0,001 масс. %). Как показали эксперименты, введение в состав шихты монацита и бастнезита в количестве 10÷20 масс. % достаточно, чтобы влиять на физические и функциональные свойства ППММ СВС-материалов.

Исследования микроструктуры и фазового состава СВС-материалов с монацитом показывают появление в их составе церия и оксида тория. Кроме того, при увеличении процентного содержания монацита увеличивается пористость материала и одновременно происходит рост значений эффективного диаметра пор.

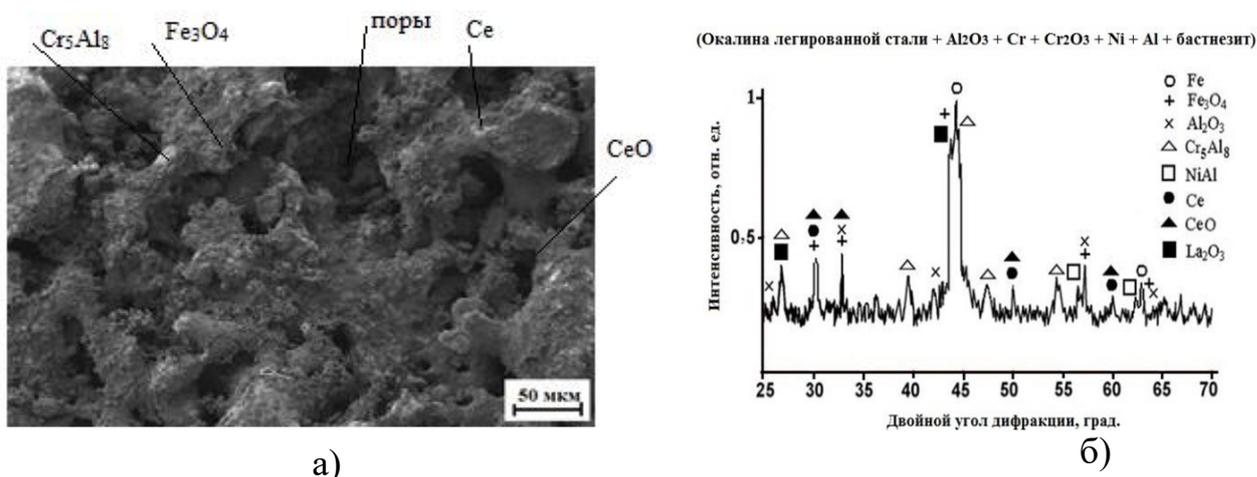
Микроструктура синтезированного материала с монацитом представлена на рисунке 4а. Дифрактограмма для данного состава показана на рисунке 4б.



а) – микроструктура; б) – дифрактограмма

Рисунок 4 – Пористый СВС-материал с добавлением 16 масс. % порошка монацита

Экспериментальные исследования показали изменения структурных и фазовых характеристик при введении руды бастнезита. Микроструктура материалов с бастнезитом приведена на рисунке 5а, а дифрактограмма этого материала – на рисунке 5б. Исходя из анализа фазового состава материала с бастнезитом и без него, наблюдаются изменения. При добавлении бастнезита в шихту наблюдается изменение фазового состава готового ППММ, что обусловлено присутствием в указанном минерале церия и его оксида.



а) – микроструктура; б) – дифрактограмма
 Рисунок 5 – Пористый СВС-материал с добавлением 14 масс. % порошка бастнезита

В четвертой главе «Влияние компонентов шихты на физико-механические свойства полученных методом СВС пористых проницаемых металлокерамических материалов» рассмотрено влияние реагентов шихты на физико-механические свойства пористых проницаемых металлокерамических материалов.

Показана, что прочность материала сжатие и изгиб зависит от содержания железа в составе шихты. Экспериментально получена зависимость изменения $\sigma_{\text{изг}}$ от оксидов Fe (в основном Fe_2O_3) в составе шихты. С увеличением содержания оксидов железа с 45 до 60 % значение $\sigma_{\text{изг}}$ уменьшается с 3,6...5,25 МПа до 2,3...3,1 МПа. Прочность материала резко снижается.

Для базового варианта шихты было принято содержание оксида железа равное 47,5%, соответственно, значения $\sigma_{\text{сж}}$ находятся в пределах 9,25...11,0 МПа, а значения $\sigma_{\text{изг}}$ – в пределах 2,9...3,25 МПа.

Введение хрома с массовым содержанием от 5,0 до 8,0 % обуславливает фактически линейную зависимость модуля упругости от содержания этого компонента. Данные исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние концентрации Cr в составе шихты на физико-механические свойства ППММ.

Характеристики	Контрольные образцы			
	1	2	3	4
Содержание компонентов шихты, масс. %				
Хром	5	6	7	8
Физико-механические свойства (усредненные значения)				
Прочность при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$, МПа	8,9	10,4	11,2	12,0
Прочность при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$, МПа	3,7	4,3	4,9	5,2
Средний диаметр пор d , мкм	194	188	178	165
Пористость P , %	34	38	44	56

Увеличение концентрации хрома до 8,0 масс. % приводит к изменению свойств материала: увеличиваются прочность при сжатии до 12,0 МПа, прочность при изгибе до 5,2 МПа, пористость до 56 %. При этом средний диаметр пор уменьшается до 165 мкм.

Образованию металлокерамического каркаса на основе окислы легированной стали, Al_2O_3 и алюминий в немалой степени способствует оксид хрома при его введении в исходную шихту в количестве 16–19 масс. %. При этом он активно участвует в восстановительных реакциях. Уменьшение механической прочности на сжатие и изгиб ППММ характерно при повышении концентрации оксида хрома до 19 масс. % в шихте. Влияние концентрации оксида хрома на физико-механические свойства ППММ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства ППММ в зависимости от концентрации Cr_2O_3

Характеристики	Контрольные образцы			
	1	2	3	4
Содержание компонентов шихты, масс. %				
Оксид хрома	16	17	18	19
Физико-механические свойства (усредненные значения)				
Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа	13,1	12,4	11,7	10,1
Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	5,1	4,5	3,4	3,1
Средний диаметр пор d , мкм	145	165	212	239
Пористость P , %	48	44	39	29

Как видно из таблицы 2, увеличение концентрации Cr_2O_3 с 16 до 19 масс. % снижает прочность при сжатии и изгибе, при этом возрастает диаметр пор.

Введение в реакционную среду никеля Ni в количестве от 5 до 12 масс. % приводит к уменьшению скорости реакции и, как следствие, замедлению разделения возникающих в процессе реакции фаз. Это сказывается на уменьшении размера пор и способствует их более равномерному распределению при теплоотводе газов. Это в конечном итоге приводит к увеличению прочности на сжатие и изгиб.

Влияние концентрации никеля Ni (%) в составе шихты на физико-механические свойства ППММ проиллюстрировано в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-механические свойства пористых проницаемых материалов в зависимости от концентрации Ni

Характеристики	Контрольные образцы			
	1	2	3	4
Содержание компонентов шихты, масс. %				
Никель	5	8	10	12
Физико-механические свойства (усредненные значения)				
Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа	6,9	9,5	10,6	11,9
Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	3,5	5,4	6,1	7,2
Средний диаметр пор d , мкм	180	165	145	118
Пористость P , %	47	41	34	30

Введение в шихту монацита оказывает влияние на свойства материала. В частности, пористость материала при увеличении доли монацита с 14 до 17 масс. % увеличивается в 1,2 раза и одновременно происходит рост значений эффективного диаметра пор d_{II} в 1,4 раза. Прочность материала с использованием монацита уменьшается не значительно. (рисунок 6).

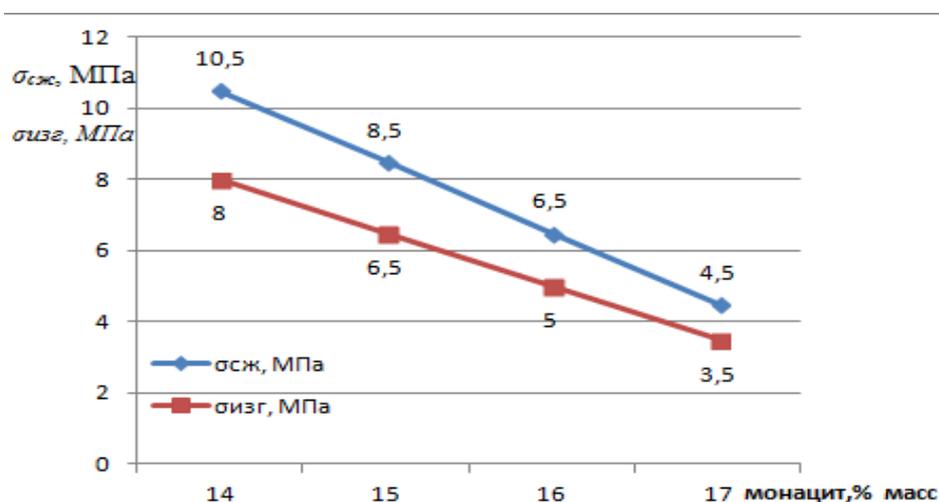


Рисунок 6 – Влияние содержания в шихте монацита ППММ на прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$) и изгибе ($\sigma_{изг}$)

Содержание монацита с 14 до 17 масс. % в шихте приводит к снижению механической прочности на сжатие $\sigma_{сж}$ с 10,5 до 4,5 МПа, а механическая прочность на изгиб $\sigma_{изг}$ снижается с 8,0 до 3,5 МПа.

Аналогичная ситуация наблюдается и при введении в шихту бастнезита в количестве 14–17 масс. %. Возрастает пористость и диаметр пор.

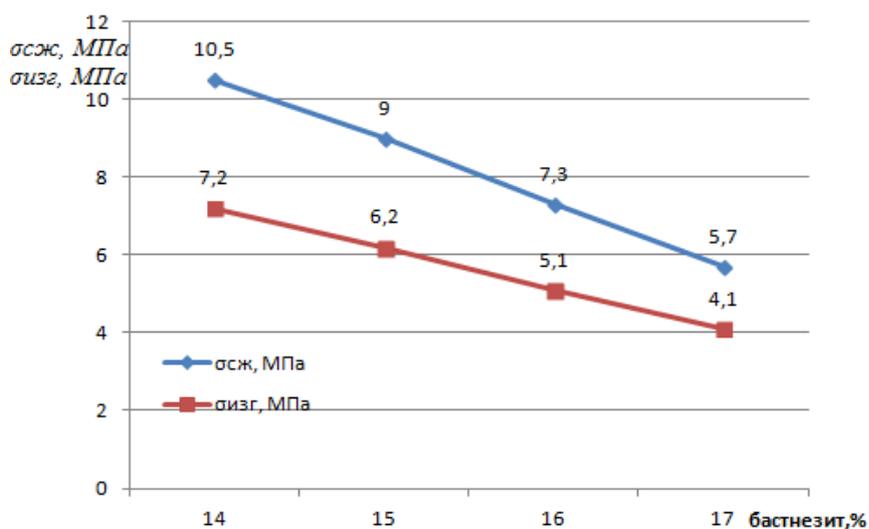


Рисунок 7 – Зависимость механической прочности СВС–материала от содержания в шихте бастнезита

Прочность ППММ с использованием бастнезита в шихте с 14 до 17 масс. % прочность на сжатие $\sigma_{сж}$ снижается с 10,5 до 5,7 МПа, а прочность на изгиб $\sigma_{изг}$ в шихте снижается с 7,2 до 4,1 МПа.

Исследования влияния концентрации бастнезита на прочность материалов показало ее существенное влияние на механическую прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе $\sigma_{изг}$ (рисунок 7).

В пятой главе «Расчет химического состава компонентов шихты» построены аналитические зависимости физико-механических свойств пористых проницаемых материалов на основе экспериментальных данных. Разработан алгоритм (рисунок 8) и программа расчета содержания легирующих элементов, вводимых в шихту в зависимости от требуемых физико-механических свойств: модуля упругости E , механической прочности на сжатие $\sigma_{сж}$, механической прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, среднего диаметра пор d , пористости P .

На основе экспериментальных данных построены точечные диаграммы зависимости физико-механических свойств пористых проницаемых материалов (модуль упругости E , механическая прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, механическая прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, средний диаметр пор d , пористость P) от концентрации элементов шихты.

Произведена математическая аппроксимация экспериментальных данных получена математическая регрессионная зависимость. Построение регрессионных математических зависимости происходило в следующем порядке:

1. Определение независимости факторов (Ni, Cr, Cr₂O₃) с помощью корреляционного анализа.
2. Расчет влияния факторов на физико-механические свойства (модуль упругости E , механическая прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, механическая прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, средний диаметр пор d , пористость P) корреляционным анализом.
3. Построение регрессионных зависимостей.

В качестве оценки генерального коэффициента корреляции r используется коэффициент корреляции Браве–Пирсона.

Регрессионные модели имеют следующий вид:

$$E = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = a_0 e^{a_1 Ni} \cdot a_2 e^{a_3 Cr} \cdot a_4 e^{a_5 Cr_2O_3}, \quad (5)$$

$$d = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 Ni + a_2 Ni^2) \cdot a_3 e^{a_4 Cr} \cdot a_5 e^{a_6 Cr_2O_3}, \quad (6)$$

$$\sigma_{сж} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 \ln(Ni)) \cdot (a_2 + a_3 \ln(Cr)) \cdot (a_4 + a_5 \ln(Cr_2O_3)), \quad (7)$$

$$\sigma_{изг} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = a_0 e^{a_1 Ni} \cdot (a_2 + a_3 \ln(Cr)) \cdot (a_4 + a_5 \ln(Cr_2O_3)), \quad (8)$$

$$P = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 Ni) \cdot a_2 e^{a_3 Cr} \cdot (a_4 + a_5 Cr_2O_3). \quad (9)$$

Методом наименьших квадратов рассчитаны коэффициенты регрессионных зависимостей. Среднее отклонение составляет 3,33 %. Проверка значимости модели регрессии проводится с использованием F -критерия.

Сравнительный анализ параметров, рассчитанных по модели, и экспериментальных образцов показал, что расхождение не превышает 15%.

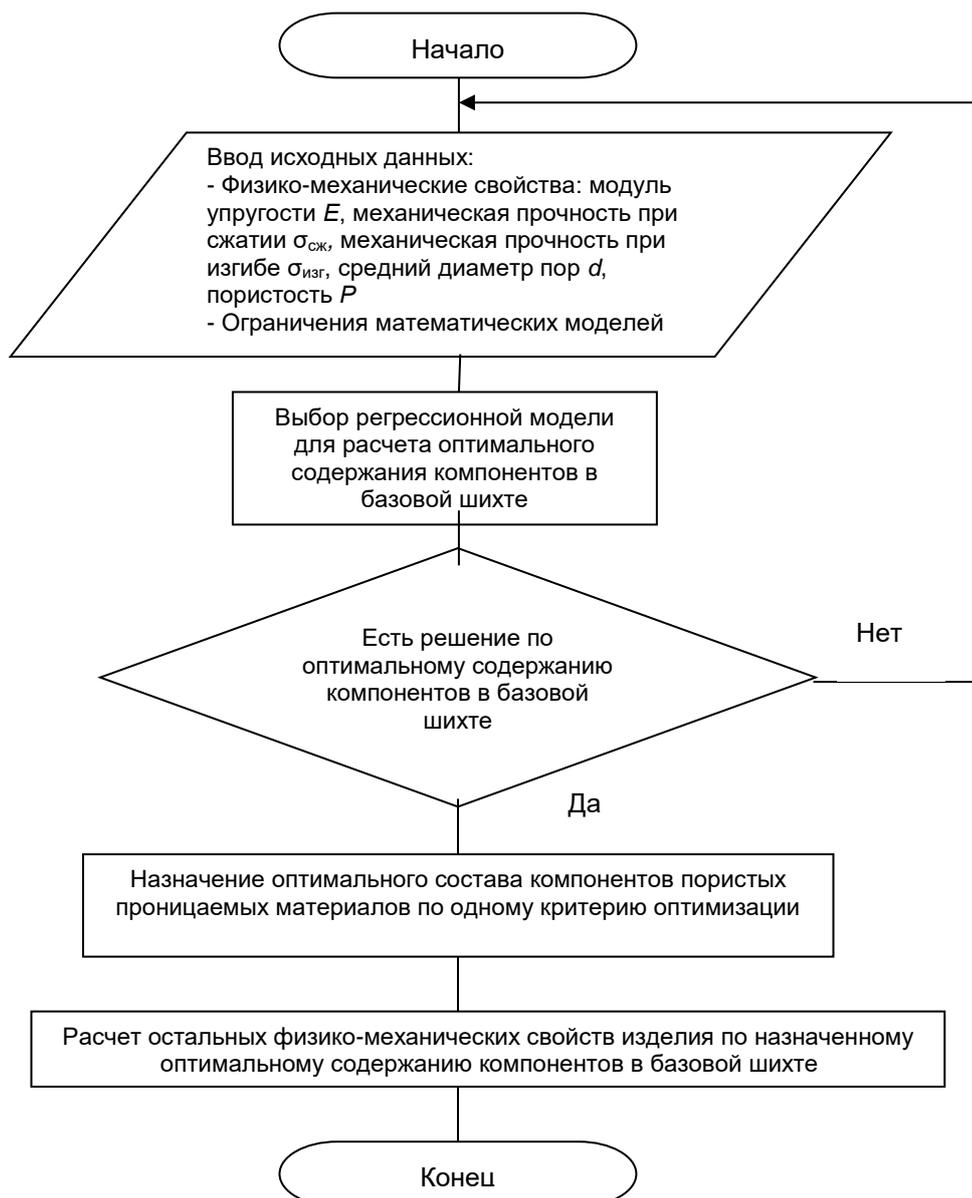


Рисунок 8 – Алгоритм расчета компонентов шихты

В шестой главе «Эксплуатационные исследования СВС-фильтров по очистке отработавших газов дизелей» представлены результаты экспериментальных исследований эксплуатационных свойств СВС-фильтров из ППММ, апробация и внедрение результатов исследования.

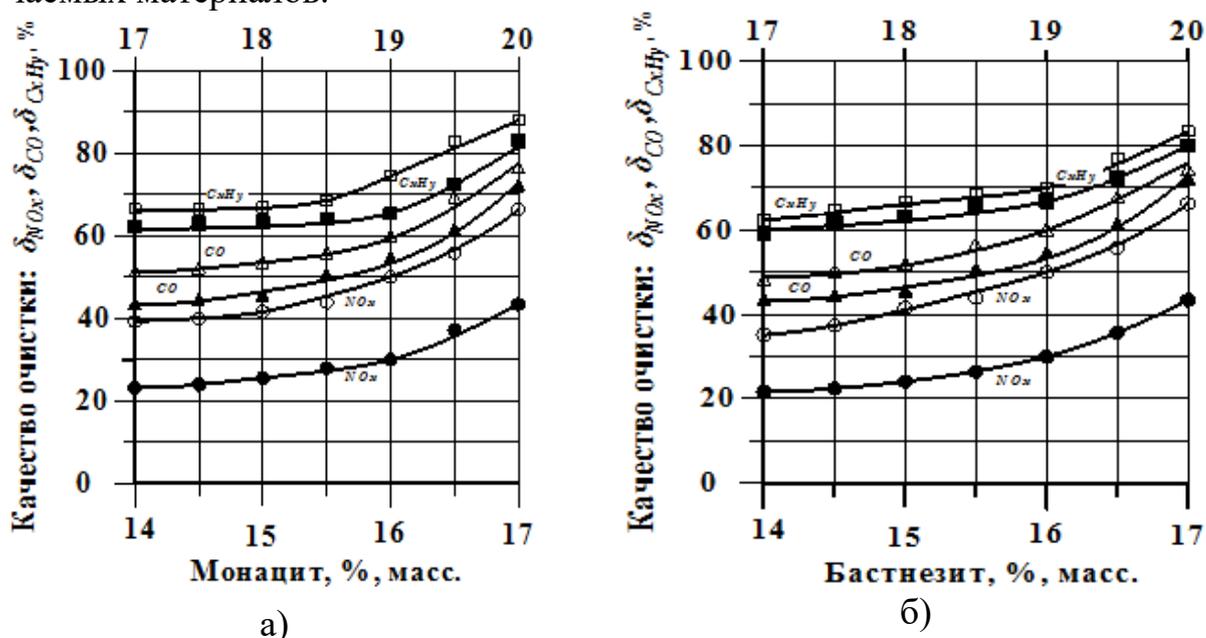
Для определения вибростойкости пористых проницаемых материалов в качестве фильтров очистки использовались образцы в виде втулок диаметром $40 \pm 0,05$ мм с толщиной стенки $3 \pm 0,25$ мм и высотой 100 ± 2 мм. Номинальный пропускной поток газов всего фильтра составлял 600 до 1000 м³/ч при перепаде давления до 600 мм вод. ст.

Были проведены эксперименты определяющие влияние технологических процессов на вибрационные свойства пористых проницаемых металлокерамических материалов. Эксперименты показали: время смешивания порошков шихты в интервале 5–8 часов, предварительный нагрев формы с шихтой в пределах 573–673 К, время термического отпуска изделий из ППММ в

интервале 1–6 часов не влияют на частоту собственных колебаний, т.е. слабо зависит от вибрации.

Разработанная в АЛГТУ комплексная стендовая установка, позволило изучить физико-технические и эксплуатационные свойства. С целью определения количественной и качественной оценки эффективности очистки отработавших газов были проведены испытания серийными двигателями 6Ч15/15 и 6Ч15/18 (производитель ОАО «Барнаултрансмаш»). Результаты натурных исследований были сопоставлены с результатами испытаний, полученных стандартными заводскими фильтрами (используемые в серийных фильтрах).

Экспериментально установлено, что СВС фильтры на основе ППММ, в состав шихты, которых вводили природные минералы (монацит или бастнезит), повышают качество очистки отработавших газов дизелей по сравнению с обычными фильтрами. В частности, выбросы оксида азота снижаются более чем на 40 %. При этом качество очистки зависит от концентрации минералов (рисунок 9) и связано в первую очередь с появлением церия, оксидов церия и тория в структуре материала, которые повышают каталитические свойства получаемых материалов.



●, ▲, ■ – фильтры без минерала; ○, △, □ – фильтры с минералом

Рисунок 9 – Влияние содержания в шихте природных минералов (монацита и бастнезита) на качество (δ , %) очистки отработавших газов при температуре 800 К

Результаты научно-исследовательской работы по эффективной очистке отработавших газов дизелей за счет использования металлокерамических фильтров приняты к применению на ООО "МАЗСЕРВИС" и используются в учебном процессе в АлтГТУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей диссертационной работы проведены исследования, посвященные влиянию легирующих добавок и минералов на структурно-фазовое состояние пористых проницаемых СВС-материалов и их свойства. Получены следующие результаты и сделаны выводы.

1. Введение более 17,5 масс. % оксида хрома в базовую смесь приводит к резкой интенсификации процесса газоотвода, диаметр пор может превышать 200–250 мкм, пористость уменьшается на 20...30 %. Снижаются модуль упругости до 105...110,0 МПа, прочность при сжатии до 9–10 МПа, прочность при изгибе до 2,8–3,5 МПа. Уменьшение прочности полученного СВС-материала обусловлено образованием оксидов разных групп в структуре ППММ.

2. Введение в порошковую смесь никеля и хрома приводит к изменению структуры и процесса фазообразования в продуктах реакции:

- введение до 8 масс. % хрома в состав шихты приводит к равномерному распределению металлического компонента в металлокерамическом каркасе, появлению интерметаллического соединения Cr_5Al_8 и, соответственно, изменению свойств материала: увеличиваются модуль упругости до 116,2 МПа, прочность при сжатии до 12,0 МПа, прочность при изгибе до 5,2 МПа, пористость до 56 %. При этом средний диаметр пор уменьшается до 165 мкм;

- введение до 12 масс. % никеля в исходную шихту приводит к формированию в реакционной системе интерметаллидов NiAl , Ni_2Al_3 , Fe_3Al , что обуславливает увеличение растворимости Ni в Al, уменьшает разделение по фазам и, соответственно, изменяются свойства материала: модуль упругости увеличивается до 110,3 МПа; прочность при сжатии увеличивается до 11,9 МПа; прочность при изгибе увеличивается до 7,2 МПа; средний диаметр пор уменьшается до 118 мкм; пористость уменьшается до 30%.

Таким образом, легирование СВС-материалов металлическими компонентами позволяет направленным образом изменять структуру и фазовый состав конечного продукта.

3. Структурно-фазовый анализ материалов, полученных при введении минералов (монацита, бастнезита) в шихту показал, что структура изменяется незначительно. Одновременно качественно изменяется фазовый состав материала: появляются церий, оксид церия и торий. Увеличение концентрации монацита и бастнезита в шихте до 17 масс. % приводит к снижению прочности материала на сжатие и изгиб более чем в 1,5 раза, средний диаметр пор увеличивается до 170 мкм, пористость материала возрастает до 60 %.

4. На основе экспериментальных данных построены аналитические зависимости физико-механических свойств пористых проницаемых материалов (модуль упругости, прочность при сжатии, прочность при изгибе, средний диаметр пор, пористость) от содержания компонентов в шихте. Предложена методика расчета содержания легирующих элементов и оксида хрома, вводимых в шихту, в зависимости от требуемой прочности изделия.

5. Экспериментальные исследования фильтров-нейтрализаторов отработавших газов дизелей, на основе разработанных и изготовленных ППММ

показали, что показатели содержания вредных выбросов при очистке отработавших газов дизелей уменьшаются (закись и окись азота – на 35...42 %; угарный газ – на 4...14 %; углеводороды – на 3...10 %). Введение минералов монацита и бастнезита в состав шихты увеличивает качество очистки газов, что связано с повышением каталитических свойств получаемых материалов. Моторесурс изготовленных СВС-фильтров составляет 600...1000 тысяч часов в зависимости от режимов и условий работы дизелей.

6. Сравнительный анализ составов шихты показал снижение расходов на сырье и материалы для производства единицы фильтра катализатора-нейтрализатора на 49,4% при использовании минералов монацита и бастнезита.

7. Результаты работы приняты к применению при проведении ремонта, технического обслуживания и модернизации дизель-редукторных агрегатов на ООО "МАЗСЕРВИС". Ожидаемый экономический эффект составил не менее 170 тыс. рублей.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки. Представленные в диссертационной работе исследования можно рекомендовать для получения многокомпонентных соединений, обладающих широким спектром структурных, физико-механических и эксплуатационных свойств.

При дальнейшем развитии темы следует обратить внимание на факторы, оказывающие существенное влияние на физико-механические свойства ППММ, такие как качество смешивания порошков шихты, способ нагрева шихты (использовать объемный нагрев), время термического отпуска образцов.

Изменяя температуру и скорость горения можно синтезировать материалы с различной структурой. Скорость горения влияет на изменение физико-механических свойств СВС-материалов. С уменьшением скорости горения увеличивается прочность на сжатие и изгиб, но снижается пористость ППММ; при увеличении скорости горения увеличивается пористость, но снижаются механические характеристики. Скорость горения можно регулировать составом шихты путем включения дополнительных легирующих компонентов с различной дисперсностью.

Используя легирующие добавки и рудные материалы можно синтезировать материалы с изотропной и анизотропной структурами, имеющие однородную или переменную пористость.

Список основных публикаций по теме диссертации

Научные издания, рекомендованные ВАК

1. **Канапинов, М.С.** Пористые проницаемые металлокерамические СВС-материалы на основе окалина легированной стали природного минерала ильменита / Канапинов М.С., Г.М. Кашкаров, Т.В. Новоселова, А.А. Ситников, Н.П. Тубалов, О.В. Яковлева // Перспективные материалы. – 2020. – № 6. – С. 38–46.

2. Канапинов, М.С. Металлокерамические пористые проницаемые материалы с каталитическими свойствами / **М.С. Канапинов**, Г.М. Кашкаров, Т.В. Новоселова, А.А. Ситников, Н.П. Тубалов // Перспективные материалы. –

2019. – № 1. – С. 54–64.

3. Канапинов, М.С. Пористые проницаемые металлокерамические материалы на основе оксидов железа с добавками размола руд полиметаллов / М.С. Канапинов, А.В. Маецкий, А.А. Ситников, Н.П. Тубалов, В.В. Ковалев // Новые огнеупоры. – 2018. – №7. – С. 58–65.

4. Бакланов, А.Е. 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 // Ползуновский вестник. – 2016. – №2. – С. 205–212.

5. Канапинов, М.С. Пористые проницаемые каталитические металлокерамические материалы с использованием руд полиметаллов / М.С. Канапинов // Ползуновский вестник. – 2017. – № 4 – С. 156–163.

6. Яковлева, О.В. Пористые проницаемые металлокерамических СВС-материалов с использованием руды монацита / О.В. Яковлева, А.А. Ситников, Н.П. Тубалов, М.А. Коломеец, Т.В. Новоселова, М.С. Канапинов // Ползуновский вестник – 2017. – №7. – С. 119–128.

7. Канапинов, М.С. Влияние технологических процессов на физико-механические свойства вибростойких пористых проницаемых металлокерамических материалов / М.С. Канапинов, Г.М. Кашкаров, О.В. Яковлева, А.А. Ситников, Н.П. Тубалов // Ползуновский вестник. – 2018. – №2 – С. 140–145.

8. Канапинов, М.С. Использование руды ксенотима при получении пористых проницаемых каталитических материалов для очистки отработавших газов дизелей в нейтрализаторах / Канапинов М.С., Горлова Н.Н., Медведев Г.В., Свистула А.Е. // Ползуновский вестник. – 2020. – № 4. – С. 147–152.

Научные издания Web of Science и Scopus

9. Kanapinov, M.S. Ceramic Porous Materials with Catalytic Properties / M.S. Kanapinov, G.M. Kashkarov, T.V. Novoselova, A.A. Sitnikov, N.P. Tubalov // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Vol. 10, No. 5, pp. 1085–1092.

10. 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, N.P.Tubalov & V.V. Kovalev // Refractories and Industrial Ceramics – 2018. – vol. 59, iss. 4. pp. 378–385.

11. Kanapinov, M.S. Permeable Cermet SHS Materials Based on Alloy-Steel Scale and Ilmenite for Cleaning Diesel Engine Exhaust Gases / G.M. Kashkarov, O.A. Lebedeva, N.P. Tubalov, O.V. Yakovleva, T.V. Novoselova // Refractories and Industrial Ceramics. – 2019. – Vol. 60, № 3. – С. 271–274.

12. Kanapinov, M.S. Effect of Charge Components on the Physical and Mechanical Properties of Porous Permeable Cermet / G.M. Kashkarov, N.P. Tubalov, T.V. Novoselova, L.V. Tolmacheva // Refractories and Industrial Ceramics. – 2021. – Vol. 61, № 6. – P. 671–674.

В других изданиях

13. **Канапинов, М.С.** Пористые проницаемые СВС-материалы на основе оксидов железа и алюминия с использованием руд полиметаллов / Г.М. Кашкаров, А.А. Ситников, Н.П. Тубалов, О.В. Яковлева // Ползуновский альманах. – 2019. – № 3. – С. 103–111.

14. **Канапинов, М.С.** Пористые СВС-материалы на основе окалина легированной стали природного минерала ильменита / Г.М. Кашкаров, Т.В. Новоселова, А.А. Ситников, Н.П. Тубалов, О.В. Яковлева // Ползуновский альманах. – 2019. – № 3. – С. 129–135.

15. **Канапинов, М.С.** Свойства вибростойких пористых СВС-материалов, связанных с изменением технологических процессов / Г.М. Кашкаров, А.А. Ситников, Н.П. Тубалов, О.В. Яковлева // Ползуновский альманах. – 2019. – № 3. – С. 142–146.

Монография

16. Бакланов, А.Е. СВС-материалы для очистки отработавших газов дизелей: монография / А.Е. Бакланов, О.Е. Бакланова, **М.С. Канапинов**, С.Б. Канапинов, А.В. Маецкий, Т.В. Новоселова, А.А. Ситников, Н.П. Тубалов // Усть-Каменогорск: Изд-во ВКГТУ, 2016. – 131 с.