

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Алтайский государственный технический
университет им. И.И. Ползунова»

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**

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Ситников Александр Андреевич

Барнаул 2023

Оглавление

Введение	5
Глава 1 Основные физико-технические принципы изготовления пористых проницаемых металлокерамических материалов методом СВС, используемых для очистки отработавших газов ДВС	13
1.1 Пористые проницаемые материалы (ППММ), используемые для фильтрации газовых сред	13
1.2 СВС технологии для получения ППММ.....	19
1.2.1 Классические модели волны твердопламенного горения.....	19
1.2.2 СВС – способ получения пористых материалов	21
1.3 Пористый проницаемый СВС-материал	22
1.4 Механические нагрузки при фильтрации отработавших газов дизелей пористыми проницаемыми металлокерамическими материалами	25
1.5 Заключение по главе 1	29
Глава 2 Подготовка порошков и шихты для получения ППММ методом СВС. Методика и аппаратура экспериментальных исследований вибростойких пористых проницаемых СВС-материалов	32
2.1 Подготовка компонентов шихты и изготовление пористого проницаемого металлокерамического материала	32
2.1.1 Получение порошков из металлов и неметаллов.....	32
2.1.2 Определение дисперсности порошков	33
2.1.3 Дисперсность порошков и их характеристики.....	33
2.1.4 Гранулометрический состав порошков шихты	38
2.1.5 Подготовка шихты.....	39
2.1.6 Инициирование реакции СВС	39
2.2 Исследование свойств полученных ППММ	44
2.2.1 Микроструктурный и фазовый анализ.....	45
2.2.2 Определение физико-механических свойств ППММ.....	45
2.2.3 Определение размера пор и пористости ППММ	47
2.3 Выводы по главе 2	48
Глава 3 Изготовление пористых проницаемых металлокерамических материалов (ППММ) методом СВС.....	50
3.1 Получение ППММ на основе базового состава окалина легированной стали+Al ₂ O ₃ +Al.....	50
3.2 СВС-материалы на основе алюминия, оксидов железа и алюминия, а также с добавками никеля, хрома и оксидов хрома.....	55
3.3 Введение в шихту оксида хрома	56

3.4 Влияние хрома на СВС синтез ППММ	58
3.5 Влияние никеля на СВС синтез ППММ	60
3.6 Многокомпонентная шихта	61
3.7 ППММ СВС-материалы с добавками минералов, содержащих редкоземельные материалы	62
3.7.1 СВС-материалы, полученные с добавками минерала монацита	64
3.7.2 СВС-материалы, полученные с добавками минерала бастнезита	66
3.8 Выводы по главе 3	68
Глава 4 Влияние компонентов шихты на физико-механические свойства пористых проницаемых металлокерамических материалов, полученных методом СВС	70
4.1 Влияние компонентов шихты на физико-механические свойства ППММ. 70	
4.1.1 Влияние содержания оксида железа в базовой шихте на механические свойства композиционного материала	70
4.1.2 Влияние хрома на физико-механические свойства ППММ	71
4.1.3 Влияние оксида хрома на физико-механические свойства ППММ.....	72
4.1.4 Влияние никеля на механические свойства ППММ.....	72
4.2 Физико-механические характеристики ППММ с добавками полиметаллических минералов	74
4.2.1 Добавки в шихту монацита	74
4.2.2 Добавление в шихту бастнезита	75
4.3 Выводы по главе 4	77
Глава 5 Расчет химического состава компонентов шихты	79
5.1 Математическая интерпретация физико-механических свойств пористых проницаемых материалов в зависимости от содержания компонентов никеля, хрома и оксида хрома в базовой шихте.....	79
5.2 Расчет содержания компонентов (Ni, Cr, Cr ₂ O ₃) в базовой шихте по физико- механическим свойствам пористых проницаемых материалов	100
5.3 Выводы по главе 5	105
Глава 6 Эксплуатационные исследования СВС-фильтров по очистке отработавших газов дизелей	106
6.1 Воздействие вибрации на ППММ, полученные методом СВС.....	106
6.2 Комплекс для изучения вибрационных свойств ППММ. Методика проведения исследований.....	107
6.3 Технологические режимы и факторы влияния на свойства ППММ в условиях вибрации	109

6.4 Комплексная стендовая установка для исследования качества очистки отработавших газов дизелей СВС-фильтрами	113
6.5 Результаты исследования очистки отработавших газов дизелей.....	116
6.6 Апробация результатов исследования	119
6.7 Выводы по главе 6	120
Заключение.....	122
Список литературы.....	125
Приложение А.....	143
Приложение Б	144

Введение

Актуальность темы. Развитие машиностроения в современных условиях предъявляет повышенные требования к качеству и интенсивности режимов эксплуатации узлов и агрегатов машин и соответственно предъявляет повышенные требования к 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, обеспечивающим возможность получения целого ряда продуктов с уникальным комплексом эксплуатационных свойств, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Процесс разработан академиком Мержановым А.Г., его развитие продолжено профессором Максимовым Ю.М. в Томской школе, а затем профессором Евстигнеевым В.В. в Барнауле.

Пористые проницаемые материалы, получаемые с использованием технологии СВС, обладают целым рядом преимуществ, включая низкую энергоемкость изготовления, создание материалов с требуемыми физико-механическими и функциональными свойствами, достаточную механическую прочность, коррозионную стойкость при использовании в энергетических и автотранспортных средствах.

Пористые СВС-материалы на основе окалина легированной стали (отходов машиностроения и металлургии) с добавлением в шихту минералов монацита и бастнезита, содержащих в незначительных количествах редкоземельные элементы церий и торий и их оксиды (на уровне радиоактивного фона), позволяют создавать не только фильтры, но и фильтры-нейтрализаторы вредных отработанных газов в промышленности и на транспорте. Последние 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 разработки 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 целый ряд продуктов, в том числе пористых материалов, способных работать в условиях высоких температур, механических нагрузок и т.д.

Благодаря наличию в пористых материалах системы взаимосвязанных пор они широко применяются во многих областях народного хозяйства, в том числе для очистки атмосферы 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.

В энергетике и на транспорте наблюдается развитие следующих основных видов материалов для очистки отработавших газов: пористых проницаемых керамических фильтрующих элементов, пористых проницаемых сред из валентных металлов или их соединений, на основе металлической фольги и на основе металловолокон.

Керамическая структура для нейтрализатора с нанесением катализатора на поверхность разработана фирмой «NGK Insulators, Ltd.» (Япония). Специалистами

фирмы «HJS» (Германия) изготовлены пористые проницаемые материалы методом порошковой металлургии.

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 создании каталитических материалов для очистки газов нерешенной задачей в настоящее время является проблема замещения в СВС фильтрах благородных металлов и редкоземельных материалов на минералы, которые содержат редкоземельные металлы (РЗМ).

Цель исследования. Обеспечение требуемого уровня физико-механических свойств металлокерамических пористых проницаемых СВС-материалов на основе порошков окалины 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 окалины 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. Установлена взаимосвязь между химическим составом исходной шихты и физико-механическими свойствами ППММ:

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

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

- введение в исходную шихту до 12 масс. % никеля обеспечивает формирование в реакционной системе интерметаллических соединений, приводит к увеличению модуля упругости, прочности на сжатие и изгиб, уменьшению среднего диаметра пор и пористости. Введение более 12 масс. % никеля в реакционную смесь замедляет скорость реакции, увеличивается объем жидкой фазы.

2. На основе структурно-фазового анализа 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, увеличению среднего диаметра пор и пористости материала.

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

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 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 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 ППММ.

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» (АлтГТУ) при реализации образовательных программ в области материаловедения, порошковой металлургии и композиционных материалов.

Исследования проводились в рамках государственного Задания № FZMM-2020-0002 и FZMM-2023-0003 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

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 путем использования прогрессивных методов и средств измерений, соблюдением требований стандартов, систематической поверкой контрольно-измерительных приборов.

Аналитические исследования в работе основывались на фундаментальных положениях материаловедения, физики горения, технической физики, оптических методов исследования (дифракции рентгеновских лучей).

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 с образованием оксидов железа. При этом большое влияние на формирование свойств ППММ оказывает количество оксида хрома, вводимого в шихту. При введении более 17,5 масс. % Cr_2O_3 диаметр пор увеличивается, а пористость уменьшается, что приводит к уменьшению механической прочности синтезируемого материала.

2. Реализация процесса СВ-синтеза ППММ при введении хрома и никеля в базовую порошковую смесь приводит к более равномерному распределению металлокерамического компонента в каркасе. Это позволяет обеспечить более однородное распределение структурных составляющих и, соответственно, увеличить прочность 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 получаемых материалов при СВсинтезе ППММ.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы доложены на 5 научно-технических конференциях 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 2015г., г. Рубцовск; XVIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) Рубцовского индустриального института в 2016г., 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.

Глава 1 Основные физико-технические принципы изготовления пористых проницаемых металлокерамических материалов методом СВС, используемых для очистки отработавших газов ДВС

1.1 Пористые проницаемые материалы, используемые для фильтрации газовых сред

Пористые проницаемые каталитические материалы металлокерамических фильтров, полученные по технологиям самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), открытого академиком А. Г. Мержановым и его научной школой [3,18, 27–29, 31, 37, 47, 54, 59–64, 78, 79, 98], а также Томской академической школой в ИФПМ СО РАН и ОСМ ТНЦ СОРАН [65–67], являются основой для создания высокоэффективных нейтрализаторов газов, способствующих решению экологических проблем промышленности и транспорта.

Существующие материалы для очистки отработавших газов изделий машиностроения изготавливаются по энергоемким и ресурсорасходным технологиям с применением сложного оборудования. Использование технологий СВС направлено на использование отходов машиностроения и металлургии при производстве пористых проницаемых каталитических материалов. В то же время остается нерешенным вопрос определения составов шихты и получения необходимых физических, физико-механических, каталитических свойств получаемых материалов.

Актуальность таких исследований заключается в решении проблемы создания новых пористых проницаемых металлокерамических материалов (ППММ) для очистки отработавших газов с заданными функциональными и эксплуатационными свойствами [11, 17, 18, 20, 27–29, 45, 56, 58, 69, 72, 80, 91, 96, 97, 103–106, 113, 134–139].

Для очистки отработавших газов ДВС в качестве каталитических нейтрализаторов используются различные виды природных материалов. При этом они имеют различный состав. Изучение видов и состава материалов позволило

произвести их классификацию, представленную на рисунке 1.1 [20, 48, 56, 63-72, 75, 110-123, 125-128].

Практика получения металлокерамических материалов с изотропной и анизотропной структурами на основе оксидов алюминия, кремния и полиметаллов позволила создать фирме «IbendenCo. Ltd.» (Япония) ячеистый керамический материал для фильтров-нейтрализаторов на основе SiC: фирме «CorningInc.» (США) – ячеистый кардиеритный (алюмосиликатный) материал для блоков очистки отработавших газов. Физико-химические свойства упоминаются в работах [5, 49, 91, 94, 96, 100–104, 114]. Приводятся данные о создании фильтрующих элементов из композиционного материала, в состав которого входят карбид кремния и высококристаллический кремний. Фирмой «NGKInsulators, Ltd.» (Япония) разработана керамическая структура для нейтрализатора с нанесением катализатора на поверхность.

Специалистами фирмы «HJS» (Германия) изготовлены фильтрующие материалы методом порошковой металлургии, имеющие микропористую структуру, хотя есть сведения об их разрушении.

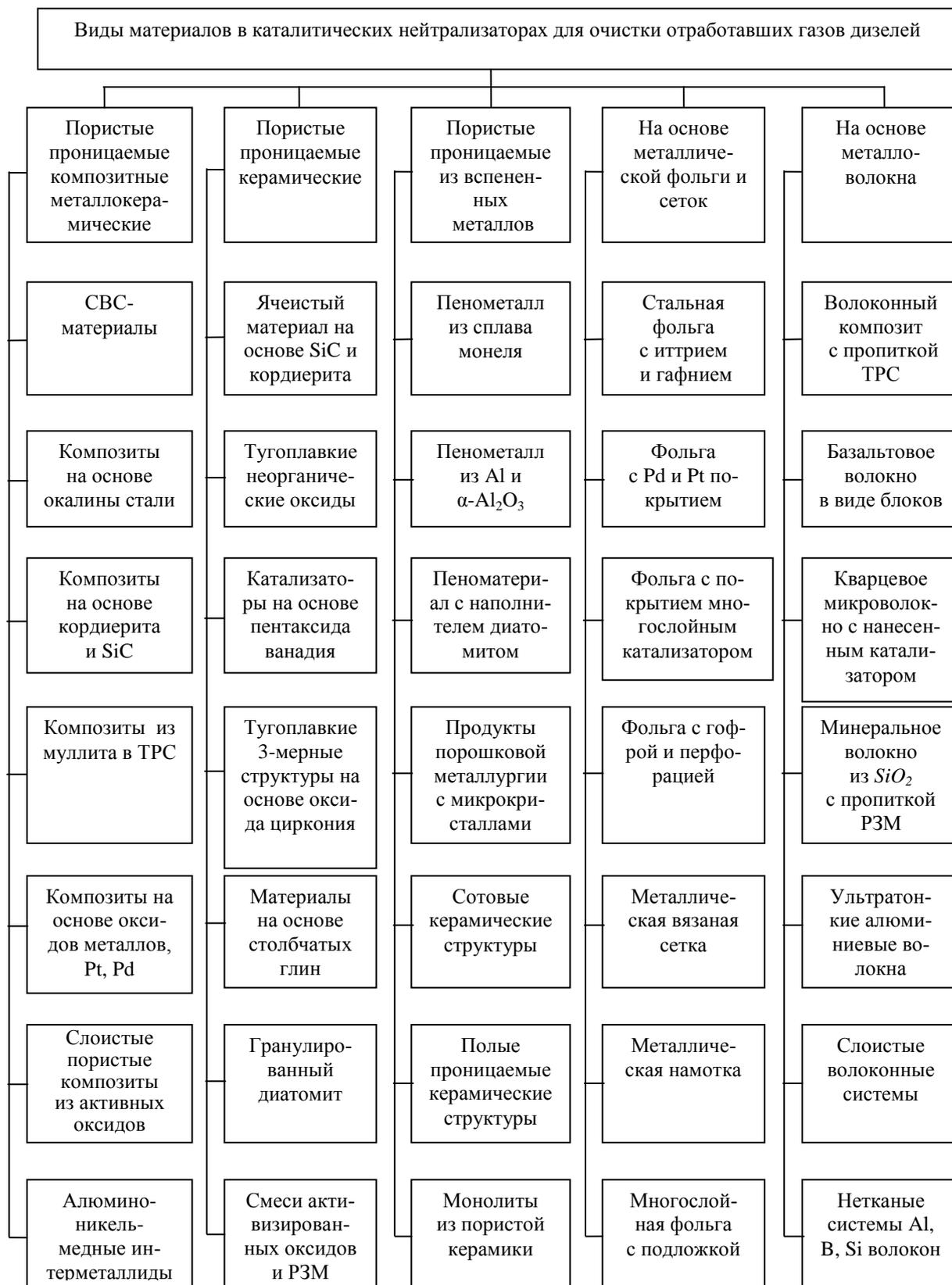


Рисунок 1.1 – Классификация материалов фильтров

Фирмой «ToyotaJidoshaKK.» (Япония) введены золоотталкивающие элементы Li, Na, K, Pb, Cz, Sr, Вав состав керамического фильтра [102].

Керамические фильтрующие элементы фирмы «IbidenCo» (Япония) состоят из керамических стержней квадратного сечения с продольными каналами. Стержни изогнуты, имеют снаружи выпуклости. Пространство между стержнями заполнено связующим веществом, которое упрочняет конструкцию и исключает продольное относительное смещение. Этой же фирмой установлено, что во избежание трещин при любых значениях пористости и толщине стенок, рекомендованы соотношения между плотностью керамического материала и модулем Юнга адгезионного слоя, соединяющего продольные каналы фильтра. Значение плотности должно находиться в пределах $0,4...0,7 \text{ г/см}^3$, а значение модуля Юнга должно быть не менее 2 МПа [69, 114].

Сажевые фильтры «HJS» (Германия) изготавливаются методом порошковой металлургии, имеют микропористую структуру [91, 108, 109, 114, 124, 132, 133]. Фирма «Engelhard Corporation» (США) наносит алюминиево-кремниевое покрытие на нержавеющую сталь, затем покрывает слоем катализатора [36, 49, 77, 80, 94]. Фирма «NGK Insulators, Ltd.» (Япония) имеет свою технологию изготовления керамических структур. Структура состоит из центрального ячеистого керамического элемента, обернутого снаружи упругим защитным материалом, помещенного в металлический полый корпус. На одном конце керамического элемента устанавливается непроницаемое кольцо, удерживающее элемент от аксиальных перемещений. Этой же фирмой предложено глушить каналы в центральной части керамического элемента в целях равномерного распределения сажи на фильтре [104–109].

Согласно классификации композиционных материалов [2,7], пористые проницаемые СВС-материалы следует относить к металлокерамическим композиционным материалам: по геометрии компонентов – к нульмерным материалам (все три размера компонентов являются величинами одного порядка); по природе компонентов – к металлам и оксидам металлов, образующих интерметаллиды; по материалу матрицы – к металлическим композиционным

составом; по методу получения – к материалам, получаемым жидкофазным методом; по назначению – к фильтрующим, каталитическим материалам.

Пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ), полученные с использованием технологий СВС, достаточно хорошо исследованы научными школами ОСМ ТНЦ СО РАН и ИФПМ СОРАН (г. Томск), СФУ (г. Красноярск), НГТУ (г. Новосибирск), АлтГТУ (г. Барнаул). Использование ППММ, как класса интерметаллического соединения расширяется благодаря уникальным комплексным свойствам: высокая металлическая прочность, коррозионная стойкость, жаропрочность, наличие большого количества сквозных пор, извилистость и др. СВС пористых материалов стал предметом разносторонних исследований в работах при изучении процессов получения СВС–материалов в инертном газе, с нагревом до самовоспламенения [3, 35,37, 89, 90]. Влияние времени смешивания порошковых смесей при СВС–синтезе на характер горения рассмотрен в работах [35, 46, 47, 79, 98].

В настоящее время недостаточно данных о физико-механических и эксплуатационных свойствах пористых ППММ, полученных методом СВС: численно не рассчитаны связи между составом шихты и механическими свойствами ППММ (механическая прочность на сжатие и изгиб, ударная вязкость, пористость); о влиянии технологических режимов получения ППММ как фильтров по очистке газов от вредных компонентов на их функциональные свойства; не определены перспективы модернизации изготавливаемых СВС-фильтров путем варьирования структуры пористого материала за счет изменения концентрации реагентов.

Структура и фазовый состав ППММ, изготовленных методом СВС, изучен в работах [53, 76, 83, 96, 97]. В частности, в работах [18, 27–29, 35, 79, 82] приведены реагенты (в виде порошков), фазовый состав продуктов синтеза материалов (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Реагенты шихты и фазовый состав ППММ [82, 86, 96, 97]

Варианты	Состав шихты		Фазовый состав продуктов синтеза
	Реагенты	Массовое содержание, %	
1	- окалина легированной стали - корунд (Al_2O_3) - алюминий АСД-1	56,0 30,0 14,0	- конгломераты железа - оксиды Fe и Al
2	- окалина легированной стали - алюминий АСД-1 - оксид кремния (SiO_2)	46,0 14,0 40,0	- твердый раствор кремния в железе - оксиды Fe и Al - оксид кремния
3	- окалина легированной стали - алюминий АСД-1 - оксид хрома (CrO_2) - хром - никель	49,0 8,5 17,5 5,0 20,0	- твердый раствор α -Fe-Cr-Ni - оксиды Fe и Al -интерметаллидные соединения Cr_5Al_8 , NiAl, Ni_3Al , $NiAl_3$ Ni_2Al_3

Как следует из таблицы, в результате синтеза в ППММ возникают твердые растворы, интерметаллиды и оксиды.

Формирование структуры и эксплуатационных свойств ППММ исследовалось в работах [35, 79, 80, 86, 95–97, 99], но не учитывались требования к механическим нагрузкам, изменяющихся во времени.

В работах [4,6, 16, 19, 21, 22, 34, 39, 74, 75, 80, 87, 92, 97, 102–108, 113, 114, 128, 132, 133–140] рассматриваются вопросы разрушения пористых проницаемых композитных материалов.

Однако в перечисленных работах нет сведений о влиянии строения и условий получения композиционных материалов на их прочность, в то время как большинство из них эксплуатируется в условиях динамических знакопеременных механических нагрузок.

Механизм упрочнения композиционных материалов весьма сложен, но основная роль заключается в торможении развития трещин.

Фирмой «Nissan MotorCo.» (Япония) запатентовано устройство в виде *U*-образных упругих компенсаторов для предотвращения передачи упругих колебаний от двигателя на нейтрализатор [114].

Например, все металлокерамические элементы фильтрующего элемента соединены адгезией в единую структуру [107]. Для устранения возникновения в фильтрующих элементах внутренних трещин при любых значениях пористости и толщины стенок между каналами рекомендованы соотношения между плотностью керамического материала и модулем Юнга адгезионного слоя, соединяющего продольные каналы фильтра.

Все эти способы защиты материалов от разрушения не связаны с формированием соответствующей микроструктуры ППММ на этапе синтеза.

1.2 Технологии СВС для получения ППММ

1.2.1 Классические модели волны твердопламенного горения

Особенность процесса СВС как частного случая твердопламенного горения [45–48, 59–64, 96–98] является то, что его можно представить простейшей моделью, которая основывается на следующих факторах.

1. Температурное поле в волне горения одномерно и температурные градиенты стремятся к нулю;

2. Диффузия продуктов горения отсутствует, а значит число Льюиса много меньше единицы:

$$Le = \frac{D}{a} \ll 1, \quad (1.1)$$

где D – коэффициент диффузии; a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$.

3. Рассмотрение реакции как геометрическую. Тогда скорость тепловыделения $\Phi(T, \eta)$ можно представить в виде

$$\Phi(T, \eta) = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \eta)^n, \quad (1.2)$$

где K_0 – предэкспоненциальный фактор; E – энергия активации; n – порядок реакции; R – универсальная газовая постоянная; η – вероятность глубины

превращения исходных продуктов в конечные (зона реакции); n – порядок реакции; T – абсолютная температура.

4. Математически процесс горения можно описать уравнениями

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q\rho\Phi(T, \eta); \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \Phi(T, \eta), \quad (1.4)$$

где c – удельная теплоемкость; ρ – плотность; λ – коэффициент теплопроводности; Q – тепловой эффект; t – время; функция $\Phi(T, \eta)$ – уравнение (1.2).

При полном превращении исходных продуктов в конечные ($\eta=1$) [6] решением системы уравнений (1.3 и 1.4) установлено [59, 61–64, 96, 97], что возможны два режима распространения фронта волны горения – стационарный и автоколебательный. В стационарном случае зона реакции (η) совпадает с зоной химической реакции, но меньше всей зоны горения, а в автоколебательном – скорость горения колеблется около некоторого среднего значения, а значит, и ширина зоны реакции периодически изменяется.

Разница между стационарным и автоколебательным режимами определяется параметром α , который можно записать в виде [3, 59–64]

$$\alpha = 9,1 \frac{cRT^2}{EQ} - 2,5 \frac{RT}{E}. \quad (1.5)$$

При $\alpha > 1$ осуществляется стационарный режим, при $\alpha < 1$ – автоколебательный.

Выражение для стационарной скорости горения в данном случае имеет вид [3, 26, 69–72]

$$u^2 = \sigma_n a \frac{c}{Q} \frac{RT_\Gamma^2}{E} K_0 e^{-E/RT_\Gamma}, \quad (1.6)$$

где $\sigma_0 = 2$ для $n = 0$; $\sigma_1 = 1,1$ для $n = 1$; $\sigma_2 = 0,73$ для $n = 2$.

Синтез интерметаллических соединений из реактивных элементов, является экзотермичным [35, 61–67]. Различают две основные формы экзотермических превращений: тепловой взрыв и послойное горение [35, 61–67]. Тепловой взрыв соответствует протеканию реакции во всем объеме реакционной системы [31, 45–

47, 61–68, 98]. При послыном горении химическая реакция после ее точечного инициирования самопроизвольно перемещается по объему шихты в виде узкой зоны. Хотя не всякая реакция, идущая с выделением тепла, протекает в самораспространяющемся режиме. Условием возникновения СВС являются высокая экзотермичность и сильная аррениусовская зависимость скорости реакции от температуры [28, 29, 35, 37, 54, 79, 89, 90].

1.2.2 СВС –способ получения пористых материалов

Привлекательность СВС как процесса, определяющего структуру и физико-механические свойства получаемых продуктов, заключается в возможности получения целого ряда продуктов с уникальными эксплуатационными свойствами.

Исследователи процесса СВС [3,17, 21, 35, 54, 89, 90, 109] подчеркивают его оригинальность, связанную с большими градиентами температур во фронте волны горения (10^2 – 10^5 Кс⁻¹) и малые времена развития реакции (10^{-2} с). При этом составной частью этого синтеза являются процессы массо- и теплопереноса.

Реагенты входящие в шихту представляют собой частицы размером ~ 1-100 мкм. Следовательно процесс теплопередачи необходимо учитывать особенности теплопереноса в пористых средах [28, 54, 59, 61-64, 90,109]. Промежуточные продукты горения могут менять свои микроструктурные свойства, а именно от исходной твердофазной с относительной пористостью 50% до жидкофазной и беспористой.

Для порошковой среды с пористостью более 30% при горении характерен массоперенос, через газ в порах. Проблема механизма теплопередачи в гетерогенной реакционной среде (что характерно шихте СВС процесса) является ключевой для понимания процесса получения микроструктурного продукта, с определенными свойствами [8, 26, 31,35, 37, 45-47, 58-67, 72, 89, 90].

1.3 Пористый проницаемый СВС-материал

Подбор исходных материалов имеет большое значение для получения качественных изделий из ППММ. В представленной работе основой исходных компонентов шихты для получения конечного продукта являются промышленные отходы горячейковки, легированной стали, а также металлические порошки и их оксиды.

Для изготовления пористых металлокерамических материалов используются порошки металлов и сплавов. Порошки с частицами сферической формы обеспечивают наиболее высокие эксплуатационные показатели при фильтрации отработавших газов дизелей. Использование частиц угловатой и игольчатой форм, т.е. с лучшей развитой поверхностью, обеспечивает высокую механическую прочность ППММ [28, 29, 35, 79, 95–97].

Для создания устойчивого каркаса ППММ выбран материал на основе реакционной системы окалина стали – оксид алюминия (корунд) – алюминий (Fe_2O_3 , Al_2O_3) [28, 29, 35, 79, 95–97].

Кроме железа в состав легированной стали 18Х2Н4МА (на основе химического анализа) входят 18% хрома (Cr); 3% никеля (Ni); 4% молибдена (Mo).

Горячая обработка стали (ковка), дающая образование окалины, кратковременна, в результате чего феррит не претерпевает окисления.

Фазовый состав окалины на основе рентгеновского анализа представлен в таблице 1.2, а в таблице 1.3 даны характеристики порошков алюминия и оксида алюминия.

Таблица 1.2 – Фазовый состав окалины легированной стали 18Х2Н4МА

№ п/п	Фазы	Массовое содержание, %
1	Оксиды железа (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4)	58–59
2	Железо (феррит)	40–48
3	Оксиды легирующих элементов (Cr_2O_3 , CrO_2 и др.)	1,5–2,0

Таблица 1.3 – Характеристики порошков алюминия и оксида алюминия

Реагент	Название по стандарту	Размер частиц, мкм	Форма частиц
Алюминий Al	АСД-1	100–250	Округлая
$\alpha - Al_2O_3$	Корунд (кристалл)	50–60	Округлая, угловатая

Процентное содержание компонентов шихты взято из расчета термосинтеза 1380–1900 °С и представлено в таблице 1.4. Скорость горения $(1,5–2,0) \cdot 10^{-3}$ м/с.

Полученный ППММ имел пористость 55%; сообщающиеся между собой поры размером 25–10 мкм имели разнообразную форму, а предел прочности на сжатие составил 9–11 МПа.

На основе проведенных исследований разработаны технологические рекомендации изготовления СВС-фильтров, их формы и размеры. На рисунке 1.2 приведена схема изготовления материалов, с введением порошков металлов и их оксидов, а также неметаллов, полученных методом СВС.

Таблица 1.4 – Массовое содержание реагентов (компонентов) в исходной шихте

Компоненты	Массовое содержание, %
Окалина стали 18Х2Н4МА	46–50
Оксид алюминия αAl_2O_3	40–44
Алюминий АСД-1	8–10

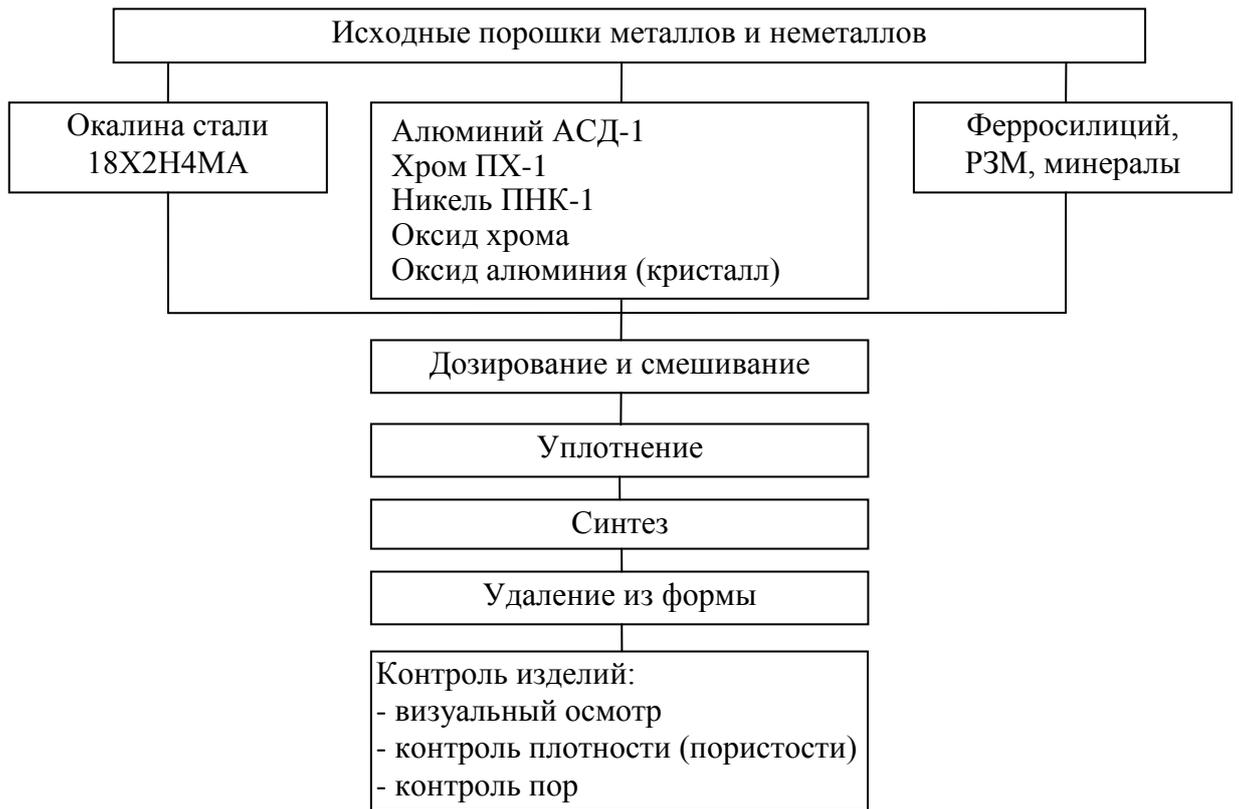


Рисунок 1.2 – Технологические рекомендации производства методом СВС пористых проницаемых материалов с добавками полиметаллов фильтров-нейтрализаторов [35]

Для повышения механической прочности и улучшения каталитических свойств в шихту вводят хром, никель и редкоземельные дорогостоящие элементы церий и торий или заменяющие их минералы [18, 27, 38, 39, 53, 76, 78, 83, 85, 92].

Размеры фильтров, обычно используемые в дизелестроении четко регламентированы. На рисунке 1.3 представлен фильтр-нейтрализатор цилиндрической формы.

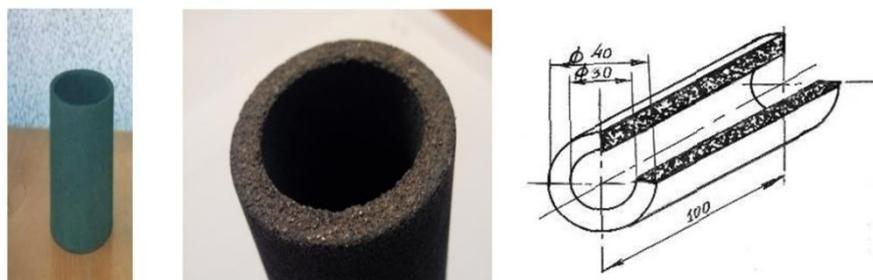


Рисунок 1.3 – Фильтр-нейтрализатор [28]

1.4 Механические нагрузки при фильтрации отработавших газов дизелей пористыми проницаемыми металлокерамическими материалами

Двигатели внутреннего сгорания и, в частности, дизели являются источниками механических воздействий, передаваемых на фильтры через части моторной установки. Любой двигатель возбуждает внешне неуравновешенные колебания. Внешнее воздействие, в свою очередь приводит к разрушению как отдельных узлов, так и самого дизеля.

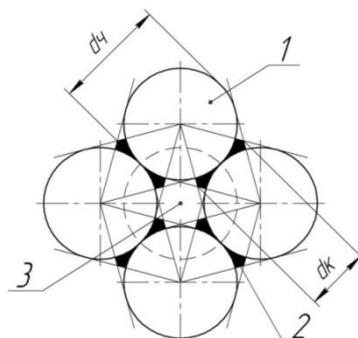
Очистка отработавших газов дизелей может осуществляться металлокерамическими фильтрами [1, 5, 19, 38, 39, 53, 56–58, 76, 78, 82, 85,86]. При этом фильтрующие элементы работают в условиях динамических напряжений и ударов, т.к. их komponуют встык с выпускными коллекторами [20, 55, 74], которые подвержены механическим нагрузкам.

Из-за внешних напряжений металлокерамические фильтрующие элементы разрушаются. С разрушением фильтрующих элементов столкнулись на предприятиях АО «Востокгормаш», ОАО ПО «Алтайский моторный завод», дизель-генераторы которого комплектовались каталитическими нейтрализаторами.

Двигатели внутреннего сгорания могут быть неодинаково уравновешенными действующими моментами сил в зависимости от конструкции, расположения и количества цилиндров, порядка зажигания в цилиндрах. Кроме того, дизели являются неуравновешенными по опрокидывающему моменту, который может вызывать сильные колебания при резонансе [12–15, 32]. Такая неуравновешенность вызывает низкочастотные колебания. В транспортных установках возбудителями колебаний являются неровности дорожного полотна.

Явление разрушения композиционных материалов – это потеря механической связи макроэлементами СВС-материалов, состоящих из металлов, их оксидов, а также интерметаллидов и, что важно, порового пространства (пор). Таким образом, стоит задача комплексного рассмотрения воздействия внешних нагрузок на элементы ППММ.

На рисунке 1.4 изображена простейшая модель элемента ППММ. Макромодель такого элемента построена из анализа микроструктуры СВС-материала на основе алюминия, оксидов железа и алюминия (рисунок 1.5) [8, 27–29, 35, 79, 82]. Элемент материала в простейшей модели представляет собой частицы металлокерамического каркаса с включением в него металлов и их оксидов [19, 35, 39, 79, 92, 96, 97]. Металлокерамический каркас образуется в процессе растекания компонентов шихты при достижении температур плавления.



1 – керамическая частица; 2 – металлы и их оксиды; 3 – пора; $d_{\text{ч}}$ – диаметр частицы; $d_{\text{к}}$ – диаметр контакта

Рисунок 1.4 – Простейшая модель элемента пористого проницаемого металлокерамического материала [79]

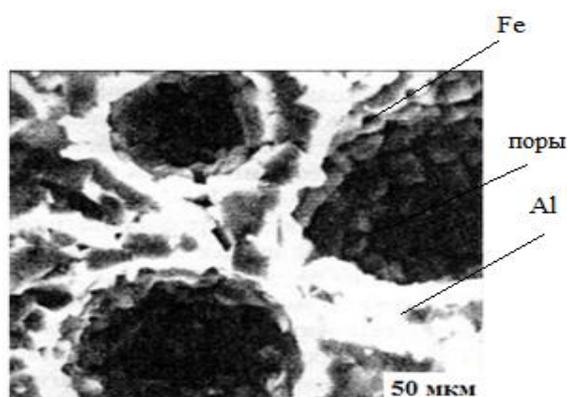


Рисунок 1.5 – Микроструктура СВС-материала на основе системы окалина стали – оксид алюминия – алюминий [97]

В результате возникают разнообразные по форме поры, имеющие поверхностную неоднородность. При этом поры могут быть со сквозной извилистостью, тупиковыми и иметь разный эффективный диаметр [18, 27, 35].

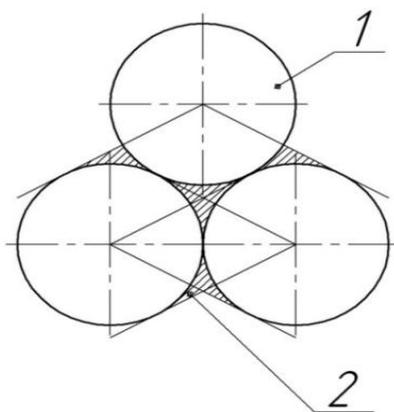
По нашей оценке, максимальный диаметр контакта d_k двух частиц составляет, [26–28, 93–94] $0,6 d_{\text{ч}}$. Тогда площадь контакта S_k между двумя частицами равна:

$$S_k = 0,471 \cdot d_{\text{ч}}^2, \quad (1.7)$$

а общая эффективная площадь контактов в элементе

$$S_k = 5,652 \cdot d_{\text{ч}}^2. \quad (1.8)$$

Структура пористого материала в таком представлении напоминает укладку макрочастиц с эффективной круглой формой в жесткое строение (рисунок 1.6). Такая модель позволяет с достаточной точностью вводить условные площади контакта в математическое описание, по которым предполагается разрушение элементов ППММ. Более того, в таком модельном представлении мы можем привязать средний диаметр частиц структурных макроформирований (макромолекул) к описанию условий распространения трещин в СВС-материале, приводящего к его разрушению по границам раздела этих формирований.



1 – металлокерамическая основа; 2 – металлы, оксиды металлов

Рисунок 1.6 – Простейшая модель структуры ППММ [94]

В этом случае разрушение материала происходит по линии контакта элементов (макромолекул) с площадью разрушения связи $\sim 5,65 d_k^2$. Само разрушение изделия из ППММ до отдельных элементов с объемом V_3 приводит к увеличению площади разрыва (S_p), $N_{\text{спаз}}$

$$N_s = \frac{V_u}{V_3}, \quad (1.9)$$

где V_u – объем изделия.

В итоге площадь разрыва S_p в модели элемента имеет вид [14,15]:

$$S_p = N_s \cdot S_k \quad (1.10)$$

Возможен более простой метод в определении критериев разрушения СВС-материалов под действием колебательных процессов. При рассмотрении вибраций в диапазоне частот 0–10 кГц необходимо учитывать резонансные явления в материалах на основе классической теории колебаний.

Для каждого образца изделия из ППММ с жесткостью материала K и его массы m стандартным образом определяется частота собственных циклических колебаний ω_0 :

$$\omega_0 = \sqrt{K/m}, \text{ с}^{-1}, \quad (1.11)$$

Её связь с линейной частотой собственных колебаний ν_0 определяется как:

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 \text{ с}^{-1}. \quad (1.12)$$

В итоге для линейной частоты собственных колебаний имеем:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K/m} \text{ с}^{-1}. \quad (1.13)$$

Для элементов изделия из ППММ с экспериментально определенным K (скажем, в направлении оси Z действует сила F (рисунок 1.5), т.е. $K = \frac{dF}{dZ}$) можно определить допустимые ограничения по резонансному разрушению, и в этом случае за меру вибростойкости ППММ используем величину K_b , равную

$$K_b = \frac{\nu_0}{\nu}, \quad (1.14)$$

где ν – линейная частота вынужденных колебаний.

Учитывая, что жесткость материала в пределах закона Гука представляет собой произведение модуля упругости E при растяжении, сжатии на поперечное сечение A элемента, то:

$$K = E \cdot A. \quad (1.15)$$

Например, для нашего ППММ с $E = 97 \cdot 10^3 \text{ Н/мм}^2 = 97 \cdot 10^3 \text{ МПа}$, а коэффициент жесткости K для образца изготовленного из этого же материала в виде втулки длиной 0,1 м с внешним и внутренним диаметром соответственно 0,04

и 0,030 м, будет 53,30 МПа. Тогда согласно (1.14), линейная частота собственных колебаний будет 2,82 Гц [12–16, 32, 92].

В работах, посвященных динамике машин и их узлов [4, 12–16, 22, 23, 32], приводятся упрощенные модели расчета механических колебательных систем, которые не учитывают реальных взаимодействий между элементами (фильтр – двигатель – станина) в много массовых системах, имеющих кинематические и силовые связи.

В решении проблемы прочности СВС-материалов в качестве фильтров отработавших газов дизелей большое значение имеют структура и фазовый состав материалов фильтров для снижения в них динамических перемещений.

1.5 Заключение по главе 1

Из анализа проблемы обеспечения прочности пористых проницаемых металлокерамических материалов, применяемых для очистки отработавших газов дизелей, сделаны следующие выводы.

1. Использование ППММ для очистки отработавших газов ДВС и, в частности, дизелей от вредных примесей и твердых частиц является актуальной экологической задачей. Но при этом необходимо иметь в виду, что ППММ в качестве фильтров эксплуатируются в условиях экстремальных нагрузок (механические напряжения, высокая температура). Отсутствие единых технологических рекомендаций по созданию металлокерамических фильтров требует создания новых ППММ, способных составить конкуренцию традиционным фильтрующим материалам.

2. При рассмотрении задач создания ППММ в качестве фильтров отработавших газов осуществлён подбор базового состава шихты будущего изделия, который включает окалину легированной стали, алюминий и оксид алюминия. Однако нет четких регламентированных пределов концентрации составляющих компонентов.

3. Для повышения физико-механических и эксплуатационных свойств фильтров из ППММ вводят легирующие элементы – никель, хром, а для улучшения каталитических свойств – редкоземельные и дорогостоящие металлы церий и торий, которые можно заменить минералами (монацитом и бастнезитом).

4. Процессом, обладающим значительным потенциалом при создании новых материалов с уникальными свойствами, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез. В настоящее время этим методом получен ряд ППММ, которые обладают требуемыми физико-химическими и эксплуатационными свойствами и способны решать проблему очистки вредных выбросов в атмосферу ДВС.

Метод получения СВС-материалов на основе многокомпонентной шихты позволяет получать пористые проницаемые материалы с заданной величиной пор, пористостью, физико-механическими свойствами.

5. Реакционные смеси окалина легированной стали – оксиды алюминия и хром – алюминий – хром – никель – минералы, содержащие РЗМ, позволяют получить СВС-материал для работы в условиях механического воздействия, который улучшает функциональные и эксплуатационные свойства изделия.

6. Процентное содержание компонентов смеси во многом определяет физико-механические и эксплуатационные свойства фильтров, подбор которых требует больших материальных и временных затрат. В современной литературе аналитическая методика подбора элементного состава этих компонентов отсутствует.

Исходя из выше изложенного, определены цели и задачи данной работы.

Глава 2 Подготовка порошков и шихты для получения ППММ методом СВС. Методика и аппаратура экспериментальных исследований вибростойких пористых проницаемых СВС-материалов

2.1 Подготовка компонентов шихты и изготовление пористого проницаемого металлокерамического материала

2.1.1 Получение порошков из металлов и неметаллов

Порошки окалины легированной стали (отходы горячей обработки изделий), монацит и бастнезит изготавливали на дробилке КИД-100. Остальные компоненты шихты (Al, Al₂O₃, Cr, Cr₂O₃, Ni, FeSi) сразу представлены в виде стандартных порошков различных фракций: хром ПХ-1 ТУ 882-76, окалина легированной стали 18Х2Н4МА, оксид хрома (Cr₂O₃), алюминий АСД-1, никель ПНК-ОТ-1, оксид алюминия (Al₂O₃, корунд). Это основной состав с легирующими добавками. Далее в этот состав добавляли минералы (бастнезит, монацит) содержащие в малых количествах редкоземельные металлы (торий, церий). Все компоненты соединялись в необходимых соотношениях.

Размер и форма частиц порошков определялись методами электронной статической микроскопии, а также ситовым методом. Частицы классифицировались на ультратонкие (менее 0,5 мкм), тонкие (0,5–30 мкм), средние (25–200 мкм) и крупные (200–1000 мкм). Использовались в основном порошки среднего размера (25–200 мкм).

Для отсева частиц по фракциям использовался механический ситовой анализатор, предназначенный для определения размерного состава формовочных материалов. Каждая фракция после ситового анализа взвешивалась с точностью до 0,01 г. Сумма масс всех компонентов не должна отклоняться от массы исходной навески более чем на 2 %.

2.1.2 Определение дисперсности порошков

Отбор частиц порошков шихты основан на принципе статистического распределения по размерам. При этом порядок точности метода определялся погрешностью измерения параметров проекций частиц [6,2]. Чтобы по единичным сечениям частиц можно было судить обо всей системе в целом, число частиц с малым разбросом по размерам бралось ~ 300–500, при больших – не менее 1000.

Большинство химических и физических свойств СВС-материалов относится к категории структурно-зависимых, т.е. обнаруживается зависимость размера пор, пористость, форма пор от микроструктуры продукта. Поэтому эти характеристики являются параметрами, которые в значительной степени определяют пригодность изделий к эксплуатации.

Для исследования дисперсионного и гранулометрического состава порошков, а также качественного и количественного описания структуры полученного СВС-продукта использовался комплекс анализа изображения «Видео-Тест» [24], который предназначен для автоматического преобразования изображений тел или частиц в электрические сигналы в режиме кадрирования с частотой 50 полей в секунду и изображением 290 строк на 520 элементов в строке, что дает симбиоз стандартных приборов системы [5, 35]. По выбранному параметру частиц порошков комплекс с заданным шагом строит вероятное распределение частиц, соответствующее нормальному распределению, и выводит на экран значения выбранных параметров (таблица 2.1 и рисунки 2.1–2.7) и другое.

2.1.3 Дисперсность порошков и их характеристики

Исследование морфологических и геометрических свойств частиц проводилось на порошках с дисперсностью 25–200 мкм, а именно: окалина стали, алюминий АСД-1, никель ПНК-ОТ, хром ПХ-1, оксиды алюминия и хрома.

Алюминий (Al). Частицы порошка АСД-1 имеют округлую форму [18, 27, 35, 96, 97]. Вероятностное распределение частиц приведено на рисунке 2.1.

Никель (Ni). Частицы порошка ПНК-ОТ-01 состоят из формаций округлой формы. Их микроморфология имеет 2 типа: с гладкой и губчатой поверхностью [18, 27, 35, 96, 97]. Вероятностное распределение частиц по величинам приведено на рисунке 2.2.

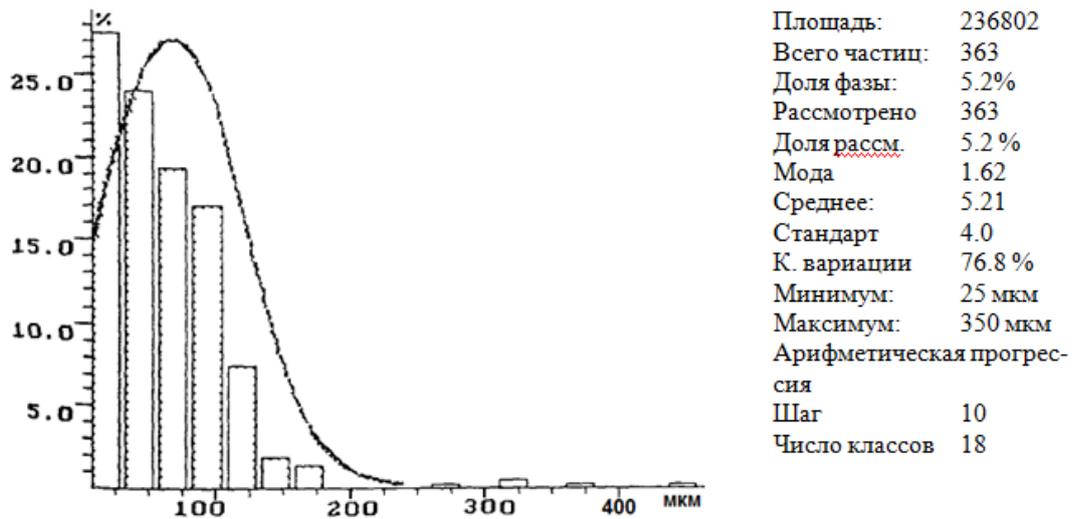


Рисунок 2.1 – Вероятностное распределение частиц порошка АСД-1

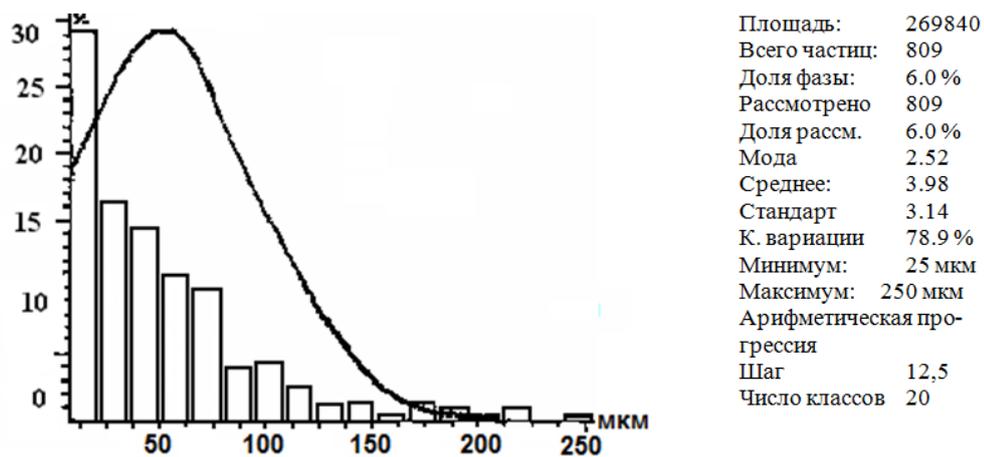


Рисунок 2.2 – Вероятностное распределение частиц порошка ПНК-ОТ-01

Хром (Cr). Частицы порошка хрома ПХ-1 имеют округлую форму [18, 27, 28, 35, 79, 82, 96]. Вероятностное распределение частиц по величинам приведено на рисунке 2.3.

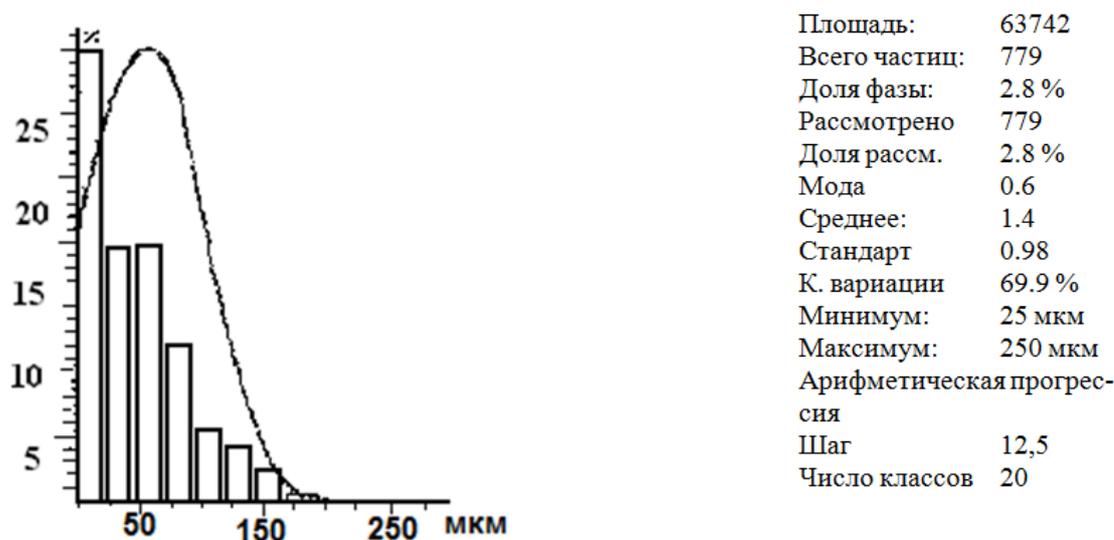


Рисунок 2.3 – Вероятностное распределение частиц порошка хрома

Оксид хрома (Cr_2O_3). Частицы порошка оксида хрома имеют разную форму (овальную, несферическую) [18, 27, 29, 35, 79, 82, 96]. Вероятностное распределение частиц оксида хрома по величине представлено на рисунке 2.4

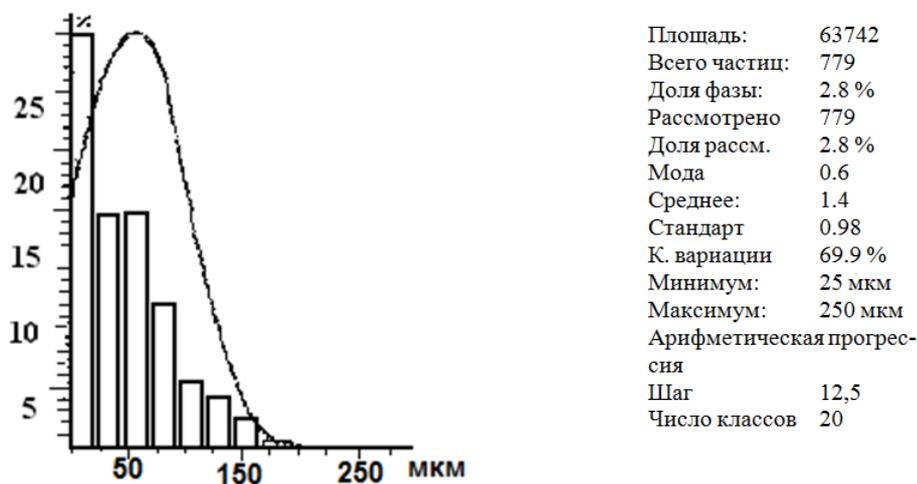
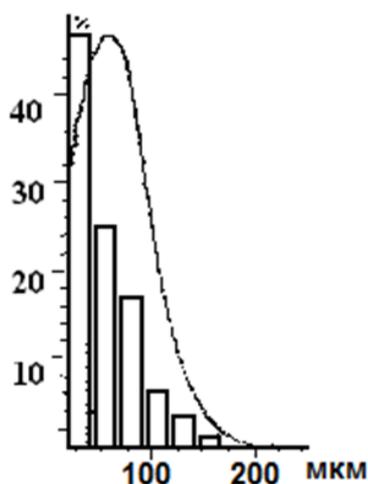


Рисунок 2.4 – Вероятностное распределение частиц оксида хрома

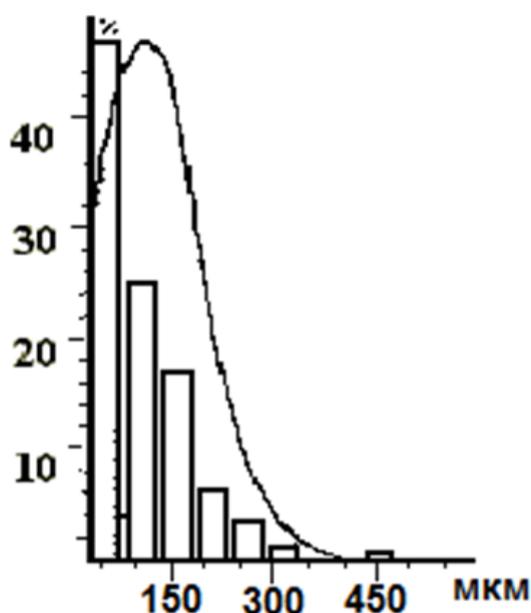
Минералы монацит, бастнезит. Частицы порошка монацита и бастнезита имеют в основном округлую форму [18, 27, 35, 96, 97]. Вероятностное распределение частиц по величинам приведено на рисунке 2.5.



Площадь:	103052
Всего частиц:	1043
Доля фазы:	1.5 %
Рассмотрено	1043
Доля рассм.	1.5 %
Мода	0.60
Среднее:	1.08
Стандарт	0.85
К. вариации	78.0 %
Минимум:	20 мкм
Максимум	250 мкм
Арифметическая прогрессия	
Шаг	10
Число классов	21

Рисунок 2.5 – Вероятностное распределение частиц природных минералов монацита, бастнезита

Окалина стали. Частицы порошка окалины имеют фракции округлой, угловатой и игольчатой форм [18, 27-29, 35, 82, 96, 97]. На рисунке 2.6 представлено вероятностное распределение частиц окалины стали по величинам.



Площадь:	94359
Всего частиц:	1031
Доля фазы:	1.5 %
Рассмотрено	1031
Доля рассм.	1.5 %
Мода	0.60
Среднее:	1.08
Стандарт	0.83
К. вариации	79.0 %
Минимум:	25 мкм
Максимум:	450 мкм
Арифметическая прогрессия	
Шаг	15
Число классов	20

Рисунок 2.6 – Вероятностное распределение частиц окалины стали

Оксид алюминия (Al_2O_3 , корунд). Частицы порошка оксида алюминия имеют округлую и угловатую форму [18, 27–29, 35, 82, 96, 97]. Вероятностное распределение частиц по размерам представлено на рисунке 2.7.

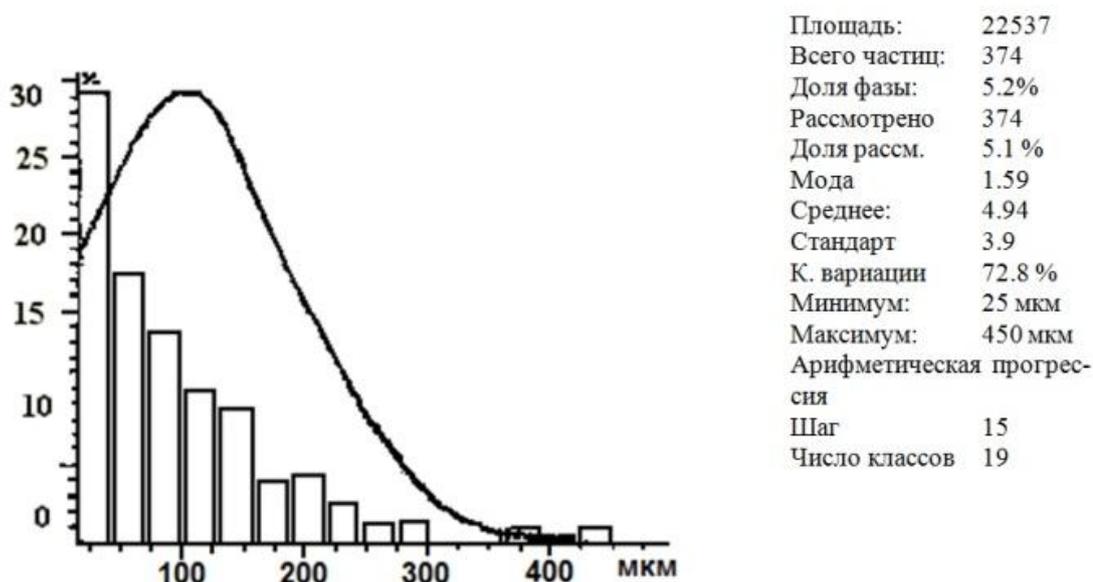


Рисунок 2.7 – Вероятностное распределение частиц оксида алюминия

Отобранные порошки с требуемыми параметрами, представленными в таблице 2.1.

Таблица 2. 1 – Характеристики используемых компонентов

Материал	Размер частиц, мкм	Форма частиц	Удельная поверхность, см ² /г
Алюминий (Al)	160–250	округлая	1.5–2.0
Никель (Ni)	63–100	округлая	1.0–1.5
Оксид хрома	фракция >160	несферическая, конгломераты	3.0–4.0
Хром (Cr)	фракция >160	округлая	5.0–7.0
Оксид алюминия (α -Al ₂ O ₃)	63–100	угловатая округлая	6.0–7.0
Окалина стали 18X2H4MA	63–125	округлая, игольчатая, угловатая	5.0–6.0
Минералы (монацит, бастнезит)	63–100	округлая	1.0–2.0

2.1.4 Гранулометрический состав порошков шихты

Помимо концентрационного состава компонентов исходной шихты, на свойства (физико-механические и эксплуатационные) конечного СВС-продукта в виде ППММ оказывают влияние их гранулометрические параметры. Так как последние воздействуют на границы реакционной ячейки при протекании реакции, то в конечном итоге это приводит к изменению параметров теплообмена и кинетике реакции СВС [35, 86, 89, 92]. Зависимость свойств ППММ от гранулометрического состава основных компонентов исходной шихты (окалина стали, алюминий) связана: а) с высокой (50–65 %) концентрацией по отношению к другим реагентам, что приводит к полноте реакций за счет увеличения температуры горения и, соответственно, более однородной жидкой фазы расплава; б) с тем, что порошок окалины легированной стали приготавливается (размалывается) из отходов горячей обработки (ковка), в которых имеется большое количество феррита (повышение механической прочности) и легирующих элементов, что в совокупности увеличивают реакционную способность, в то время как другие составляющие шихты в виде порошков (с малым разбросом по размерам) не увеличивают реактивную способность.

Распределение частиц порошка в составе шихты приведено на рисунке 2.8. Из анализа составляющих фракций порошка подготовлены реакционные смеси концентрационного состава шихты, из которых впоследствии изготавливались ППММ.

Из математической обработки и анализа распределений частиц по размерам в порошке окалины (главный реагент) и по среднему диаметру пор в образцах материала получена зависимость [5, 24, 35, 85]

$$D_{cp} = (0,9 - 0,95) \cdot P, \quad (2.1)$$

где D_{cp} – средний размер пор металла, мм; P – усредненный размер частиц порошка окалины.

Зависимость выполняется при стандартной погрешности не более 0,075 и доверительной вероятности 0,7.

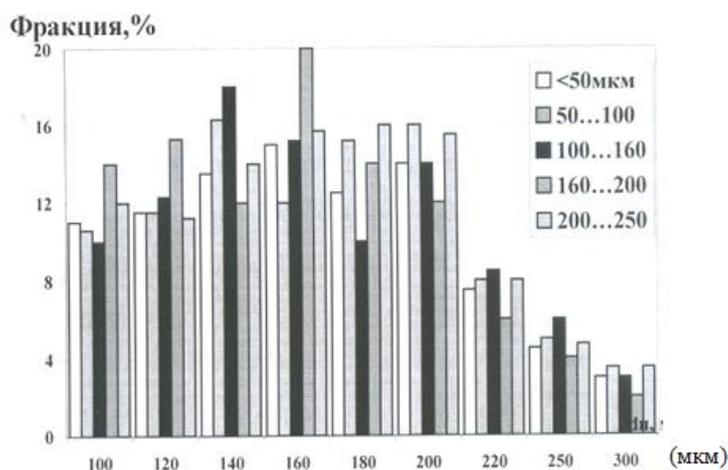


Рисунок 2.8 – Распределения частиц порошка по размерам

Малое значение доверительной вероятности объясняется незначительным объемом выборки частиц порошка (определенного размера), что объективно обусловлено конечным числом фракций [5, 35].

Эмпирически получена зависимость (2.1) среднего размера пор СВС-материала от размера частиц основного компонента шихты (порошка окалины легированной стали). Зависимость позволяет проводить синтез ППММ с заранее заданными значениями пор при введении в исходную шихту порошка с частицами определенных размеров [5, 16, 35, 96].

Исследование формирования структуры ППММ и конечного продукта в нашей системе показало следующее. Согласно теории горения [37, 54, 62, 63, 54, 89, 90, 97] увеличение размеров частиц порошка окалины стали (при этом уменьшается удельная поверхность частиц и их реакционная способность) влечет за собой спад интенсивности тепловыделения в реакционной смеси и, соответственно, снижение температуры в зоне реакции, что препятствует росту этой зоны [35, 59, 61]. Следовательно, уменьшается активность термических процессов плавления и растекания расплава по объему. Поэтому в реакционной зоне снижается скорость перераспределения элементов микроструктуры, которое является одним из основных факторов преобразования в ППММ [31, 35, 45–47, 96, 98].

2.1.5 Подготовка шихты

Стандартные порошки алюминия, никеля, хрома, оксидов алюминия и хрома (в основном Cr_2O_3 и минералов) перед смешиванием подвергались сушке в вакуумном шкафу ВШ-035М при температуре 350–360 К в течении 3–4 часов. Качество сушки определялось конечной влажностью.

Высушенная (как и для других подготавливаемых порошков) окалина стали подвергалась размолу в мельнице КИД-100 и просеивалась через систему сит для отбора порошков четырех фракций: 1 – (0,5–30) мкм, 2 – (25–150) мкм, 3 – (150–200) мкм, 4 – 200 мкм и более.

Реагенты шихты смешивались в смесителе «пьяная бочка» с размольными телами в виде шаров, масса которых составляла 20–25 % от массы всех компонентов. Время смешивания составляло 1–5 часов и регулировалось временем, необходимым для получения однородной шихты. Контроль однородности смесей производился металлографически [5, 35, 50, 96].

Подготовленная шихта засыпалась в соответствующие формы для производства изделия из ППММ с насыпной плотностью. Степень уплотнения определялась и контролировалась на основе соотношения [5, 35, 96]

$$n_1 / n_2 = m_1 / m_2, \quad (2.2)$$

где n_1 и n_2 – соответственно насыпная и уплотненная плотность, m_1 и m_2 – масса насыпанной и уплотненной смеси.

2.1.6 Иницирование реакции СВС

Основной метод реакции СВС заключается в способности порошковых веществ, жидкостей и газов в специальных концентрациях воспламеняться при их поджоге и дальнейшем распространении химической реакции горения. Вследствие реакции образуются новые вещества с определенными химическими формулами.

При выполнении экспериментов измерение и контроль температуры и

фронта горения осуществлялись кварцевой трубкой высотой 150 мм и внутренним диаметром 20 мм. Для определения температуры и химической скорости горения использовали 2 термопары (вольфрам – рений), которые устанавливали в кварцевую трубку (рисунок 2.9). Для получения и измерения данных применялась плата сбора и обработки данных ЛА 1,5 РСІ (ООО«Руднев Шиляев», Россия). Основные данные представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные характеристики платы сбора и обработки данных ЛА 1,5 РСІ

Шина интерфейса с ПЭВМ	РСІ
Потребляемая мощность	5В, 950мА
Габариты	195×110 мм
АНАЛОГОВЫЙ ВХОД	
Количество аналоговых входов	32 однополюсных, 16 дифференциальных
Входное сопротивление (импеданс)	Не менее 100 МОм
Тип АЦП	Последовательного приближения
Количество бит в выходном регистре АЦП	12
Максимальная частота выборок	500 кГц
Время преобразования	2 мкс
Диапазоны входного сигнала	$\pm (10 \pm 0,05)В$
Память на плате FIFO	2048 слов
Защита по напряжению	$\pm 15В$

Высокотемпературный синтез проводили на образцах насыпной плотности в условиях фронтального горения. Так как процесс СВС является разновидностью горения, то для инициирования СВС реакции использовали железо-магниевого термит, который насыпался на поверхность шихты самой формы матрицы. Железо-магниевого термит поджигался электрической дугой никель-хромовой спиралью. После окончания СВС процесса горения происходило естественное охлаждение.

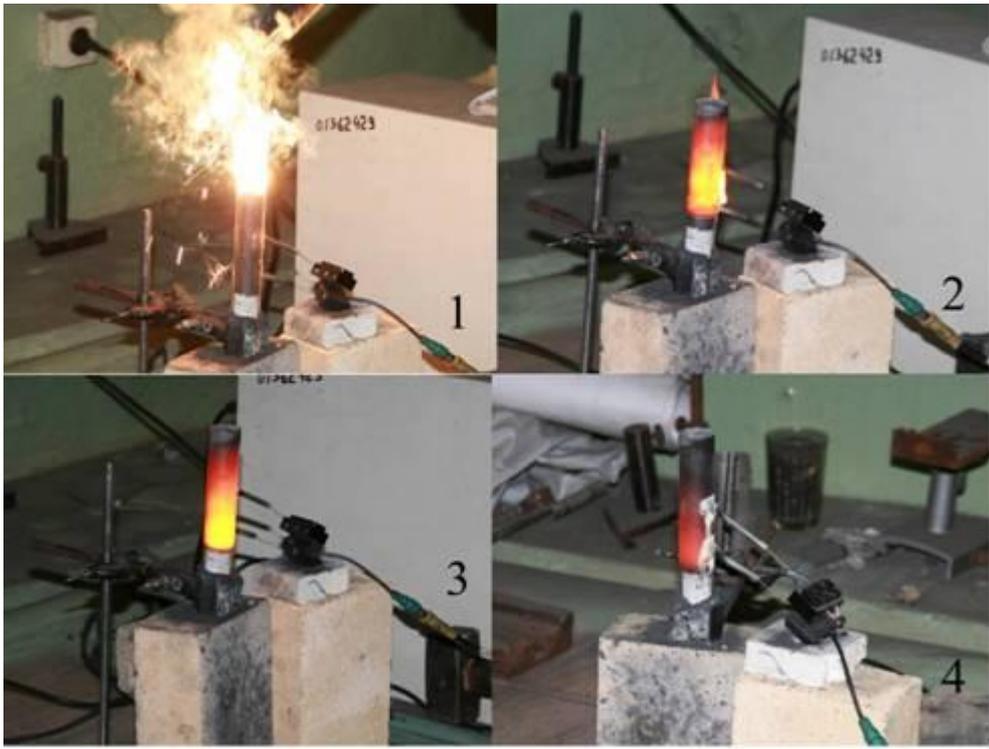


1 – кварцевая колба с реагентами; 2 – штатив; 3 – основание; 4 – зажим термопары; 5 – провода термопар; 6 – персональный компьютер IBM-PC с аналого-цифровым преобразователем ЛА-1,5РСІ

Рисунок 2.9 – Процесс реакции СВС

После охлаждения до комнатной температуры образец вынимали из формы легким постукиванием до полного изъятия. Первичная обработка образца заключалась в снятии заусенцев на ребрах изделия и зачисткой шлаковых остатков. При этом не затрагивалась сама поверхность.

Наблюдаемый фронт горения, происходящий при реакции СВС в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al} - \text{Ni} - \text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ –монацит показан на рисунке 2.10. На 1 фотографии представлен процесс инициирования реакции горения никель-хромовой спирали. На 2 фотографии представлена реакция горения от верха до дна формы. На 3 фотографии показан процесс охлаждения. На 4 фотографии происходит остывание прореагировавших компонентов шихты.



1– поджигание смеси; 2 – горение смеси; 3 – уменьшение фронта горения;
4 – охлаждение смеси

Рисунок 2.10–Иллюстрация поэтапного прохождения СВС

В процессе эксперимента применение двух термопар позволяет регистрировать не только температуру процесса горения, но и скорость фронта горения с помощью формулы

$$v = \frac{S}{t}, \quad (2.3)$$

где S – расстояние между термопарами; t – время прохождения фронта горения от начальной до конечной фазы (термопары стоящие для регистрации начальной фазы и конечной фазы горения).

2.2 Исследование свойств полученных ППММ

Испытаниям по всем параметрам подвергалось 95 образцов из ППММ. Работы проводились в последовательности, приведенной на рисунке 2.11.

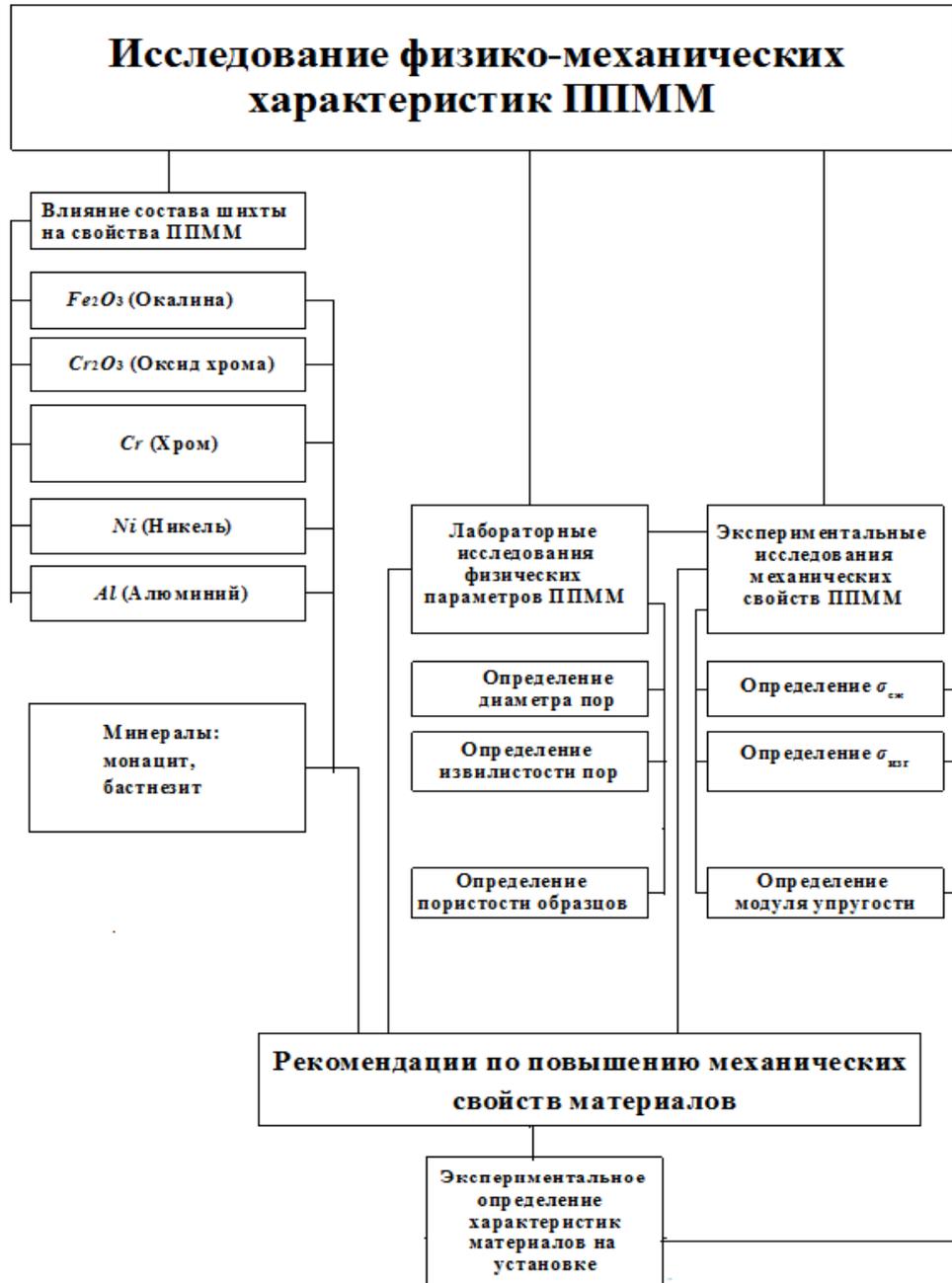


Рисунок 2.11 – Схема проведения исследований физико-механических и вибрационных свойств ППММ

2.2.1 Микроструктурный и фазовый анализ

Микроструктурный анализ образцов проводился на оптическом микроскопе Axio Observer Z1m (Carl Zeiss, Германия). Образцы подготавливались по следующей методике.

1. Вырезка образца на отрезном станке.
2. Заливка образца в компаунд.
3. Шлифовка и полировка поверхности образцов на шлифовально-полировальном станке FORCIPOL 1V.
4. Промывка и очистка.
5. Исследования микроструктуры образцов на поперечном шлифе проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO 50 (Carl Zeiss, Германия) и оптическом микроскопе Axio Observer Z1m.

Для исследования кристаллической структуры образцов использовался рентгенофазный анализ на основе дифрактометра марки ДРОН-6 с трубкой CuK_{α} -излучением. Дифракция измерялась с шагом сканирования $0,05^{\circ}C$ (длина волны рентгеновского излучения $1,54 \text{ \AA}$.) Данные полученные опытным путем обрабатывались (рассчитывались) с помощью пакета программ типа *PDWin* [5, 24, 35].

2.2.2 Определение физико-механических свойств ППММ

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

Испытания проводились при температуре $20^{\circ}C$ на цилиндрических образцах с диаметром 20 мм и высотой 60 мм. Погрешность измерения конечных размеров образца не превышала 0,01 мм. Суммарная погрешность измерения и регистрации перемещений с самопишущим прибором абсолютной деформации Δh не превышала $\pm 2 \%$ измеряемой величины.

Число образцов для оценки среднего значения механических характеристик должно быть не менее пяти.

При определении модуля упругости на сжатие ступенчато-возрастающим напряжением (до напряжения соответствующего ожидаемому значению пропорциональности 0,70...0,80). Перепад между ступенями был равен 0,1.

Модуль упругости E , МПа, рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{\Delta F \cdot h_0}{\Delta h_{\text{ср}} \cdot A_0}, \quad (2.4)$$

где ΔF – ступень нагрузки, Н; $\Delta h_{\text{ср}}$ – средняя абсолютная деформация (укорочение) образца при нагружении на ΔF мм; A_0 – начальная площадь поперечного сечения цилиндрического образца, мм².

Испытания образцов на сжатие проводились в условиях, обеспечивающих минимальный эксцентриситет приложения нагрузки и безопасность проведения экспериментов.

Механическая характеристика ($\sigma_{\text{сж}}$) определялась с помощью тензометров с ручным и автоматизированным съемом информации (аналитический и расчетный способы обработки).

Образец непрерывно нагружался до разрушения. Наибольшую нагрузку, предшествующую разрушению образца, принимали за F_{max} , соответствующую пределу прочности при сжатии, рассчитанной по формуле:

$$\sigma_{\text{сж}} = \frac{F_{\text{max}}}{A_0}. \quad (2.5)$$

Испытания образцов на изгиб проводились по трехточечной схеме. При этом нагрузка прикладывалась в центре образца. Предел прочности на изгиб $\sigma_{\text{изг}}$ рассчитывался по формуле:

$$\sigma_{\text{сж}} = \frac{3Pl}{2bh^2}, \quad (2.6)$$

где P – сила нагружения, кг; l – расстояние между опорами, см; h – высота поперечного сечения, см; b – ширина поперечного сечения, см.

2.2.3 Определение размера пор и пористости ППММ

Средний размер пор образцов определялся металлографически по результатам 250 измерений отдельных пор, а сами размеры определялись металлографическим универсально-исследовательским микроскопом CARL ZEISS Axio Observer Z1m, инвертированным для работы в отраженном свете.

Пористость ППММ определялась методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 18898-89 на образцах, имеющих форму диска диаметром 40 мм и толщиной 10...20 мм.

Суть метода гидростатического взвешивания заключается в измерении массы пористого образца на воздухе и в жидкости с известной плотностью. При определении пористости образец сначала взвешивают на воздухе с точностью до $\pm 0,005$ г. После этого образец пропитывали. В качестве материала пропитки использовался вазелин, нагретый до температуры 60°C , в который погружался исследуемый образец. Пропитка осуществлялась в течение двух часов. После пропитки образец опять взвешивали на воздухе и в воде на одних и тех же весах (при взвешивании в воде не допускается образование пузырьков воздуха на его поверхности). Испытания проводились при температуре $15...30^\circ\text{C}$. Для взвешивания использовали лабораторные весы Techniprot T2 четвертого класса точности с диапазоном измерений $0...500$ мг с точностью до 0,5 мг. Расчет общей пористости производился по формуле:

$$P_{\text{общ}} = \left(1 - \frac{m \cdot \rho_{\text{в}}}{(m_1 - m_2) \cdot \rho_{\text{к}}} \right) \cdot 100, \quad (2.7)$$

где m – масса покрытия, взвешенного на воздухе, г; m_1 – масса пропитанного покрытия, взвешенного на воздухе, г; m_2 – масса пропитанного покрытия, взвешенного в воде, г; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, $\text{г}/\text{см}^3$; $\rho_{\text{к}}$ – теоретическая плотность компактного материала.

Плотность компактного материала определялась по формуле:

$$\rho_{\text{к}} = m/V, \quad (2.8)$$

где m – масса образца, объем материала.

2.3 Выводы по главе 2

Одним из принципиально новых направлений получения фильтров-нейтрализаторов является использование пористых проницаемых СВС-материалов с добавками природных минералов. Процесс получения СВС-материалов включает в себя подбор шихты, заполнение ее в форму, термосинтез, финишную обработку и исследование их специфических характеристик для создания СВС-фильтров с заданными эксплуатационными свойствами.

1. В качестве исходных компонентов шихты использовались стандартные порошки. В состав базовой шихты входят окалина легированной стали (18Х2Н4МА), электрокорунд (α - Al_2O_3) и алюминий АСД-1 (Al). Дополнительно вводятся легирующие добавки хрома ПХ-1, никеля ПНК-ОТ-1. Далее в этот состав добавлялись минералы (бастнезит, монацит), содержащие в малых количествах редкоземельные металлы (торий, церий). Все компоненты соединялись в необходимых соотношениях.

2. Для изготовления порошков из окалина, легированной стали (отходыковки), природных минералов монацита и бастнезита использовалась дробилка КИД-100.

3. Для разделения порошков на требуемые фракции (25...200 мкм) использовался ситовой метод. Затем отобранные порошки смешивались в шейкере типа «пьяная бочка» до получения однородной шихты.

4. Процесс СВС проводился в специальных формах для будущих изделий, в которые помещалась шихта с насыпной плотностью без дополнительного уплотнения. Для запуска реакции горения использовался железо-магниевый термит.

5. Для рентгенофазового анализа использовался дифрактометр марки ДРОН-6 с трубкой CuK_α излучения, длина волны рентгеновского излучения составляла 1,54 Å. Шаг сканирования – 0,05 градусов. Обработка полученных опытных данных осуществлялась с использованием пакета программ PDWin.

6. Пористость и проницаемость определялись по стандартным методикам. Средний размер пор образцов определялся металлографическим методом по результатам 250 измерений индивидуальных пор, а сами размеры определялись инвертированным для работы в отраженном свете металлографическим универсально-исследовательским микроскопом Carl Zeiss Axio Observer Zlm.

7. Модуля упругости E , предела прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$) и на изгиб ($\sigma_{изг}$) измерялась на разрывная машина Р-10.

Глава 3 Изготовление ППММ методом СВС

3.1 Получение ППММ на основе базового состава окалина легированной стали+Al₂O₃+Al

Для обеспечения физико-механических и эксплуатационных свойств СВС-материалов необходимы знания функциональной зависимости от компонентов шихты и их концентрации.

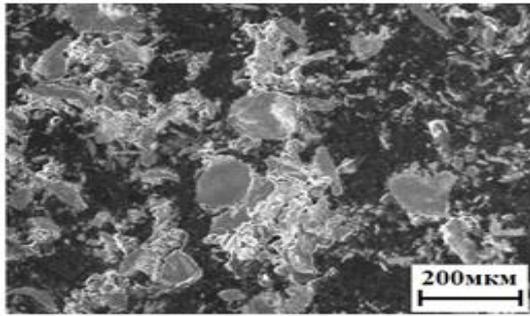
Для обеспечения физико-механических и эксплуатационных свойств необходимо знания зависимости свойств от их компонентов и концентрации. Каждому виду ППММ необходим определенный состав исходных порошков шихты. Изучение влияния реагентов шихты на свойства полученных материалов служат основой технологической рекомендации по модифицированию его эксплуатационных свойств.

Для базового состава принято следующее содержание компонентов: 40÷60 масс.% окалина стали, 6÷30 масс.% оксида алюминия и 8÷20 масс.% алюминия.

Используемая окалина легированной стали (отходы горячей обработки изделий из металла) содержит целый ряд оксидов железа с включением элементов Ni, Cr, Mo и др. Окалина стали (см. рисунок 3.1) содержит 55÷60 масс.% оксида железа (II), 40÷45 масс.% феррита (α -железо с содержанием углерода до $2,5 \cdot 10^{-3}$ масс.%); легирующих элементов (Cr, Ni) и оксида хрома (Cr₂O₃) в сумме 0,5–2,0 масс.%.

В соответствии с известными рекомендациями [26–32, 93, 94] для получения необходимых ППММ применялась окалина высоколегированных сталей с высокой реакционной способностью.

При введении более 50 масс.% окалина стали установлено уменьшение механической прочности полученного материала, что объясняется спадом превращений исходных реагентов. При увеличении концентрации окалина в исходной шихте произойдет неполная реакция горения [35, 54, 96, 97].



а)



б)

а – микроструктура; б – дифрактограмма СВС-материала на основе базового состава шихты окалины легированной стали – оксид алюминия – алюминий. Светлые включения – Fe, серые – Al_2O_3 , черные – поры

Рисунок 3.1–Содержание оксидов железа в окалине легированной стали

Исследования пределов концентрации в составе исходной шихты для изготовления ППММ показали, что при изменении соотношения окалины стали и алюминия изменялся средний диаметр пор $d_{\text{п}}$, т.е.с увеличением содержания оксида железа диаметр $d_{\text{п}}$ уменьшался. Это означает, что состав шихты для фильтрующего материала подбирается путем решения конкурирующих задач.

При исследовании необходимо учитывать с одной стороны, средний диаметр пор, шероховатость стенок, пористость и удельную поверхность ППММ, определяющих проницаемость и их функциональные свойства (эффективность снижения содержания отдельных компонентов в газах, подлежащих очистке) [16, 18, 20, 27–29, 35, 56, 69–72, 82, 96, 97]. При этом необходимо учитывать [19, 35, 38, 39], что технологии СВС для получения ППММ таковы, что в зоне горения при температуре 1900...2200К одновременно находятся металлы с различной плотностью и температурами плавления: Fe – $7,874 \text{ г/см}^3$ (1812 К); Cr – $7,19 \text{ г/см}^3$ (2176 К); Ni – $8,90 \text{ г/см}^3$ (1726 К); Al – $2,7 \text{ г/см}^3$ (933 К). С другой стороны, должна обеспечиваться механическая прочность материала при сжатии, изгибе, ударе, высокая стойкость к коррозии, т.к. конечный продукт реакции СВС образует пористую скелетную структуру.

Характерной особенностью процесса СВС с базовым составом шихты окалины стали – оксид алюминия (корунд) – алюминий является образование

металлокерамического каркаса на основе восстановленного железа. Эти структурные макроформирования меняют свою геометрию, размер пор и пористость в результате интенсивного отвода тепла и газораспределения. Микроструктура и фазовый состав такого продукта представлены соответственно на рисунках 3.1а и 3.1б [53, 83].

Изготовленный ППММ, используемый как фильтр выхлопных газов, имел общую пористость $>50\%$, а сквозные поры были округлой и продолговатой формы с размерами $\sim (50\div 400)$ мкм [27, 82, 95–97]. Структурно-методологическая схема получения ППММ методом СВС представлена на рисунке 3.2.

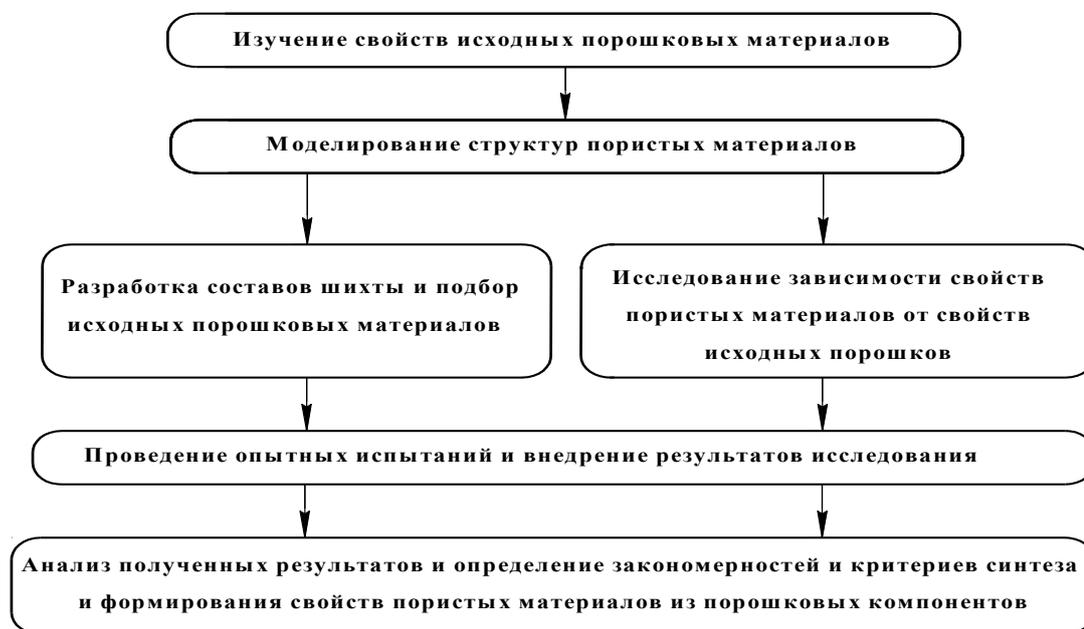


Рисунок 3.2 – Структурно-методологическая схема

Большое значение для получения пористых материалов имеет подбор состава шихты и технологии изготовления. Основу получаемой шихты СВС-материалов составляют оксиды металлов (как правило, отходы машиностроения), металлические и неметаллические порошки. Обширный набор смесей металлов и оксидов неметаллов в шихте способен гореть при инициировании горения. Продуктами являются композиционные и интерметаллические соединения, твердые сплавы.

Схему получения ППММ можно представить 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.

Таким образом, имеем следующие стадии при получении продукта методом СВС: инициирование горения, СВС реакция, плавление, фазоразделение, остывание и фазовые переходы [17, 21, 35].

На первой стадии протекают две реакции [6; 26]:



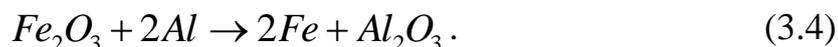
где n_n , m_m – стехиометрические коэффициенты; G – металл, C – углерод; CO – оксид углерода; Al – алюминий; Al_2O_3 – оксид алюминия; GOx – оксид металла; O – кислород.

Реакция (3.2) всегда экзотермическая ($Q_2 \sim 4 \cdot 10^6$ Дж/кг), а (3.3) – эндотермическая, т.е. только реакция (3.2) является ведущей в СВС процессе.

Для получения механических свойств пористых материалов (модулей упругости, механического напряжения на изгиб, сжатие, ветроустойчивости, коррозионной стойкости), требуемых при эксплуатации, в качестве базового состава шихты взяты порошок окалина легированной стали 18Х2Н4МА (0,18% углерода, 4% никеля, 1% молибдена и 2% хрома), кристаллический порошок Al_2O_3 (корунд) и порошок алюминия [5, 19, 35, 39, 53, 83, 92, 95–97].

В соответствии с таблицей 2.1 (см. раздел 2.1.3) порошки окалина стали и оксида алюминия имели фракции размером 63–125 мкм, а порошок алюминия – 160–250 мкм. Форма частиц порошков, как правило, округлая, т.к. угловатая и игольчатая формы имеют недостаточную реакционную способность, что приводит к ухудшению свойств конечного продукта.

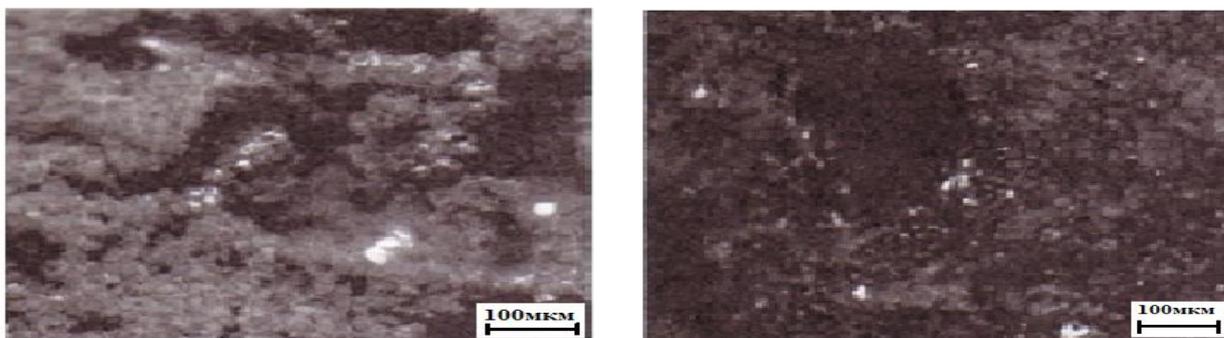
На основе базового состава (окалина стали представлена формулой Fe_2O_3) реакция протекает по схеме:



Возникновение самораспространяющийся высокотемпературного синтеза происходит в начальном слое смеси исходных компонентов шихты и распространяется по всей системе. В результате получается металлокерамический материал с образованием жесткого каркаса и поровой структуры, которые возникают за счет перераспределения расплава в реакционной зоне и десорбции газов [5, 19, 35, 61-64]. Как следствие этих процессов поры имеют неупорядоченную форму и могут быть как сквозными (преимущественно), так и тупиковыми. Сквозные поры имеют извилистую структуру с шероховатой поверхностью. На рисунке 3.1 представлен срез структуры для ППММ с исходной шихтой из таблицы 3.1, микроструктура полученного СВС–материала представляет собой неплотную укладку глобул (зерен) (черные места соответствуют порам, а светлые и серые – металлическим и металлокерамическим компонентам).

Достоинством сплава на основе железа, алюминия и их оксидов является высокая стойкость к окислению и сульфидной коррозии, а недостатком – механическая хрупкость, связанная с насыщением соединения водородом, возникающим при СВС–процессе в результате реакции взаимодействия алюминия с парами воды из воздуха [5, 19, 35, 39, 53, 83, 92].

При получении ППММ особенностью СВС с базовым составом шихты ($Fe_2O_3+Al_2O_3+Al$) является формирование металлокерамического каркаса из восстановленного железа (в результате раскисления оксидов железа) и кристаллического оксида алюминия [5, 18, 27, 35, 53, 97]. Из-за интенсивного отвода тепла и газораспределения металлокристаллические макрообразования меняют свою форму, структуру и, как следствие, размер пор. Микроструктура такого продукта для разных концентрационных пределов представлена на рисунке 3.3 и описана в работах [18, 19, 35, 38, 39, 41, 53, 76, 78, 83, 92].



а)

б)

a – окалина стали – 44,5 масс.%, корунд – 10% масс.%, Al – 18,0 масс.%;

б – окалина стали – 37 масс.%, корунд – 10 масс.%, Al – 15,7 масс.%

Рисунок 3.3 – Микроструктура пористого материала с составом шихты

Взаимодействие между алюминием и окалиной (феррит и FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) приводит к образованию сложных оксидов FeO, (Al)₂O₃ в структуре ППММ в виде частиц сложной огранки, занимающих до 80% поверхности материала. Изменение огранки шпинельных частиц по поверхности свидетельствует о переменном составе сложных оксидов [5, 16, 19, 96, 97].

Изготовленный пористый проницаемый материал имеет предел прочности при сжатии 10...15 МПа, общую пористость >50%, а размер сквозных пор различной формы (округлой, продолговатой, извилистой) составляет ~ 50...400 мкм.

3.2 СВС-материалы на основе алюминия, оксидов железа и алюминия, а также с добавками никеля, хрома и оксидов хрома

С целью изменения физико-механических свойств ПМММ в исходную шихту тройной системы введен оксид хрома (IV), Cr, Ni, FeSi [6,26,27, 40, 48].

Как указывалось в начале раздела 3.1, Материалы полученные из шихты на основе окалины легированной сталей, оксидов алюминия, хрома, алюминия, легирующих элементов в малых количествах (суммарно от 0,5 до 2%).

Каждый из компонентов окалины стали при той или иной концентрации влияет на структуру и свойства ППММ. Железо, содержание которого как

феррита составляет ~ 40–50%, обеспечивает твердый раствор и упрочнение матрицы каркаса СВС-материала. Но введение в исходную шихту более 50 масс.% окислы стали ведет к резкому уменьшению механической прочности вследствие снижения полноты превращений оксидов железа и алюминия шихты.

Входящие в окислы легирующие элементы (Cr, Ni, Mo) не только работают как катализаторы очистки отработавших газов, но и участвуют в формировании свойств пористого материала (диаметр пор, пористость, механическая прочность). Однако в представленных экспериментах их роль мала.

Исследование микроструктуры и фазового состава СВС-материала показали, что при введении в базовую шихту хрома, никеля и оксида хрома продукт имеет сложную структуру. Фазовый состав включает твердые растворы на основе железа и хрома, а также интерметаллиды Cr_5Al_8 , NiAl , Ni_3Al , NiAl_3 , Ni_2Al_3 [40–46].

Полученные продукты синтеза обеспечили высокую (для технической керамики) механическую прочность, что позволяет применять их при температурах 773...873К, близких к эксплуатационным температурам двигателя [56, 57].

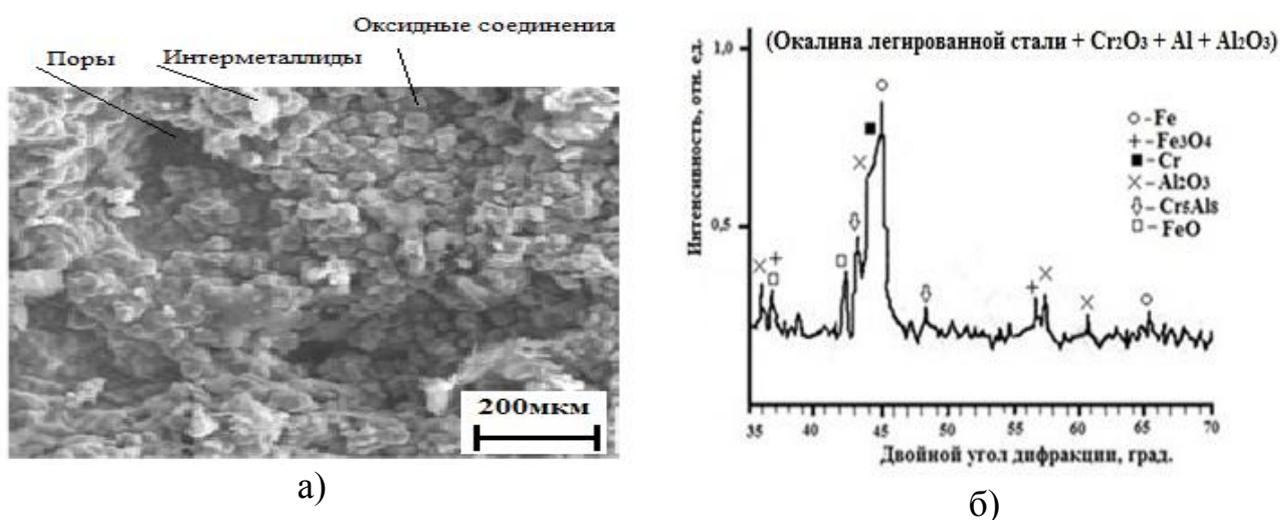
3.3 Введение в шихту оксида хрома

При температуре СВ синтеза 2250 К оксид хрома в составе исходной шихты вместе с окислы стали участвует в металло-восстановительных реакциях [26, 39, 42, 93, 94, 96]. Увеличение содержания оксида хрома в исходной шихте свыше 16 масс. % приводит к высвобождению оксидов хрома и дополнительному легированию металлокерамического каркаса. Происходит увеличение жидкого расплава, частично заполняющего ранее образованные поры, пористость уменьшается.

Установлено, что в системе базовый состав + оксид хрома что происходит интенсивное реагирование компонентов при горении в СВС–процессе и одновременное фазоразделение оксидных продуктов и затем последующая их кристаллизация. При этом основу материала составляет металлический хром,

интерметаллическое соединение Cr_5Al_8 , а также оксиды алюминия Al_2O_3 α - и ψ -модификации (рисунок 3.4), где светлые включения идентифицированы как металлический хром, серые – металлокерамика, а черные поры.

Проведен анализ микроструктуры (рисунок 3.4,а), дифрактограммы (рисунок 3.4,б) и восстановленного хрома. В процессе СВС составляющая расплава оксида хрома оседает на керамическом каркасе, и тем самым происходит дальнейший рост металлических составляющих каркаса, что хорошо видно на рентгенограммах и дифрактограммах.



а – микроструктура; б – дифрактограмма пористого СВС-материала на основе базового состава шихты с добавлением оксида хрома (Cr_2O_3). Черные пятна – поры, серые поля – оксидные соединения (Fe_3O_4 , Al_2O_3), белые поля – интерметаллиды (Cr_5Al_8)

Рисунок 3.4 – Пористый СВС-материал с добавлением 12 масс. % оксида хрома

Установлено с ростом областей восстановленного хрома происходит фазоразделение – перемещение хрома по несплошностям каркаса из окиси алюминия. Получение интерметаллида Cr_5Al_8 происходит в областях восстановленного металлического хрома, где концентрация растворенного алюминия соответствует стехиометрии указанного соединения. [19, 35, 37-39, 53, 78, 83, 92].

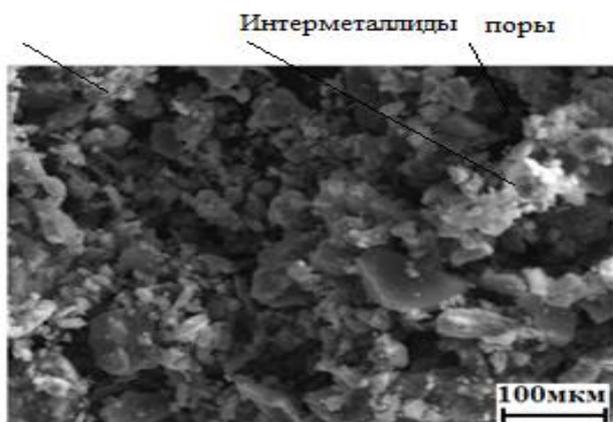
3.4 Влияние хрома на СВС ППММ

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, хром приводит конечный продукт к более однородному по структуре за счет большого объема, возникающего β -твердого раствора и совместно с α -фазой образует микроструктуру угловатого типа. Микроструктура ППММ на основе базового состава шихты оксида хрома и хрома представлена на рисунке 3.5а, а дифрактограмма показана на рисунке 3.5б [19, 35, 37-39, 53, 78, 83, 92].

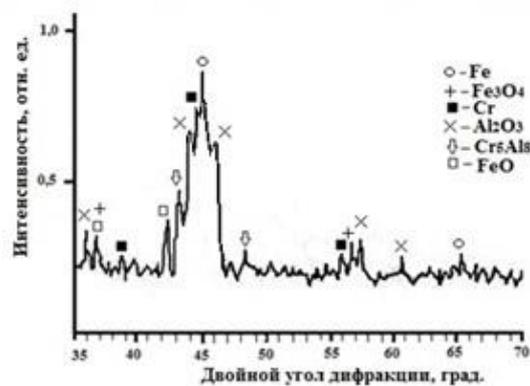
Во время СВС при 2200 К хром (как более теплостойкий по сравнению с другими компонентами), растекаясь по объёму, равномерно распределяет твердожидкую составляющую и экранирует зоны интенсивного тепловыделения. Более высокая температура плавления сужает пространственные границы твердожидкой области, устанавливает более определенные границы раздела жидкого и твердого состояний, а значит, делает расплав более вязким. Таким образом, создается перераспределение среды при фазообразовании [2, 19, 39, 40, 49, 53, 76, 80, 83, 92, 96, 97, 99].

Изменение концентрации хрома в шихте до 8 масс.% [5, 16, 96] не приводит к принципиальному изменению фазового состава ППММ. Хотя из рисунка микроструктуры виден прирост области твердого раствора (железо-хром), сопровождающегося повышением их микротвердости до (9,7–11,1) ГПа.

Оксидные соединения



а)

(Окалина легированной стали + Cr + Cr₂O₃ + Al₂O₃ + Al)

б)

а – микроструктура; б – дифрактограмма пористого СВС-материала на основе базового состава шихты, оксида хрома и хрома. Черные пятна – поры, серые поля – оксидные соединения (Fe_3O_4 , Al_2O_3), белые поля – интерметаллиды (Cr_5Al_8)

Рисунок 3.5 – Пористый СВС-материал с добавлением 7 масс.% хрома

Проведенные опыты показали, что введение хрома в исходную шихту приводит к более равномерному распределению металлических составляющих в керамическом каркасе, выравниванию микротвердости по поверхности материала, что указывает на гомогенизацию твердого раствора [5, 16, 96]. При этом полученный материал сохраняет определенную структурную общность с составляющими шихты. Хотя введение в шихту хрома с более высокой температурой плавления (чем у остальных составляющих) – позволяет добиться более однородного распределения структурных составляющих уже металлокерамическом каркасе материала [18, 27, 53, 97]. А это при введении в шихту хрома 5...8масс.% дает практические возможности [53], увеличивать механическую прочность на сжатие, уменьшать диаметр пор и добиваться равномерного распределения пор.

3.5 Влияние никеля на СВС ППММ

Введение никеля в шихту замедляет скорость реакции и соответственно замедляет разделение по фазам, что приводит к уменьшению размера пор и увеличению предела прочности на сжатие, кроме того увеличивает коррозионную стойкость ППММ [18, 35, 53].

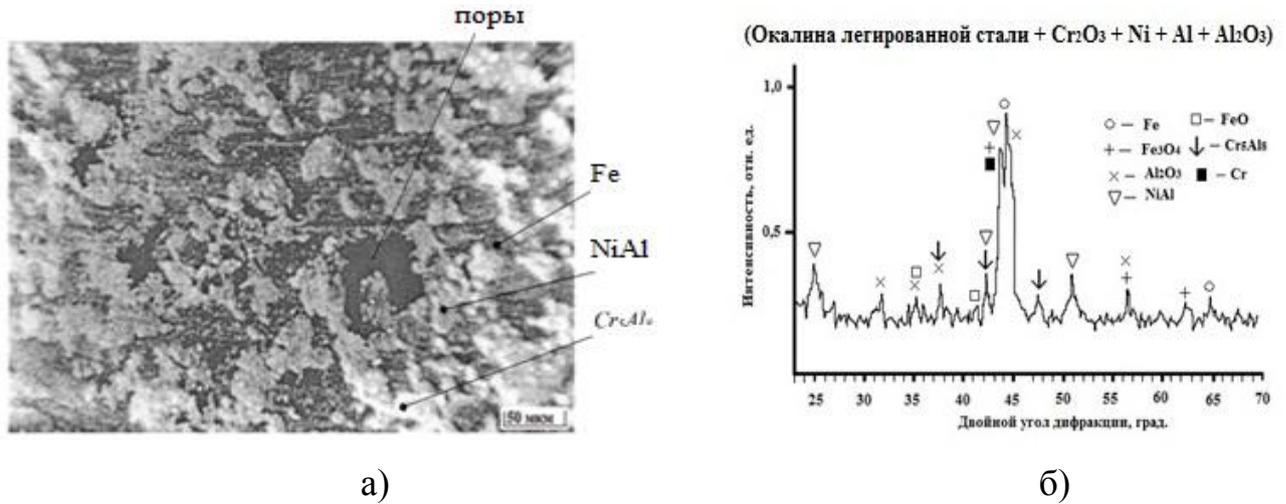
Никель вводится в шихту при СВС каталитических материалов как с целью стабилизации растекания расплава реагентов в процессе взаимодействия, так придания материалу каталитических свойств [41, 59, 93, 96]. Кроме этого, Ni способствует образованию прочного каркаса пористого материала, увеличению удельной поверхности за счет растекания расплавов по поверхности частиц железа.

За счет экзотермического СВС процесса плавление алюминия начинается под действием подводимого извне теплового импульса и повышает температуру раствора, что приводит к увеличению растворимости Ni в Al [35, 96].

При взаимодействии Ni (температура плавления – 1728 K) с Al (температура плавления – 933 K) при СВС–процессе работ [5, 19, 38, 39, 78, 92] Al, растекаясь по объему керамического каркаса, взаимодействует с Ni, образуя на его поверхности тонкий слой интерметаллидов. Подобный процесс происходит и с Fe (температура плавления – 1812 K). При этом расплав обогащается Ni за счет его растекания и растворения. По мере насыщения расплава Ni и диффузии атомов Al в металлическую решетку в нем возникают твердые продукты: твердый раствор α – Fe – Ni и интерметаллиды – NiAl, Ni₃Al, NiAl₃, Ni₂Al₃. На поверхности частиц никеля наблюдается растекание расплава с его насыщением алюминием в режиме реакционного растворения. Микроструктура полученного материала на основе базового состава шихты оксида хрома и хрома, с добавлением Ni представлена на рисунке 3.6а, диффратограмма на рисунке 3.6б.

Экспериментальные исследования авторов показали [35, 39, 53] показали, что основными составляющими взаимодействия в системах Ni-Al-Fe являются твердые растворы и интерметаллические соединения из Ni и Al, а это способствует, благодаря Ni, увеличению прочности полученных материалов,

уменьшению среднего диаметра пор, число которых увеличивается [35, 49, 96, 97].



а – микроструктура; б – дифрактограмма СВС-материала

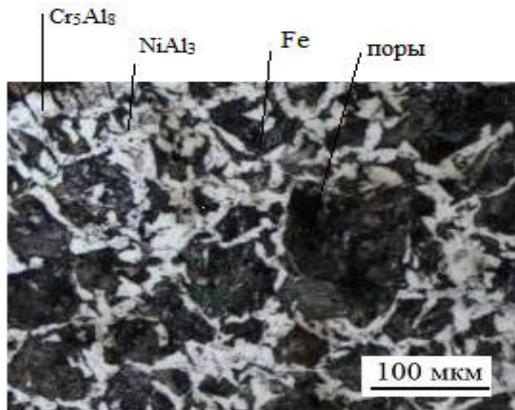
Рисунок 3.6 – Пористый СВС-материал с добавлением 10 масс.% никеля

3.6 Многокомпонентная шихта

Шихта, содержащая в базовом составе ($Fe_2O_3 - Al_2O_3 - Al$) оксид хрома (IV), хром, никель СВС–процесс позволяет изготавливать пористый материал, который формируется при СВС–процессе за счет образования расплава при температуре 2250 K в реакционной зоне и десорбции газов с материалов шихты. Оксид хрома как реакционный компонент повышает температуру реакции, а значит, дает более равномерный расплав. Реакция между алюминием, окалиной и оксидом хрома (Cr_2O_3) приводит к образованию в структуре расплава сложных оксидов [5, 16, 27, 29, 78]. Появление в начале реакции неоднородного распределения фаз по объему образцов, при структурообразовании (неблагоприятные для механических свойств) устраняется введением хрома до 8% масс. в шихту.

Исходя из состояния Fe–Al–Cr, повышение температуры расплава связана с введением хромом. Поэтому процесс кристаллизации компонентов в расплавленном состоянии замедляется, что ведет к увеличению жидкой фазы хрома, повышению температуры реакции и более равномерному распределению металлического компонента в каркасе ППММ, что обеспечивает более однородное распределение составляющих в основе СВС-материала.

Микроструктура продукта на основе базового состава с добавками Ni, Cr, Cr₂O₃ представлена на рисунке 3.7а, а фазовый состав – на рисунке 3.7б.



а)



б)

а – микроструктура; б – дифрактограмма ППММ

Рисунок 3.7–Пористый СВС-материал с добавками Ni, Cr, Cr₂O₃

Введение никеля в реакционный состав шихты уменьшает скорость реакции и, соответственно, снижает разделение по фазам, что повышает однородность твердожидкой области расплава. Кроме того, никель, взаимодействуя с элементами системы, образует интерметаллические фазы (NiAl, Ni₃Al, Ni₂Al₃) и тем самым увеличивает термостойкость и коррозионную стойкость ППММ.

3.7 ППММ, полученные методом СВС с добавками минералов, содержащими редкоземельные металлы

Из литературных данных следует, что введение в шихту (для получения ППММ с каталитическими свойствами) РЗМ, таких как церий (Ce), торий (Th) или природные минералы (монацит, бастнезит) на их основе [5, 19, 38, 53, 76, 78, 83] значительно влияет на физико-механические и функциональные (фильтрация отработавших газов) свойства СВС-материалов. В качестве природных минералов Ануйского месторождения (Казахстан) нами использовались монацит и бастнезит, содержащие в малых количествах (0,01÷0,1 масс.%) церий и торий. Но как показали эксперименты [6, 41], введение их в шихту в количестве 10÷20 масс.% вполне достаточно, чтобы повлиять на физические и функциональные свойства

СВС-материалов. В таблице 3.1 приведены составы природных минералов монацита и бастнезита. Данные минералы вводились в основной состав шихты ППММ, состоящей из окалина легированной стали, оксида алюминия, алюминия, оксида хрома, хрома и никеля.

Таблица 3.1 – Состав природных минералов

Минералы	Состав
Монацит	Минерал фосфатов, источник РЗМ группы тория и церия (Ce, Th) $[PO_4]$.
Бастнезит	Минерал фторкарбоната церия (Ce, La, Y) CO_3F , содержит также кремний и в ряде случаев – оксиды металлов, такие как Al_2O_3 , CuO .

В результате СВС при высокой температуре 2000–2300 К происходит расплавление окалина стали, восстановление железа алюминием в жидком состоянии и его легирование металлическими компонентами шихты (Cr, Ni), соединение в агломераты железа оксидов железа, алюминия и других металлов в процессе последующей кристаллизации металлической основы. То есть образуется металло-керамический каркас на основе восстановленного железа и оксида алюминия, покрытый легирующими (и одновременно каталитическими) добавками.

В таблице 3.2 приведены компоненты шихты для получения ППММ и фазовый состав продуктов синтеза СВС-материала.

Таблица 3.2 – Компоненты шихты и фазовый состав конечного продукта СВС

№	Шихта		Фазовый состав
	Компоненты	Содержание, %	
1	Окалина стали 18Х2Н4МА	40...60	Твердый раствор Fe-Cr-Ni
	Электрокорунд (α -Al ₂ O ₃)	5... 40	Интерметаллические соединения Cr ₅ Al ₈ , NiAl
	Хром	5 ... 15	Оксиды алюминия, железа
	Оксид хрома (IV) CrO ₂	10 ... 20	Церий
	Никель	5 ... 15	Торий
	Алюминий	8 ... 15	Оксиды церия, тория
	Монацит	14 ... 20	
2.	Окалина стали 18Х2Н4МА	40...60	Твердый раствор Fe-Cr-Ni
	Электрокорунд (α -Al ₂ O ₃)	5... 40	Интерметаллические соединения Cr ₅ Al ₈ , NiAl
	Хром	5...15	Оксиды алюминия, железа
	Оксид хрома (IV) CrO ₂	10...20	Церий
	Никель	5...15	Оксиды церия и лантана
	Алюминий	8...15	
	Бастнезит	15...20	

В процессе СВС на металлокерамический каркас происходит налипание частиц церия, тория и их оксидов входящих в минералы монацит и бастнезит которые являются компонентами шихты.

3.7.1 СВС-материалы с добавками минерала монацита

Научно экономической основой введения в шихту монацита для получения каталитических материалов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом явились следующие:

1. Монацит достаточно распространен и является побочным материалом в вулканических и метаморфических породах, золотоносных жилах. Является фосфатом цериевой группы лантаноидов и обычно содержит некоторое количест-

во (0,01–0,1масс.%) церия и тория, редкоземельные элементы, одновременно являющиеся катализаторами.

2. Монацит в составе шихты предполагает его использование как катализатора продуктов неполного сгорания топлива в ДВС.

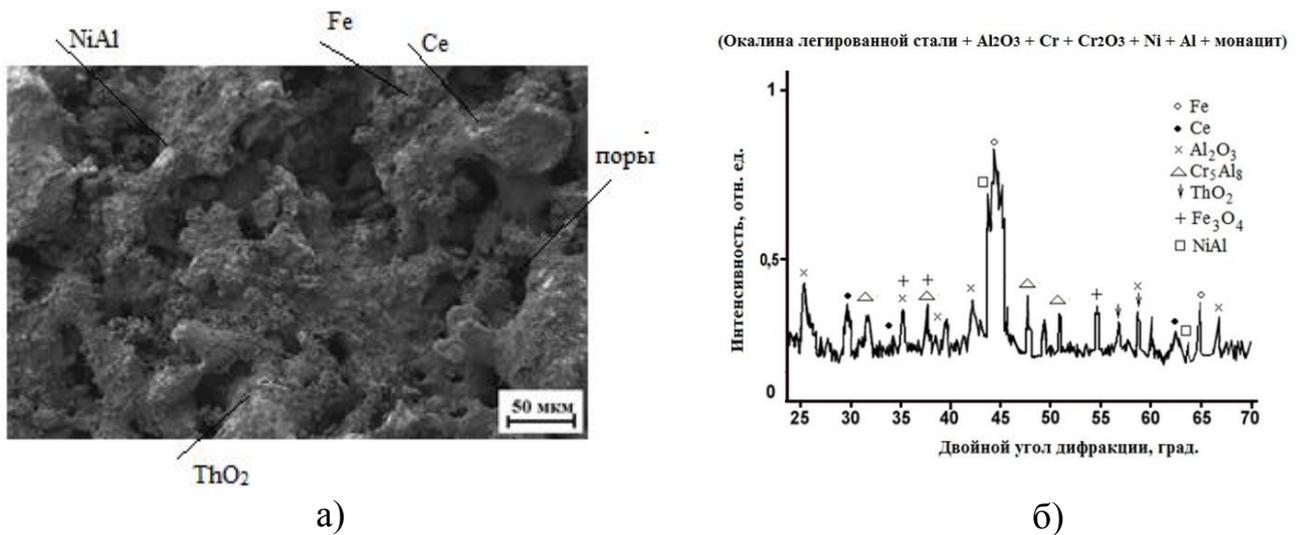
Данные о составе шихты с добавлением руды монацита приведены в таблице 3.3.

Исследования микроструктуры и фазового состава СВС-материалов с монацитом показывают различия с материалами, полученными на основе базового состава, оксида хрома, хрома и никеля, что обусловлено появлением церия и оксида тория. Кроме того, с увеличением процентного содержания монацита увеличивается пористость материала и одновременно происходит рост значений приведенного диаметра пор $d_{п}$. Это создает предпосылки для управления пористостью и диаметром пор при создании новых материалов путем дозирования руды монацита в составе шихты.

Микроструктура материалов с монацитом (см. таблицу 3.3), полученных при температуре 2300 К, представлена на рисунке 3.8а, а на рисунке 3.8б дана дифрактограмма данного состава.

Таблица 3.3 –Варианты шихты с монацитом

Варианты Компоненты, масс. %	1	2	3	4
Окалина стали	46	45	44	43
Оксид Al	5	5	5	5
Оксид Cr	10	10	10	10
Al	15	15	15	15
Cr	5	5	5	5
Ni	5	5	5	5
Монацит	14	15	16	17



а – микроструктура; б – дифрактограмма СВС-материалов с 16 масс. % руды монацита. Включения: светлые – Cr₅Al₈, затемненные – NiAl, темные – Fe, черные – поры

Рисунок 3.8 – Пористый СВС-материал с добавлением 16 масс. % порошка монацита

Рост содержания руды монацита в шихте влияет на механическую прочность материала. С ростом содержания руды монацита механическая прочность на сжатие и изгиб СВС-материала значительно снижается.

3.7.2 СВС-материалы с добавками минерала бастнезита

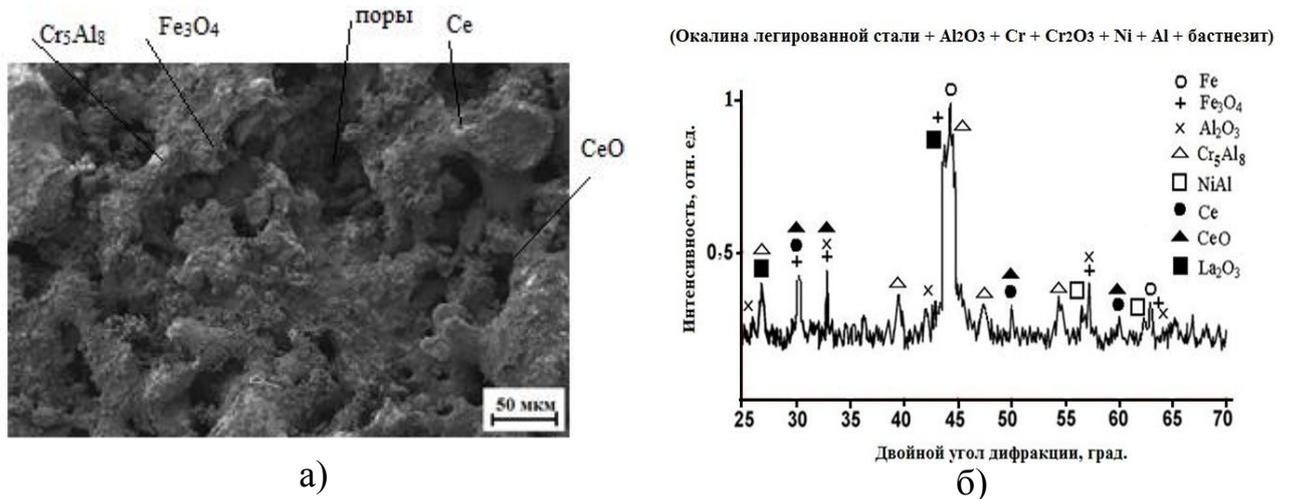
Научно практической основой при введении бастнезита в шихту являлась следующая :

1. Бастнезит (Ce, La, Y) CO₃F является фторкарбонатом церия и распространен в вулканических горных породах и золотоносных жилах, гидротермальных месторождениях.
2. Бастнезит содержит церий в малых количествах и является катализатором в процессах окисления и восстановления в ДВС. В таблице 3.4 приведены составы шихты с бастнезитом.

Таблица 3.4 – Варианты шихты с бастнезитом

Варианты	1	2	3	4
Компоненты, масс. %				
Окалина стали	46	45	44	43
Оксид Al	5	5	5	5
Оксид Cr	10	10	10	10
Al	15	15	15	15
Cr	5	5	5	5
Ni	5	5	5	5
Бастнезит	14	15	16	17

Экспериментальные исследования показали закономерности изменения структурных и фазовых характеристик. Микроструктура материалов с бастнезитом, полученным при температуре 2250 К, приведена на рисунке 3.9а, а дифрактограмма этого материала – на рисунке 3.9б.



а) – микроструктура; б) – дифрактограмма СВС-материалов с 16 масс. % руды бастнезита. Включения: светлые – Cr_5Al_8 , затемненные – NiAl, темные – Fe, черные – поры

Рисунок 3.9.–Пористый СВС-материал с добавлением 14 масс. % порошка бастнезита

При добавлении в шихту бастнезита возникает фазовое различие с материалом на основе шихты, содержащей только металлические компоненты и их оксиды, обусловленное появлением церия и его оксида. Исследованиями микроструктуры показало, что при увеличении содержания бастнезита пористость сначала увеличивается, а затем уменьшается.

При увеличении содержания бастнезита в шихте в процессе плавления алюминий способен растворить и превратить в расплав весь перечень присутствующих компонентов в промежутках между компонентами более тугоплавких металлов, а диаметры пор при этом увеличиваются [53, 83]. При увеличении дозировки бастнезита происходит рост среднего приведенного диаметра пор.

Исследования влияния концентрации бастнезита на механическую прочность материалов показало, что она существенно влияет на величину механической прочности на сжатие и изгиб. Механическая прочность при сжатии полученных пористых проницаемых каталитических материалов снижается при увеличении содержания бастнезита в шихте.

Механическая прочность полученных пористых проницаемых материалов на сжатие и изгиб зависит от процентного содержания бастнезита в шихте. С увеличением содержания бастнезита в шихте механическая прочность снижается.

3.8 Выводы по главе 3

Получение методом СВС пористых проницаемых металлокерамических материалов для целей фильтрации отработавших газов на базе нескольких основных реагентов, добавок легирующих элементов и природных минералов (монацита, бастнезита) является важной теоретической и практической задачей.

1. Проведение реакций в базовой реактивной среде $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ показало синтезирование металлокерамического каркаса из восстановленного железа и кристаллического оксида алюминия с последующим внедрением в кристаллическую структуру восстановленного Fe. На следующем этапе происходит локализация и кристаллизация жидкого раствора вокруг указанного металлокерамического остова.

2. Восстановление железа из оксидов в результате взаимодействия с Al способствует активному выделению газов, что при различных концентрационных составах приводит к возникновению пор, различных размеров, форм и протяженности (появление сквозных и тупиковых пор). Все это изменяет структуру материала и, в конечном итоге, форму образованного каркаса СВС-материала.

3. Введение в реакционную смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ до 18 масс.% Cr_2O_3 создает более однородную структуру сплава с образованием сплошных оксидов железа (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), что приводит к ухудшению механических свойств. Большое значение имеет соотношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}$ в шихте для пористого ППММ. При изменении соотношения $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}$ с 1,0 до 1,6 пористость уменьшается в 1,5 раза, а эффективный диаметр сквозных пор увеличивается в 1,6 раза. В этом случае можно говорить о регулировании свойств материалов на стадии их формирования при использовании оксида хрома.

4. Введение до 8 масс.% хрома в состав шихты приводит к более равномерному распределению металлокерамического компонента в каркасе, что позволяет добиться более однородного распределения структурных составляющих.

5. Введение до 12 масс.% никеля в исходную шихту способствует формированию интерметаллических соединений на основе Ni-Al в реакционной системе Fe-Ni-Al. Поскольку процесс экзотермический, то это приводит к увеличению растворимости Ni в Al и уменьшает разделение по фазам, что ведет к уменьшению размера пор и увеличению предела прочности на сжатие и коррозионной стойкости ППММ.

6. Из структурно-фазового анализа материалов, полученных при введении природных минералов (монацита, бастнезита) в шихту, следует, что сама структура изменяется незначительно, а фазовое различие определяется появлением церия, оксидов церия и тория.

Глава 4 Влияние компонентов шихты на физико-механические свойства ППММ, полученных методом СВС

4.1 Влияние компонентов шихты на физико-механические свойства ППММ

4.1.1 Влияние содержания оксида железа в базовой шихте на механические свойства композиционного материала

Прочность на сжатие ППММ (как и любого металлического сплава) является функцией массового содержания железа и его оксидов в исходном составе шихты [7, 8, 16, 72, 75, 81]. При получении СВС-материалов изменение концентрации оксидов железа (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) в шихте с 45 до 60% ведет к ухудшению прочности на сжатие с 10,5...15,5 МПа до 5,75...9,70 МПа [5, 51, 16, 43].

Прочность на изгиб $\sigma_{\text{изг}}$, как и на сжатие $\sigma_{\text{сж}}$ пористых СВС-материалов зависит от массового содержания железа в исходном составе шихты. Установлена зависимость изменения $\sigma_{\text{изг}}$ от оксидов железа (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 до 2,3...3,1 МПа. Прочность материала резко снижается.

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

Экспериментальные данные [2, 8, 10] о величинах ударной вязкости СВС-материалов позволили выявить влияние содержания оксидов железа (в основном Fe_2O_3) в шихте на величину ударной вязкости. Установлено, что ударная вязкость СВС-материала при концентрации Fe_2O_3 свыше 50 % резко снижается, а при увеличении концентрации с 37 до 45% она снижается на 52–54%. Это объясняется тем, что в процессе СВС снижается полнота превращения исходных компонентов. В этом случае остаток твердых частиц железа в системе Fe-Al увеличивается, т.к. его растворимость в Al составляет 40...65 масс.% [5, 16, 20, 65, 66, 98].

С ростом концентрации оксидов железа с 44 до 52 % наблюдается увеличение модуля упругости с 104 до 118,25 МПа. При увеличении содержания оксидов железа на 9 %, модуль упругости возрастает на 13,7 %.

4.1.2 Влияние хрома на физико-механические свойства ППММ

Из опытов с ППММ с разными добавками порошков цветных металлов в исходную шихту [5, 16, 19, 35, 38, 39, 41, 46, 48, 53, 75, 83, 85] следует (таблица 4.1), что содержание хрома от 5,0 до 8,0 масс. % дает фактически линейную зависимость модуля упругости от этого компонента. С ростом содержания хрома в шихте в указанных выше пределах модуль упругости увеличивается на ~ 8 %.

Таблица 4.1 – Влияние изменения концентрации Cr в составе шихты на физико-механические свойства пористых проницаемых материалов

Характеристики	Контрольные образцы			
	1	2	3	4
Содержание компонентов шихты, масс. %				
Хром	5	6	7	8
Оксид хрома	18	18	18	18
Физико-механические свойства (усредненные значения)				
Модуль упругости E , МПа	106,8	109,5	112,8	116,2
Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа	8,9	10,4	11,2	12,0
Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	3,7	4,3	4,9	5,2
Средний диаметр пор d , мкм	194	188	178	165
Пористость P , %	34	38	44	56

Согласно микроструктурному и фазовому анализам, хром в рассматриваемом концентрационном пределе 5,0–8,0 масс.% не приводит к значительному изменению фазового состава СВС-материала как конечного изделия реакции. Структура материала становится более однородной, что объясняется образованием игольчатой микроструктуры СВС продукта.

4.1.3 Влияние оксида хрома на физико-механические свойства ППММ

Образованию жесткого металлокерамического каркаса на основе оксидов Fe и Al_2O_3 в немалой степени способствует оксид хрома (чаще Cr_2O_3 и реже более реактивный CrO_2), присутствующий в исходной шихте в пределах 10–19 масс.% [5, 18, 19, 20, 35, 38, 39, 70, 71, 78, 92] и активно участвующий в металл-восстановительных реакциях [18, 35]. Опытным путем замечено уменьшение механической прочности на сжатие и изгиб. Но это характерно при повышенной концентрации (>19 масс.%) оксида хрома в шихте. Влияние изменения концентрации оксида хрома в составе шихты на физико-механические свойства пористых проницаемых материалов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Физико-механические свойства пористых проницаемых материалов в зависимости от концентрации Cr_2O_3

Характеристики	Контрольные образцы			
	1	2	3	4
Содержание компонентов шихты, масс. %				
Никель	8	8	8	8
Хром	6	6	6	6
Оксид хрома	16	17	18	19
Физико-механические свойства (усредненные значения)				
Модуль упругости E , МПа	114,5	112,8	111,2	107,0
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 увеличение концентрации Cr_2O_3 с 16 до 19 масс.% снижает модуль упругости.

4.1.4 Влияние никеля на механические свойства ППММ

Исследования получения ППММ методом СВС на основе базового содержания шихты (в основном $Fe_2O_3+Al_2O_3+Al$) с введением в реакционную

среду никеля от 5 до 12 масс.% показали уменьшение скорости синтеза и, как следствие, замедление разделения фаз, возникающих в процессе реакции. Это незамедлительно сказывается на уменьшении пор и увеличивает их упорядоченность при теплоотводе газов. А уменьшение пор дает увеличение механической прочности на сжатие и термостойкость [16, 35, 51, 53].

В работах [5, 19, 35, 39, 45–47, 53, 58, 59, 61, 83, 92, 98] Ni ($T_{пл}=1460$ °C) при взаимодействии с Al ($T_{пл}=660$ °C) в процессе горения образует тонкий слой интерметаллидов (NiAl, Ni₃Al, NiAl₃, Ni₂Al₃) на каркасе из керамики (Al₂O₃). Аналогичный процесс происходит в системе Fe–Ni ($T_{пл}=1550$ °C для Fe), т.е. в расплаве происходит насыщение никелем и, соответственно, возникают твердые промежуточные образования (твердые растворы), которые оседают на керамический каркас. Влияние изменения концентрации никеля в составе шихты на физико-механические свойства пористых проницаемых материалов представлено в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Физико-механические свойства пористых проницаемых материалов в зависимости от концентрации Ni.

Характеристики	Контрольные образцы			
	1	2	3	4
1	2	3	4	5
Содержание компонентов шихты, масс. %				
Никель	5	8	10	12
Оксид хрома	18	18	18	18
Физико-механические свойства (усредненные значения)				
Модуль упругости E , МПа	104,8	106,0	107,6	110,3
Механическая прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа	6,9	9,5	10,6	11,9
Механическая 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

4.2 Физико-механические характеристики ППММ с добавками полиметаллических минералов

4.2.1 Добавки монацита в шихту

Введение в шихту монацита, оказывает существенное влияние на свойства материала. На рисунке 4.1 дана зависимость пористости ППММ, содержащего монацит. При увеличении дозировки монацита с 14 до 17 масс.% пористость материала увеличивается в 1,22 раза и приведенный диаметр пор одновременно увеличивается в 1,37 раза (рисунок 4.2).

Механическая прочность материала, полученного СВС, также изменяется при введении в шихту монацита (рисунок 4.3).

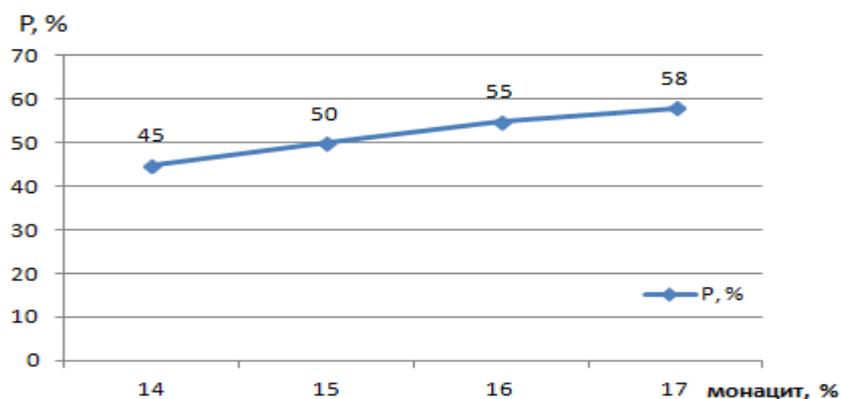


Рисунок 4.1 – Зависимость пористости от содержания монацита в шихте

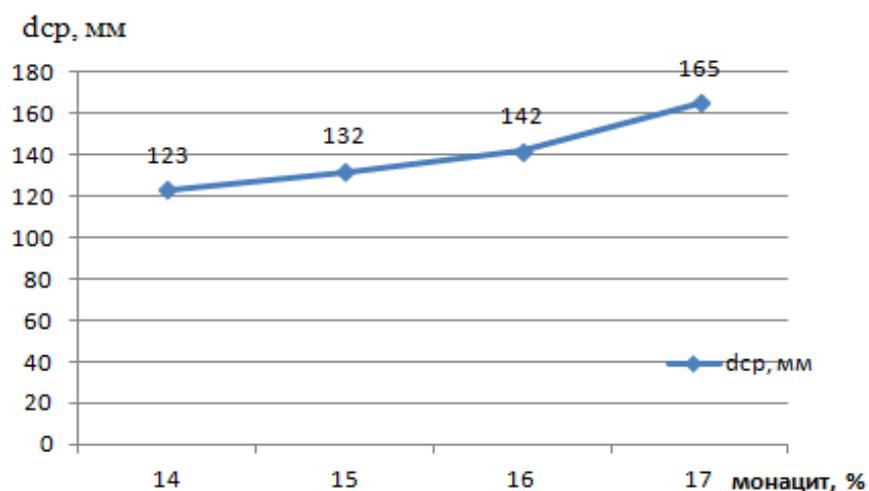


Рисунок 4.2 – Зависимость диаметра пор от содержания монацита в шихте

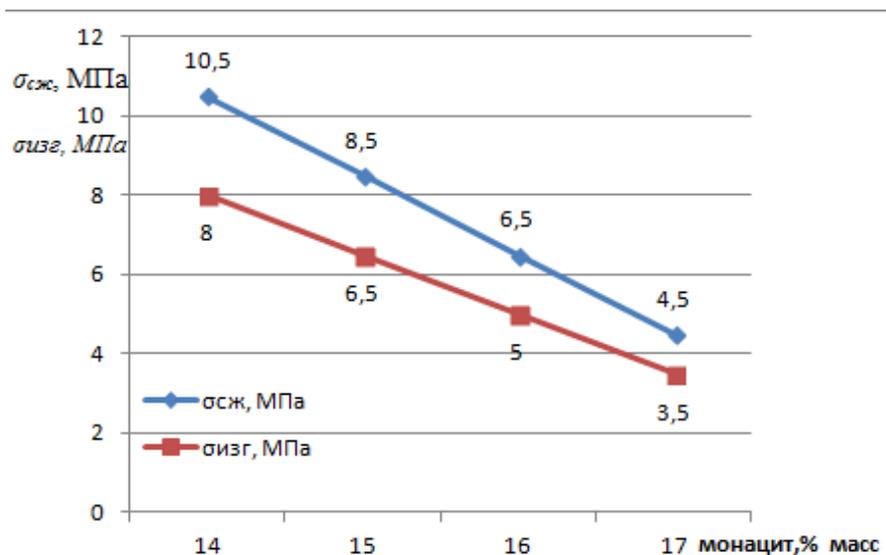


Рисунок 4.3 – Влияние содержания монацита в шихте на механическую прочность на сжатие ($\sigma_{сж}$) и изгиб ($\sigma_{изг}$)

Опытно установлено, что увеличение содержания монацита в шихте с 14 до 17 масс. % приводит к снижению механической прочности на сжатие с 10,5 до 4,5 МПа. При этом механическая прочность на изгиб снижается с 8,0 до 3,5 МПа или более чем в 2 раза. Это объясняется тем, что между частицами тугоплавких металлов и растворенными металлами в расплавах легкоплавких металлов проявляется наличие фазы с содержанием оксидов.

4.2.2 Добавление в шихту бастнезита

При концентрации бастнезита от 14 до 17 масс. % пористость быстро возрастает, а затем замедляется (см. рисунок 4.4). На рисунке 4.5 представлена зависимость среднего приведенного диаметра пор в материале в зависимости от дозировки бастнезита в шихте. Как видно из графика, при увеличении дозировки бастнезита с 14 до 17 масс. % происходит увеличение среднего приведенного диаметра пор в 1,3 раза.

Исследования влияния концентрации бастнезита на механическую прочность материалов показало существенное изменение механической прочности на сжатие и изгиб (см. рисунок 4.6.).

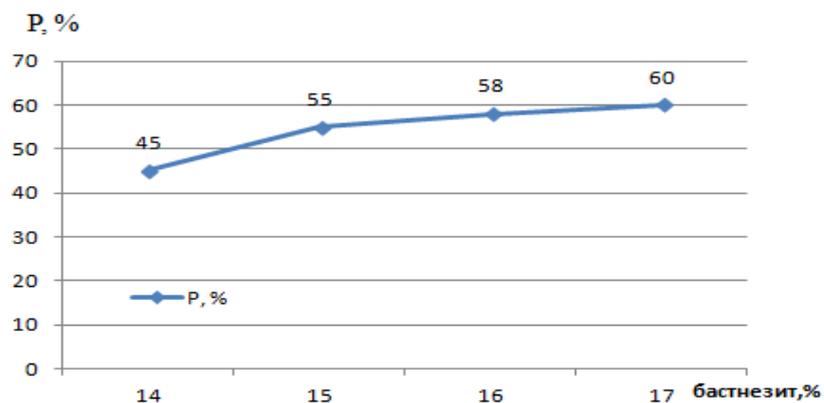


Рисунок 4.4 – Влияние содержания бастнезита в шихте на пористость

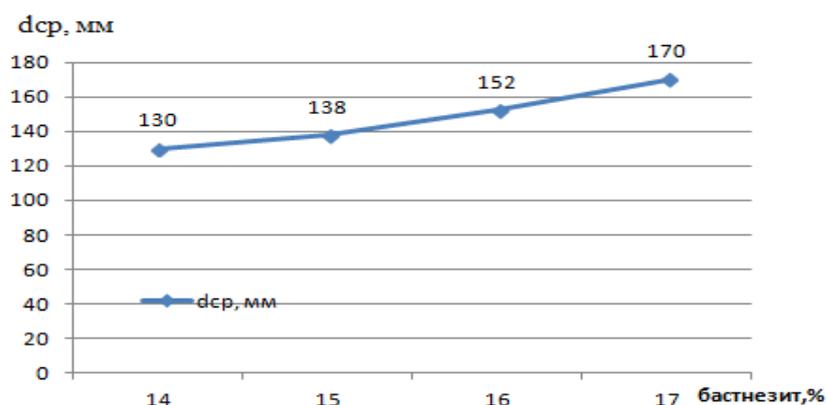


Рисунок 4.5– Влияние содержания бастнезита в шихте на d_n

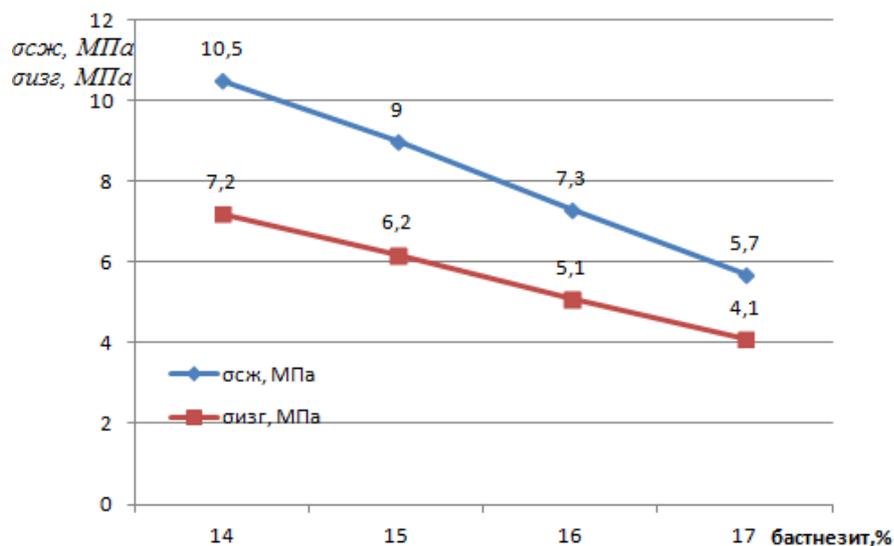


Рисунок 4.6 – Зависимость механической прочности СВС-материала от содержания бастнезита в шихте. Механическая прочность при сжатии полученных пористых проницаемых каталитических материалов снижается с 10,5 до 5,7 МПа или в 1,9 раза с увеличением содержания бастнезита с 14 до 17 масс. %.

Механическая прочность на изгиб, как и на сжатие полученных ППММ зависит от массового содержания бастнезита в шихте. С увеличением содержания бастнезита с 14 до 17 масс. % механическая прочность при изгибе снижается с 7,2 до 4,1 МПа или в 1,71 раза.

4.3 Выводы по главе 4

В ходе экспериментальных и аналитических исследований определены физико-механические характеристики и свойства ППММ изготовленных методом СВС для работы в дизельных установках по очистке отработавших газов. Установлено влияние концентрации реагентов в исходной шихте, участвующих при процессе СВС для изготовления фильтрующих ППММ.

1. С ростом концентрации оксидов железа с 44 до 52 % наблюдается увеличение модуля упругости с 104 до 118,25 МПа. Для базового варианта шихты принято содержание оксида железа равным 47,5%. Значения $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ находятся соответственно в пределах 9,25...11,0 и 2,9...3,25 МПа.

2. Введение оксида хрома в шихту от 16 до 19 % приводит к изменению свойств ППММ: модуль упругости уменьшается со 114,5 до 107,0 МПа; механическая прочность при сжатии уменьшается с 13,1 до 10,1 МПа; механическая прочность при изгибе уменьшается с 5,1 до 3,1 МПа; средний диаметр пор увеличивается со 145 до 239 мкм; пористость уменьшается с 48 до 29%.

В процессе СВС синтеза оксид хрома в составе исходной шихты вместе с окалиной стали участвует в металло-восстановительных реакциях при температуре 2250 К. Система проплавляется сильнее. Резко интенсифицируется процесс газоотвода, диаметр пор увеличивается, а пористость уменьшается. Снижение механической прочности полученного СВС-материала связано с повышением в шихте концентрации оксида хрома.

3. Введение от 5 до 8 % хрома в шихту приводит к изменению свойств ППММ: модуль упругости увеличивается со 106,8 до 116,2 МПа; механическая прочность при сжатии увеличивается с 8,9 до 12,0 МПа; механическая прочность при изгибе увеличивается с 3,7 до 5,2 МПа; средний диаметр пор уменьшается со 194 до 165 мкм; пористость увеличивается с 34 до 56%.

Введение в базовую шихту хрома повышает температуру реакции. Увеличивается объем жидкой фазы, интенсифицируется процесс легирования, каркас материала становится более прочным. При этом диаметр пор уменьшается, а пористость увеличивается за счет более интенсивного газовыделения.

4. Введение в шихту никеля от 5 до 12 % приводит к изменению свойств материала: модуль упругости увеличивается со 104,8 до 110,3 МПа; механическая прочность при сжатии увеличивается с 6,9 до 11,9 МПа; механическая прочность при изгибе увеличивается с 3,5 до 7,2 МПа; средний диаметр пор уменьшается со 180 до 118 мкм; пористость уменьшается с 47 до 30%.

Температура плавления никеля (1450°C) ниже температуры плавления железа (1539°C). Возникает жидкая фаза и происходит выведение шлаков за счет образования оксидов железа и алюминия. В результате изменяется структура расплава, возникают соединения NiAl, Ni₂Al₃, Fe₃Al и др. Уменьшается газоотвод в системе, что приводит к уменьшению диаметра пор.

5. При увеличении концентрации монацита в шихте от 14 до 17 масс. % происходит следующее:

- а) средний диаметр пор увеличивается со 120 до 170 мкм;
- б) пористость материала возрастает с 45 до 60 %;
- в) механическая прочность на сжатие уменьшается с 10,5 до 4,5 МПа;
- г) механическая прочность на изгиб уменьшается с 8,0 до 3,5 МПа.

6. При увеличении концентрации бастнезита в шихте от 14 до 17 масс. % происходит следующее:

- а) средний диаметр пор увеличивается со 130 до 170 мкм;
- б) пористость материала возрастает с 40 до 60 %;
- в) механическая прочность на сжатие уменьшается с 10,5 до 5,7 МПа;
- г) механическая прочность на изгиб уменьшается с 7,2 до 4,1 МПа.

Глава 5 Расчет химического состава компонентов шихты

5.1 Математическая интерпретация физико-механических свойств ППММ в зависимости от содержания никеля, хрома и оксида хрома в базовой шихте

В качестве исходных данных для расчета использовались результаты экспериментальных исследований физико-механических свойств пористых проницаемых материалов в зависимости от массового содержания никеля, хрома и оксида хрома Cr_2O_3 в базовой шихте. На их основе построены точечные диаграммы зависимости физико-механических свойств пористых проницаемых материалов (модуль упругости E , механическая прочность при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$, механическая прочность при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$, средний диаметр пор d , пористость P) от массового содержания Ni, Cr и Cr_2O_3 .

Полученные экспериментальные зависимости $E=f(\text{Ni})$, $E=f(\text{Cr})$, $E=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, $d=f(\text{Ni})$, $d=f(\text{Cr})$, $d=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, $\sigma_{\text{сж}}=f(\text{Ni})$, $\sigma_{\text{сж}}=f(\text{Cr})$, $\sigma_{\text{сж}}=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, $\sigma_{\text{изг}}=f(\text{Ni})$, $\sigma_{\text{изг}}=f(\text{Cr})$, $\sigma_{\text{изг}}=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, $P=f(\text{Ni})$, $P=f(\text{Cr})$, $P=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ аппроксимированы с помощью линий тренда – линейной, степенной, логарифмической, полиномиальной функций (рисунки 5.1–5.15).

Для определения зависимости величин физико-механических свойств (модуль упругости, механическая прочность при сжатии, механическая прочность при изгибе, средний диаметр пор, пористость) от содержания компонентов Ni, Cr, Cr_2O_3 необходимо построить регрессионные математические модели:

$$y_i = f(x_1, x_2, \dots, x_k). \quad (5.1)$$

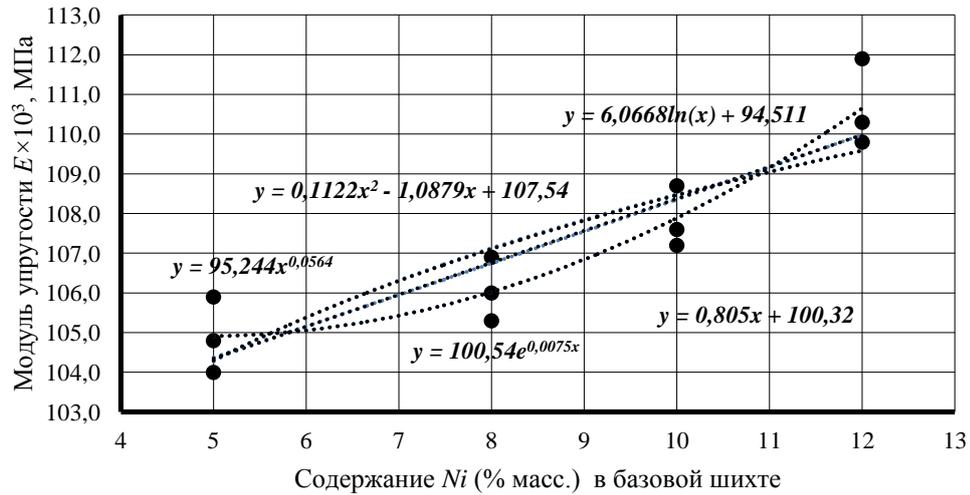


Рисунок 5.1 – Экспериментальная зависимость модуля упругости E от содержания Ni в базовой шихте

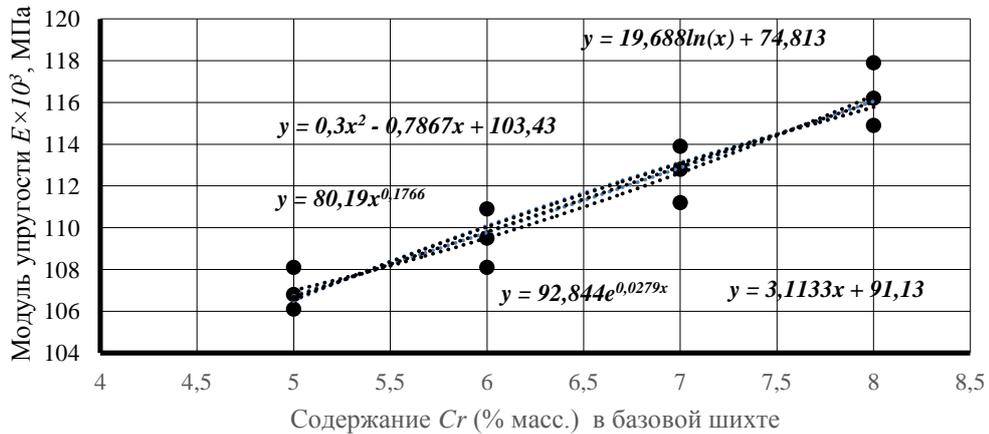


Рисунок 5.2 – Экспериментальная зависимость модуля упругости E от содержания Cr в базовой шихте

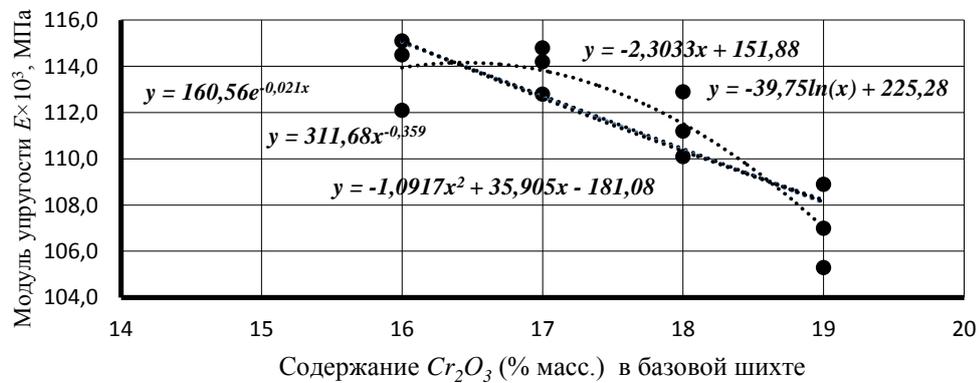


Рисунок 5.3– Экспериментальная зависимость модуля упругости E от содержания Cr_2O_3 в базовой шихте

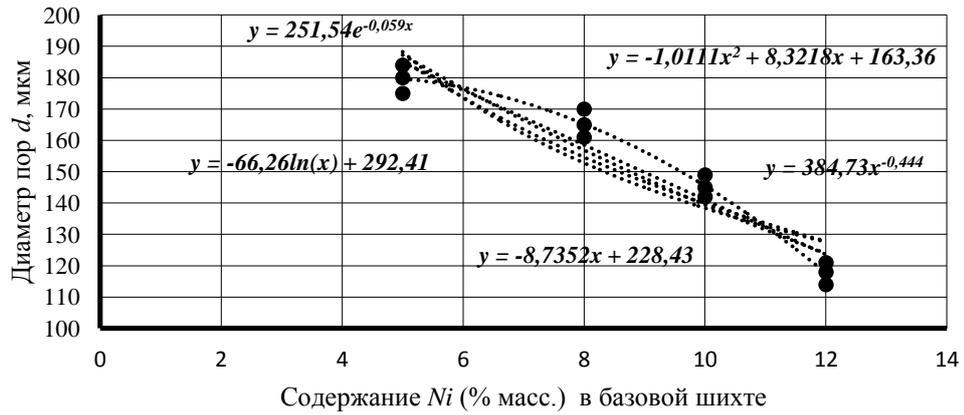


Рисунок 5.4 – Экспериментальная зависимость среднего диаметра пор d от содержания Ni в базовой шихте

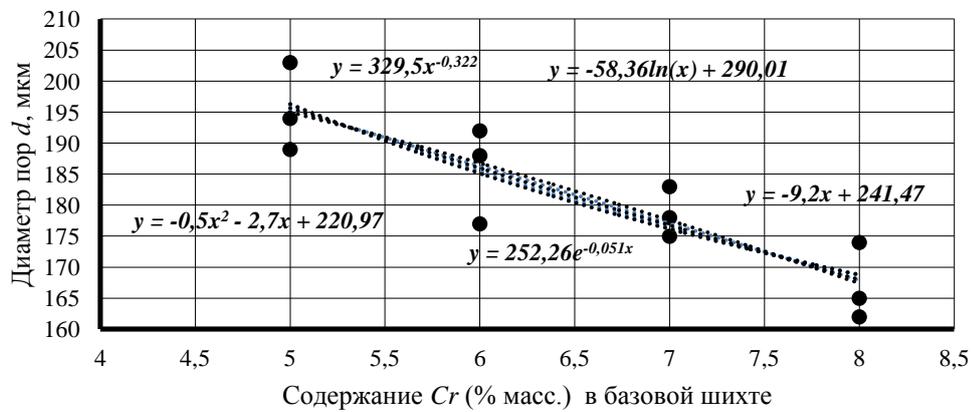


Рисунок 5.5 – Экспериментальная зависимость среднего диаметра пор d от содержания Cr в базовой шихте

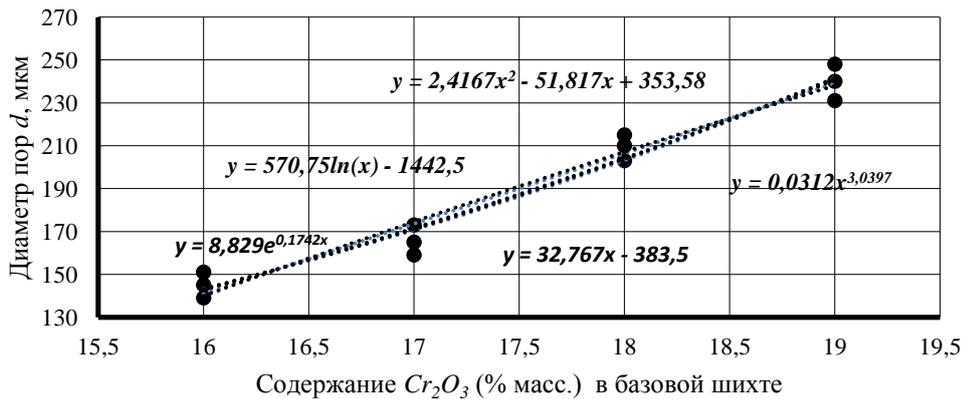


Рисунок 5.6 – Экспериментальная зависимость среднего диаметра пор d от содержания Cr_2O_3 в базовой шихте

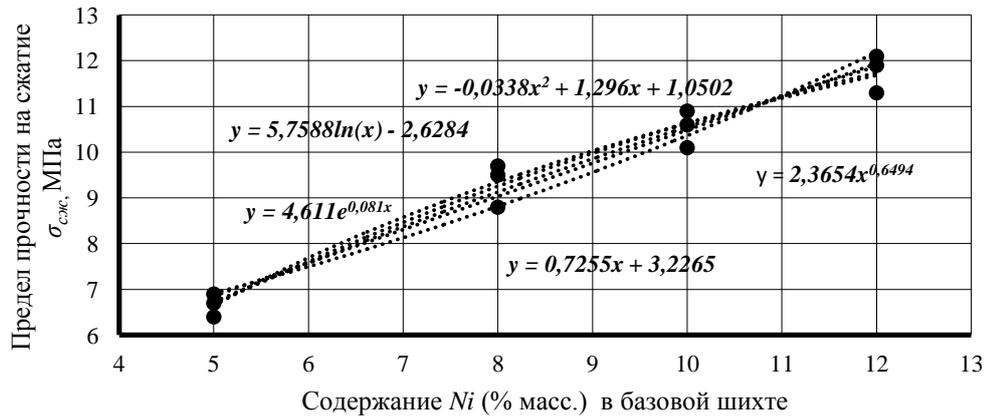


Рисунок 5.7 – Экспериментальная зависимость предела прочности на сжатие от содержания Ni в базовой шихте

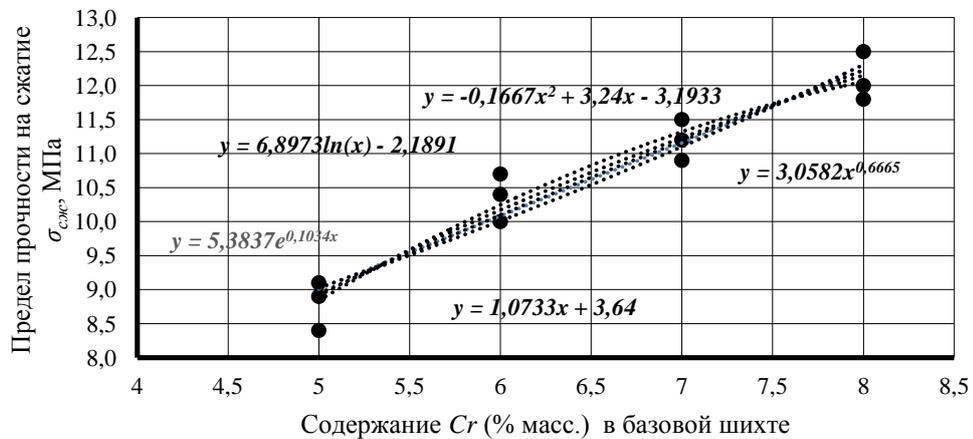


Рисунок 5.8 – Экспериментальная зависимость предела прочности на сжатие от содержания Cr в базовой шихте

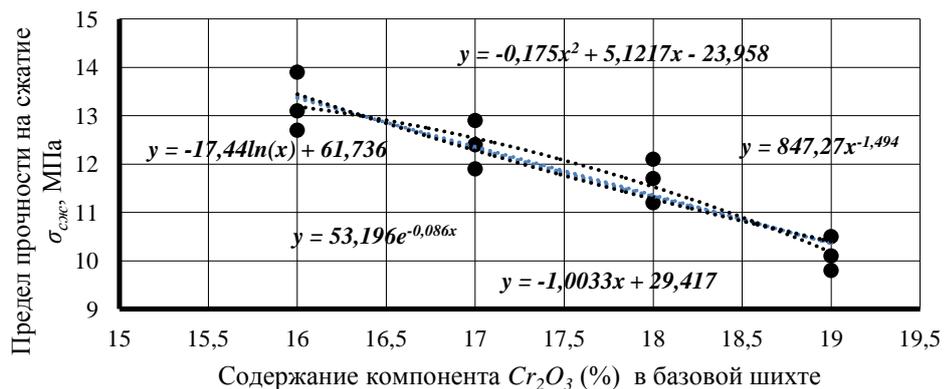


Рисунок 5.9 – Экспериментальная зависимость предела прочности на сжатие от содержания Cr_2O_3 в базовой шихте

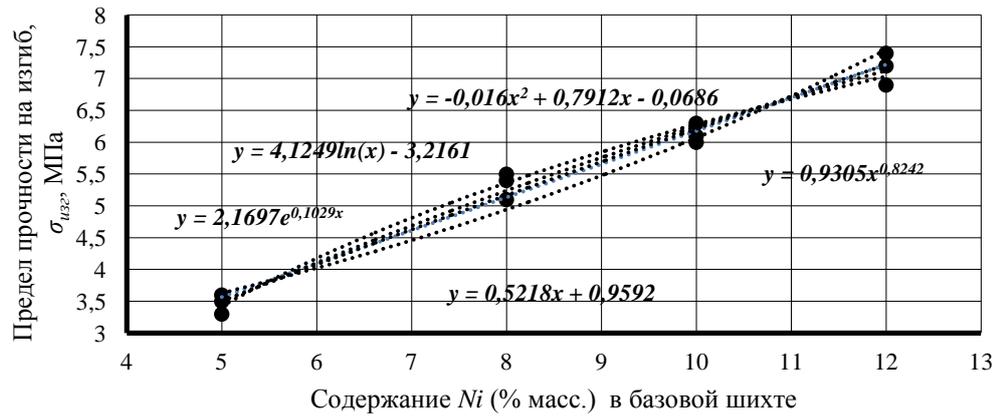


Рисунок 5.10 – Экспериментальная зависимость предела прочности на изгиб от содержания Ni в базовой шихте

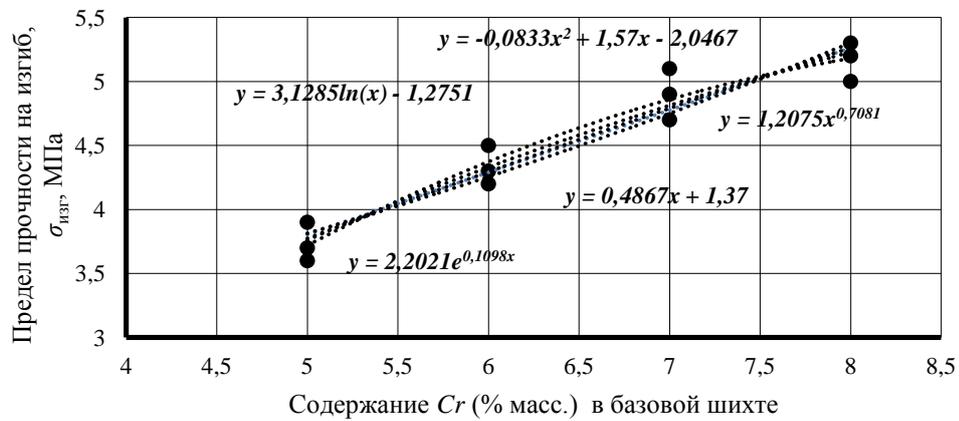


Рисунок 5.11 – Экспериментальная зависимость предела прочности на изгиб от содержания Cr в базовой шихте

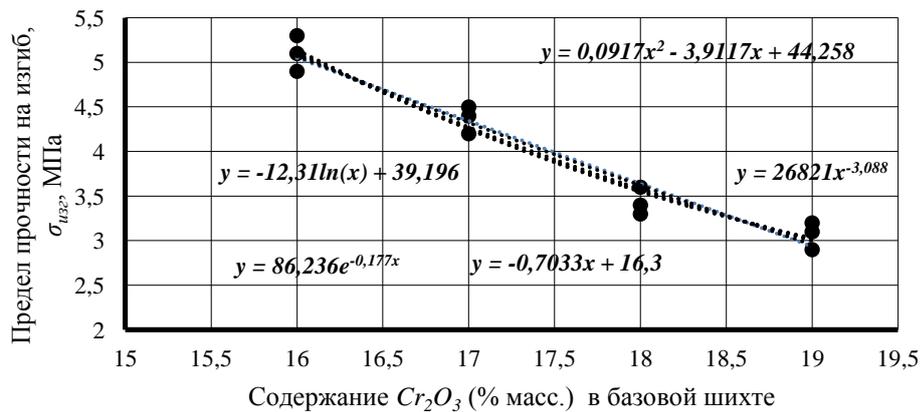


Рисунок 5.12 – Экспериментальная зависимость предела прочности на изгиб от содержания Cr_2O_3 в базовой шихте

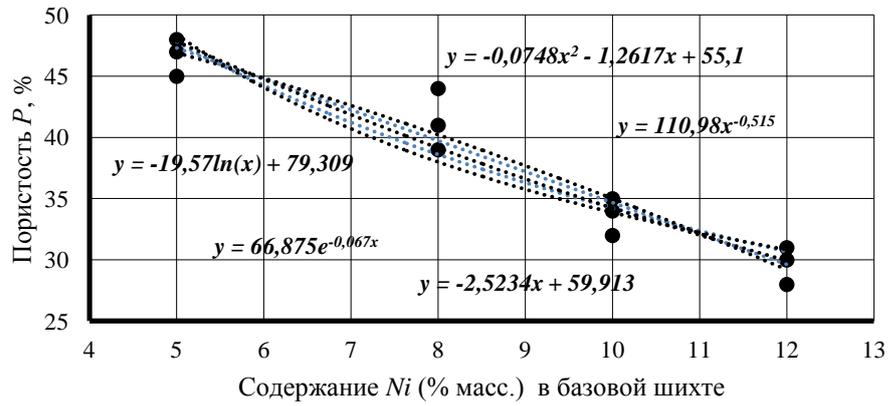


Рисунок 5.13 – Экспериментальная зависимость пористости от содержания Ni в базовой шихте

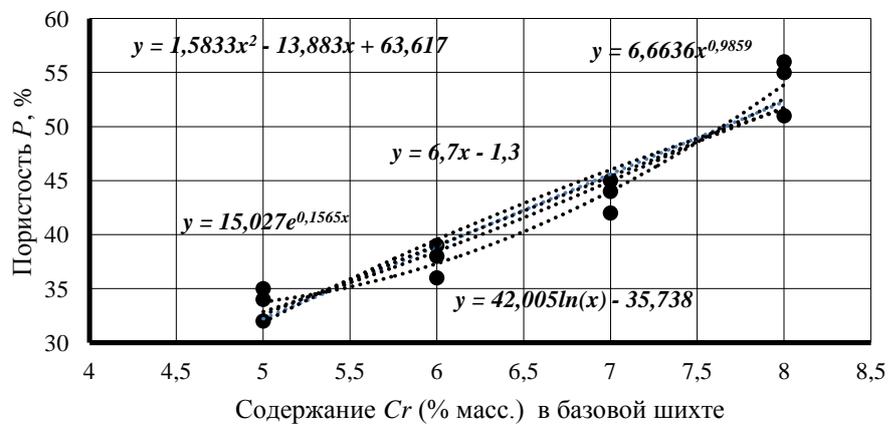


Рисунок 5.14 – Экспериментальная зависимость пористости от содержания Cr в базовой шихте

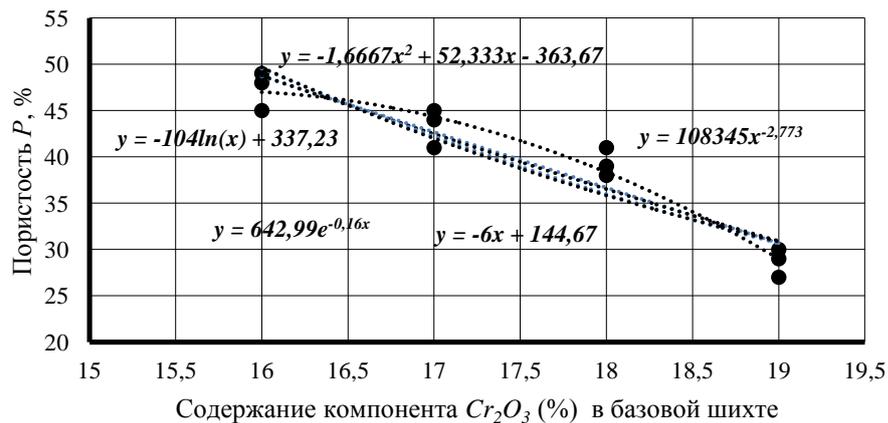


Рисунок 5.15 – Экспериментальная зависимость пористости от содержания Cr_2O_3 в базовой шихте

В рассматриваемом случае они имеют следующий вид для соответствующих параметров эксперимента:

$$E = f(Ni, Cr, Cr_2O_3), \quad (5.2)$$

$$d = f(Ni, Cr, Cr_2O_3), \quad (5.3)$$

$$\sigma_{сж} = f(Ni, Cr, Cr_2O_3), \quad (5.4)$$

$$\sigma_{изг} = f(Ni, Cr, Cr_2O_3), \quad (5.5)$$

$$P = f(Ni, Cr, Cr_2O_3), \quad (5.6)$$

Построение регрессионных моделей происходило в следующем порядке:

1. Определение независимых факторов (Ni, Cr, Cr₂O₃) с помощью корреляционного анализа.
2. Определение влияния независимых 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 5.2–5.6, методом наименьших квадратов.

В качестве оценки генерального коэффициента корреляции ρ используется коэффициент корреляции Браве–Пирсона (r^{ρ}_{xy}). Для вычисления коэффициента корреляции достаточно только принять предположение о линейности связи между случайными величинами, и вычисленный коэффициент корреляции будет мерой этой линейной связи.

Коэффициент корреляции Браве–Пирсона относится к параметрическим коэффициентам и для практических расчетов вычисляется по формуле:

$$r^{\rho}_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (5.7)$$

С помощью описанного метода математической статистики, реализованного в Microsoft Excel 2007, в работе проведен корреляционный анализ, выявлена независимость факторов – содержания компонентов никеля, хрома, Cr₂O₃ и проведена оценка степени их влияния на физико-механические характеристики (модуль упругости E , механическую прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, механическую прочность при

изгибе $\sigma_{изг}$, средний диаметр пор d , пористость P). Значения парных коэффициентов корреляции представлены в таблицах 5.1–5.5.

Таблица 5.1– Числовые значения парных коэффициентов корреляции для зависимости 5.2

Парные коэффициенты корреляции r^p_{xy}	Числовые значения	Степень взаимосвязи
x_1x_2	–0,040	Независимое варьирование признаков
x_2x_3	0,059	Независимое варьирование признаков
x_1x_3	0,040	Независимое варьирование признаков
x_1y	0,190	Слабая степень взаимосвязи
x_2y	0,647	Средняя степень взаимосвязи
x_3y	–0,521	Средняя степень взаимосвязи

Таблица 5.2 – Числовые значения парных коэффициентов корреляции для зависимости 5.3

Парные коэффициенты корреляции r^p_{xy}	Числовые значения	Степень взаимосвязи
x_1x_2	–0,040	Независимое варьирование признаков
x_2x_3	0,059	Независимое варьирование признаков
x_1x_3	0,040	Независимое варьирование признаков
x_1y	–0,532	Средняя степень взаимосвязи
x_2y	–0,138	Слабая степень взаимосвязи
x_3y	0,524	Средняя степень взаимосвязи

Таблица 5.3– Числовые значения парных коэффициентов корреляции для зависимости 5.4

Парные коэффициенты корреляции r^p_{xy}	Числовые значения	Степень взаимосвязи
x_1x_2	–0,040	Независимое варьирование признаков
x_2x_3	0,059	Независимое варьирование признаков
x_1x_3	0,040	Независимое варьирование признаков
x_1y	0,525	Средняя степень взаимосвязи
x_2y	0,357	Слабая степень взаимосвязи
x_3y	–0,519	Средняя степень взаимосвязи

Таблица 5.4– Числовые значения парных коэффициентов корреляции для зависимости 5.5

Парные коэффициенты корреляции r_{xy}^p	Числовые значения	Степень взаимосвязи
$x1x2$	–0,040	Независимое варьирование признаков
$x2x3$	0,059	Независимое варьирование признаков
$x1x3$	0,040	Независимое варьирование признаков
$x1y$	0,770	Высокая степень взаимосвязи
$x2y$	0,231	Слабая степень взаимосвязи
$x3y$	–0,231	Слабая степень взаимосвязи

Таблица 5.5– Числовые значения парных коэффициентов корреляции для зависимости 5.6

Парные коэффициенты корреляции r_{xy}^p	Числовые значения	Степень взаимосвязи
$x1x2$	–0,040	Независимое варьирование признаков
$x2x3$	0,059	Независимое варьирование признаков
$x1x3$	0,040	Независимое варьирование признаков
$x1y$	–0,527	Средняя степень взаимосвязи
$x2y$	0,657	Средняя степень взаимосвязи
$x3y$	–0,482	Средняя степень взаимосвязи

Для построения регрессионных моделей (зависимости 5.2–5.6) применялось мультипликативное влияние факторов, которое наиболее часто используются при построении зависимостей такого типа.

$$E = f(x1) \cdot f(x2) \cdot f(x3) = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3), \quad (5.8)$$

$$d = f(x1) \cdot f(x2) \cdot f(x3) = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3), \quad (5.9)$$

$$\sigma_{сж} = f(x1) \cdot f(x2) \cdot f(x3) = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3), \quad (5.10)$$

$$\sigma_{уз} = f(x1) \cdot f(x2) \cdot f(x3) = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3), \quad (5.11)$$

$$P = f(x1) \cdot f(x2) \cdot f(x3) = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3). \quad (5.12)$$

Аппроксимация ранее построенных экспериментальных зависимостей с помощью линий тренда – линейной, степенной, логарифмической, полиномиальной функций (рисунки 5.1–5.15) позволяет определить характер зависимости по наибольшей величине R^2 достоверности аппроксимации.

Степенная зависимость не рассматривается для дальнейшего построения регрессионных моделей, т.к. величины физико-механических свойств не могут быть равны нулю в случае отсутствия того или иного химического состава.

По результатам аппроксимации экспериментальных данных выбирается характер зависимостей для дальнейшего построения регрессионных моделей по наибольшей величине коэффициента R^2 достоверности аппроксимации, таблица 5.6 и рисунки 5.16–5.20.

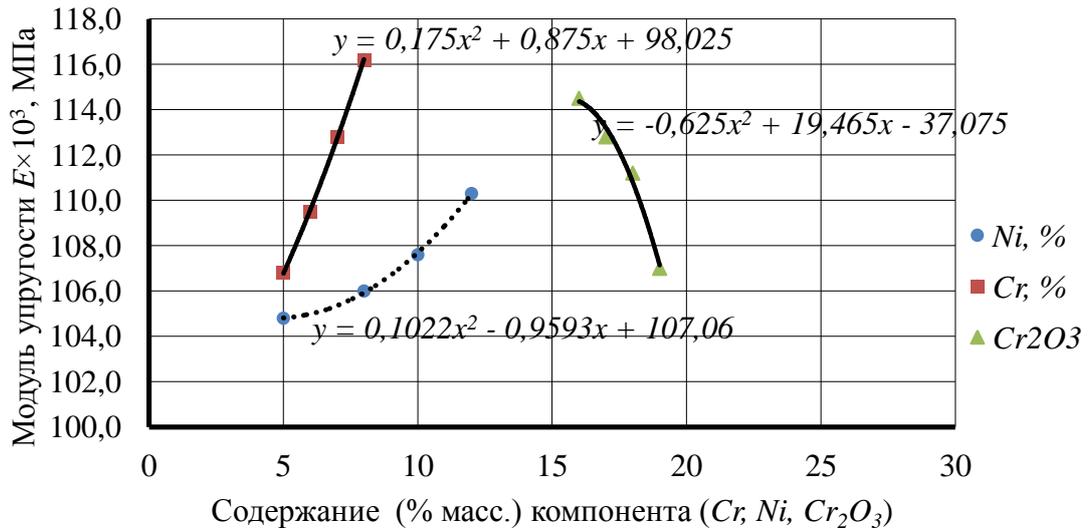


Рисунок 5.16 – Характер зависимостей $E=f(\text{Ni})$, $E=f(\text{Cr})$, $E=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, построенных по усредненным экспериментальным данным модуля упругости E от содержания компонента в базовой шихте

Таблица 5.6– Выбор характера зависимости в результате аппроксимации экспериментальных данных

Экспериментальная зависимость	Характер зависимости	
$E=f(\text{Ni})$	$E = a_0 + a_1\text{Ni} + a_2\text{Ni}^2$	Полином второй степени
$E=f(\text{Cr})$	$E = a_0 + a_1\text{Cr} + a_2\text{Cr}^2$	Полином второй степени
$E=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$E = a_0 + a_1\text{Cr}_2\text{O}_3 + a_2\text{Cr}_2\text{O}_3^2$	Полином второй степени
$d=f(\text{Ni})$	$d = a_0 + a_1\text{Ni} + a_2\text{Ni}^2$	Полином второй степени
$d=f(\text{Cr})$	$d = a_0 + a_1\text{Cr}_2 + a_2\text{Cr}_2^2$	Полином второй степени
$d=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$d = a_0 + a_1\text{Cr}_2\text{O}_3 + a_2\text{Cr}_2\text{O}_3^2$	Полином второй степени
$\sigma_{\text{сжс}}=f(\text{Ni})$	$\sigma_{\text{сжс}} = a_0 + a_1 \ln(\text{Ni})$	Логарифмическая
$\sigma_{\text{сжс}} = f(\text{Cr})$	$\sigma_{\text{сжс}} = a_0 + a_1\text{Cr} + a_2\text{Cr}^2$	Полином второй степени
$\sigma_{\text{сжс}} = f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$\sigma_{\text{сжс}} = a_0 + a_1\text{Cr}_2\text{O}_3 + a_2\text{Cr}_2\text{O}_3^2$	Полином второй степени
$\sigma_{\text{узг}}=f(\text{Ni})$	$\sigma_{\text{узг}} = a_0 + a_1\text{Ni} + a_2\text{Ni}^2$	Полином второй степени
$\sigma_{\text{узг}} = f(\text{Cr})$	$\sigma_{\text{узг}} = a_0 + a_1\text{Cr}_2 + a_2\text{Cr}_2^2$	Полином второй степени
$\sigma_{\text{узг}} = f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$\sigma_{\text{узг}} = a_0 + a_1\text{Cr}_2\text{O}_3 + a_2\text{Cr}_2\text{O}_3^2$	Полином второй степени
$P=f(\text{Ni})$	$P = a_0 + a_1\text{Ni}$	Линейная
$P = f(\text{Cr})$	$P = a_0 + a_1\text{Cr}_2 + a_2\text{Cr}_2^2$	Полином второй степени
$P=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$P = a_0 + a_1\text{Cr}_2\text{O}_3 + a_2\text{Cr}_2\text{O}_3^2$	Полином второй степени

Следующий этап заключается в построении регрессионных математических моделей (зависимости 5.8–5.12). Данные для поискового расчетного эксперимента представлены в таблице 5.7.

Методом наименьших квадратов рассчитаны коэффициенты регрессионных зависимостей 5.13–5.17. Результаты сравнения величины суммы невязок представлены в таблице 5.8. Среднее отклонение составляет 3,33 %.

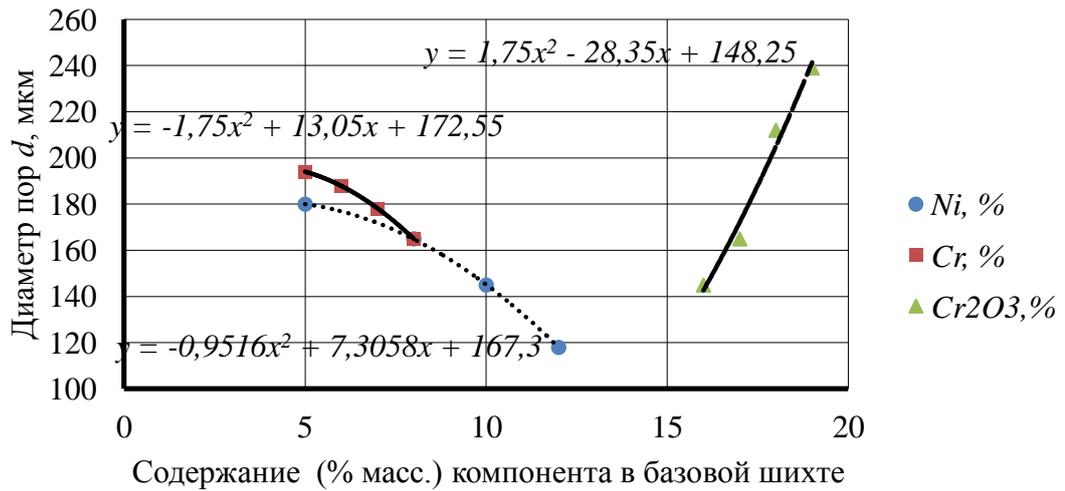


Рисунок 5.17 – Характер зависимостей $d=f(\text{Ni})$, $d=f(\text{Cr})$, $d=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, построенных по усредненным экспериментальным данным диаметра пор от содержания компонента в базовой шихте

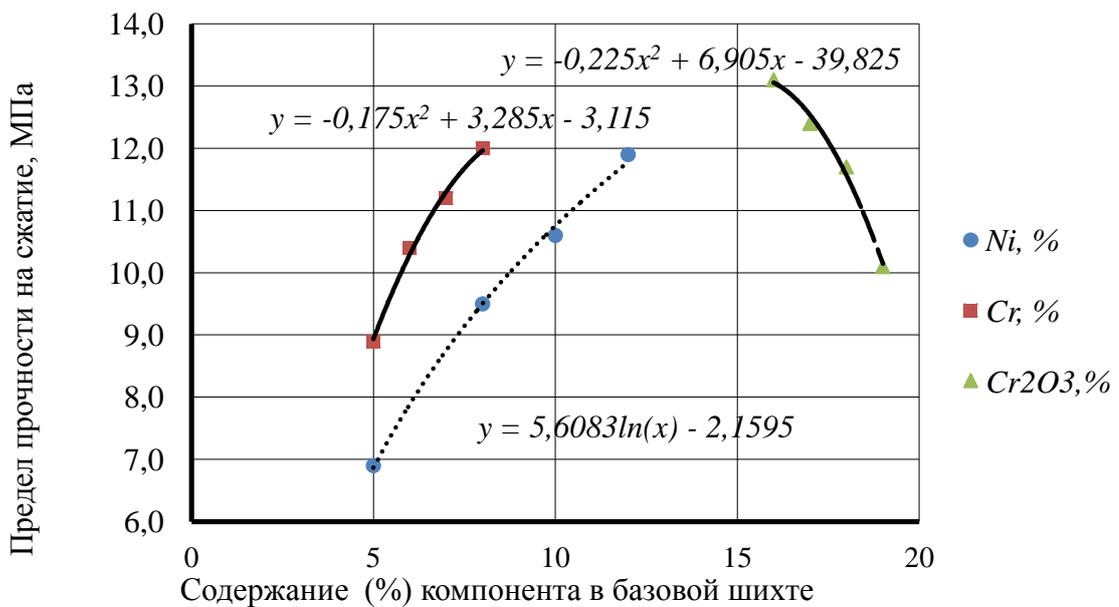


Рисунок 5.18 – Характер зависимостей $\sigma_{\text{сж}}=f(\text{Ni})$, $\sigma_{\text{сж}}=f(\text{Cr})$, $\sigma_{\text{сж}}=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, построенных по усредненным экспериментальным данным предела прочности на сжатие от содержания компонента в базовой шихте

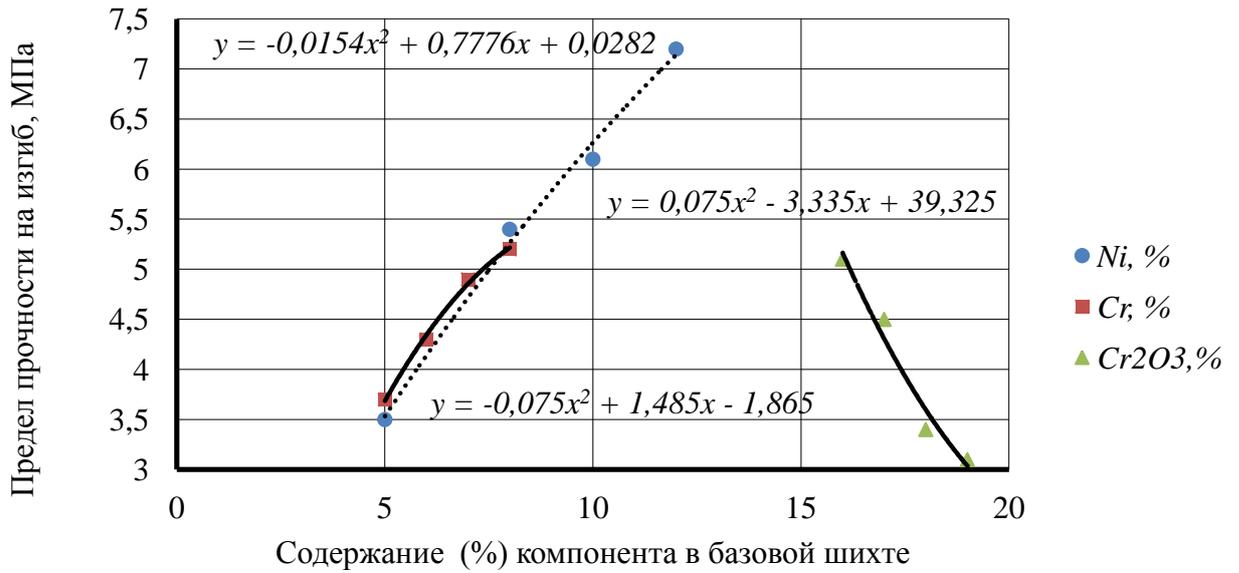


Рисунок 5.19 – Характер зависимостей $\sigma_{изг}=f(Ni)$, $\sigma_{изг}= f(Cr)$, $\sigma_{изг}= f(Cr_2O_3)$, построенных по усредненным экспериментальным данным предела прочности на изгиб от содержания компонента в базовой шихте

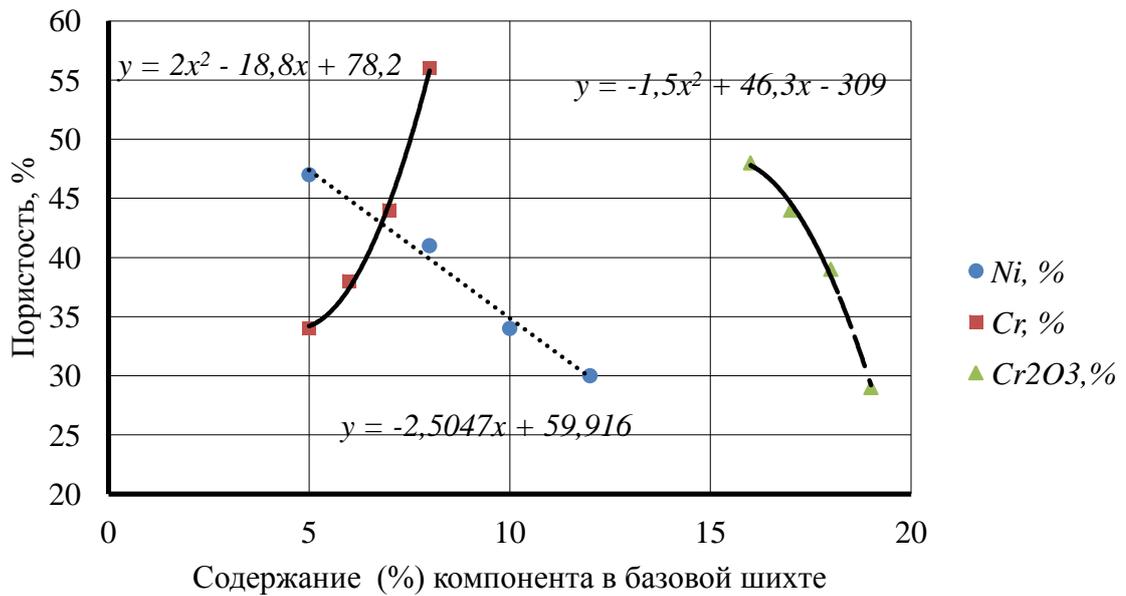


Рисунок 5.20 – Характер зависимостей $P=f(Ni)$, $P= f(Cr)$, $P=f(Cr_2O_3)$, построенных по усредненным экспериментальным пористости от содержания компонента в базовой шихте

Таблица 5.7 – Данные для поискового расчетного эксперимента

	Экспериментальная зависимость	Характер зависимости
1	2	3
1	Модуль упругости $E \cdot 10^3$, МПа	
	$E=f(Ni)$	$E = a_0 + a_1Ni + a_2Ni^2$
	$E=f(Cr)$	$E = a_0 + a_1Cr + a_2Cr^2$
	$E=f(Cr_2O_3)$	$E = a_0 + a_1Cr_2O_3 + a_2Cr_2O_3^2$
	$E = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1Ni + a_2Ni^2) \cdot (a_0 + a_1Cr + a_2Cr^2) \cdot (a_5 + a_6Cr_2O_3 + a_7Cr_2O_3^2)$ (5.13)	
	Средний диаметр пор d , мкм	
2	$d=f(Ni)$	$d = a_0 + a_1Ni + a_2Ni^2$
	$d=f(Cr)$	$d = a_0 + a_1Cr_2 + a_2Cr_2^2$
	$d=f(Cr_2O_3)$	$d = a_0 + a_1Cr_2O_3 + a_2Cr_2O_3^2$
	$d = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1Ni + a_2Ni^2) \cdot (a_3 + a_4Cr_2 + a_5Cr_2^2) \cdot (a_6 + a_7Cr_2O_3 + a_8Cr_2O_3^2)$ (5.14)	
3	Предел прочности на сжатие, МПа	
	$\sigma_{сж} = f(Ni)$	$\sigma_{сж} = a_0 + a_1 \ln(Ni)$
	$\sigma_{сж} = f(Cr)$	$\sigma_{сж} = a_0 + a_1Cr + a_2Cr^2$
	$\sigma_{сж} = f(Cr_2O_3)$	$\sigma_{сж} = a_0 + a_1Cr_2O_3 + a_2Cr_2O_3^2$
	$\sigma_{сж} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 \ln(Ni)) \cdot (a_0 + a_1Cr + a_2Cr^2) \cdot (a_4 + a_5Cr_2O_3 + a_6Cr_2O_3^2)$ (5.15)	

Продолжение таблицы 5.7

1	2	3
4	Предел прочности на изгиб, МПа	
	$\sigma_{изг}=f(Ni)$	$\sigma_{изг} = a_0 + a_1Ni + a_2Ni^2$
	$\sigma_{изг}=f(Cr)$	$\sigma_{изг} = a_0 + a_1Cr_2 + a_2Cr_2^2$
	$\sigma_{изг}=f(Cr_2O_3)$	$\sigma_{изг} = a_0 + a_1Cr_2O_3 + a_2Cr_2O_3^2$
	$\sigma_{изг} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1Ni + a_2Ni^2) \cdot$ $\cdot (a_2 + a_3Cr_2 + a_4Cr_2^2) \cdot (a_5 + a_6Cr_2O_3 + a_7Cr_2O_3^2) \quad (5.16)$	
5	Пористость P , %	
	$P=f(Ni)$	$P = a_0 + a_1Ni$
	$P= f(Cr)$	$P = a_0 + a_1Cr_2 + a_2Cr_2^2$
	$P=f(Cr_2O_3)$	$P = a_0 + a_1Cr_2O_3 + a_2Cr_2O_3^2$
	$P = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1Ni) \cdot$ $\cdot (a_2 + a_3Cr_2 + a_4Cr_2^2) \cdot (a_5 + a_6Cr_2O_3 + a_7Cr_2O_3^2) \quad (5.17)$	

Для расчета коэффициента детерминации используется инструмент «Регрессия» из пакета «Анализ данных» в MS Excel. Критерий Фишера F рассчитывается по формуле. Расчетное значение F -критерия сравнивается с табличным. Если расчетное значение F -критерия больше табличного, то найденная оценка уравнения регрессии статистически надежна, т.е. модель адекватна. Результаты расчета, по оценке адекватности полученных регрессионных моделей, представлены в таблице 5.8. Условие $F_{расч.} > F_{табл.}$ соблюдается, построенные регрессионные модели адекватны.

Таблица 5.8 – Результаты расчета, по оценке адекватности полученных регрессионных моделей

N п/п	$Y=f(Ni, Cr, Cr_2O_3)$	Коэффициенты		Величина суммы невязок S	Сред- нее откло- нение, %
1	2	3		4	5
1	$E = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 Ni + a_2 Ni^2) \cdot (a_3 + a_4 Cr + a_5 Cr^2) \cdot (a_6 + a_7 Cr_2O_3 + a_8 Cr_2O_3^2)$	a0	12,474	29,855	0,10
		a1	7,433		
		a2	-5,981		
		a3	0,113		
		a4	0,390		
		a5	0,411		
		a6	87,610		
		a7	141,690		
		a8	-50,461		
2	$d = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 Ni + a_2 Ni^2) \cdot (a_3 + a_4 Cr_2 + a_5 Cr_2^2) \cdot (a_6 + a_7 Cr_2O_3 + a_8 Cr_2O_3^2)$	a0	1,122	1507,723	3,06
		a1	45,000		
		a2	-350,000		
		a3	11,490		
		a4	-10,805		
		a5	-303,093		
		a6	114,354		
		a7	1348,879		
		a8	4201,451		
3	$\sigma_{сжс} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 \ln(Ni)) \cdot (a_2 + a_3 Cr + a_4 Cr^2) \cdot (a_5 + a_6 Cr_2O_3 + a_7 Cr_2O_3^2)$	a0	1,115	6,418	4,01
		a1	0,249		
		a2	-0,305		
		a3	27,720		
		a4	-152,972		
		a5	84,713		
		a6	-315,121		
		a7	-50,194		

Продолжение таблицы 5.8

1	2	3		4	5
4	$\sigma_{изз} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1Ni + a_2Ni^2) \cdot (a_3 + a_4Cr_2 + a_5Cr_2^2) \cdot (a_6 + a_7Cr_2O_3 + a_8Cr_2O_3^2)$	a0	0,012	3,282	6,89
		a1	0,000		
		a2	2,139		
		a3	2,170		
		a4	80,838		
		a5	2,131		
		a6	70,254		
		a7	-243,230		
		a8	-87,460		
5	$P = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1Ni) \cdot (a_2 + a_3Cr_2 + a_4Cr_2^2) \cdot (a_5 + a_6Cr_2O_3 + a_7Cr_2O_3^2)$	a0	-0,013	45,614	2,60
		a1	0,053		
		a2	-8,544		
		a3	1177,826		
		a4	165,176		
		a5	-247,016		
		a6	907,364		
		a7	366,663		

Для упрощения построенных математических моделей предложена замена функции полинома второй степени на линейную, логарифмическую или экспоненциальную функции. Выбор характера зависимости осуществлялся по наибольшей величине коэффициента детерминации R^2 . Данные для поискового расчетного эксперимента по упрощению регрессионных моделей представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9– Результаты расчета по оценке адекватности регрессионных моделей

№ п/п	Регрессионная модель	Коэффициент детерминации	Значение критерия Фишера	
			R^2	$F_{\text{расч.}}$
1	$E = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1Ni + a_2Ni^2) \cdot (a_3 + a_4Cr + a_5Cr^2) \cdot (a_6 + a_7Cr_2O_3 + a_8Cr_2O_3^2)$	0,793	10,208	4,066
2	$d = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1Ni + a_2Ni^2) \cdot (a_3 + a_4Cr_2 + a_5Cr_2^2) \cdot (a_6 + a_7Cr_2O_3 + a_8Cr_2O_3^2)$	0,868	17,483	
3	$\sigma_{\text{сж}} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 \ln(Ni)) \cdot (a_2 + a_3Cr + a_4Cr^2) \cdot (a_5 + a_6Cr_2O_3 + a_7Cr_2O_3^2)$	0,803	10,879	
4	$\sigma_{\text{изз}} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1Ni + a_2Ni^2) \cdot (a_3 + a_4Cr_2 + a_5Cr_2^2) \cdot (a_6 + a_7Cr_2O_3 + a_8Cr_2O_3^2)$	0,795	10,368	
5	$P = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1Ni) \cdot (a_2 + a_3Cr_2 + a_4Cr_2^2) \cdot (a_5 + a_6Cr_2O_3 + a_7Cr_2O_3^2)$	0,935	38,179	

По исходным данным таблицы 5.10 рассчитаны коэффициенты регрессионных зависимостей 5.19–5.23 с помощью метода наименьших квадратов.

Таблица 5.10 – Данные для поискового расчетного эксперимента

№п/п	Экспериментальная зависимость	Характер зависимости
1	2	3
1	Модуль упругости $E \cdot 10^3$, МПа	
	$E=f(\text{Ni})$	$E = a_0 e^{a_1 \text{Ni}}$
	$E=f(\text{Cr})$	$E = a_0 e^{a_1 \text{Cr}}$
	$E=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$E = a_0 e^{a_1 \text{Cr}_2\text{O}_3}$
	$E = f'(\text{Ni}) \cdot f'(\text{Cr}) \cdot f'(\text{Cr}_2\text{O}_3) = a_0 e^{a_1 \text{Ni}} \cdot a_2 e^{a_3 \text{Cr}} \cdot a_4 e^{a_5 \text{Cr}_2\text{O}_3}$ (5.19)	
2	Средний диаметр пор d , мкм	
	$d=f(\text{Ni})$	$d = a_0 + a_1 \text{Ni} + a_2 \text{Ni}^2$
	$d=f(\text{Cr})$	$d = a_0 e^{a_1 \text{Cr}}$
	$d=f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$d = a_0 e^{a_1 \text{Cr}_2\text{O}_3}$
	$d = f'(\text{Ni}) \cdot f'(\text{Cr}) \cdot f'(\text{Cr}_2\text{O}_3) = (a_0 + a_1 \text{Ni} + a_2 \text{Ni}^2) \cdot a_3 e^{a_4 \text{Cr}} \cdot a_5 e^{a_6 \text{Cr}_2\text{O}_3}$ (5.20)	
3	Предел прочности на сжатие, МПа	
	$\sigma_{сж} = f(\text{Ni})$	$\sigma_{сж} = a_0 + a_1 \ln(\text{Ni})$
	$\sigma_{сж} = f(\text{Cr})$	$\sigma_{сж} = a_0 + a_1 \ln(\text{Cr})$
	$\sigma_{сж} = f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$\sigma_{сж} = a_0 + a_1 \ln(\text{Cr}_2\text{O}_3)$
	$\sigma_{сж} = f'(\text{Ni}) \cdot f'(\text{Cr}) \cdot f'(\text{Cr}_2\text{O}_3) = (a_0 + a_1 \ln(\text{Ni})) \cdot (a_2 + a_3 \ln(\text{Cr})) \cdot (a_4 + a_5 \ln(\text{Cr}_2\text{O}_3))$ (5.21)	

Продолжение таблицы 5.10

1	2	3
4	Предел прочности на изгиб, МПа	
	$\sigma_{изг}=f(Ni)$	$\sigma_{изг} = a_0 e^{a_1 Ni}$
	$\sigma_{изг} = f(Cr)$	$\sigma_{изг} = a_0 + a_1 \ln(Cr)$
	$\sigma_{изг} = f(Cr_2O_3)$	$\sigma_{изг} = a_0 + a_1 \ln(Cr_2O_3)$
	$\sigma_{изг} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = a_0 e^{a_1 Ni} \cdot (a_2 + a_3 \ln(Cr)) \cdot (a_4 + a_5 \ln(Cr_2O_3))$ (5.22)	
5	Пористость P , %	
	$P=f(Ni)$	$P = a_0 + a_1 Ni$
	$P = f(Cr)$	$P = a_0 e^{a_1 Cr}$
	$P=f(Cr_2O_3)$	$P = a_0 + a_1 Cr_2O_3$
	$P = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 Ni) \cdot a_2 e^{a_3 Cr} \cdot (a_4 + a_5 Cr_2O_3)$ (5.23)	

Значения коэффициентов и результаты сравнения величины суммы невязок представлены в таблице 5.11. Среднее отклонение составляет 3,45 %.

Критерий Фишера рассчитывается по формуле (5.18). Расчетное значение F -критерия сравнивается с табличным значением. Если расчетное значение F -критерия больше табличного, то найденная оценка уравнения регрессии статистически надежна, т.е. математическая модель адекватна. Результаты расчета по оценке адекватности полученных регрессионных моделей представлены в таблице 5.12. Условие $F_{расч.} > F_{табл.}$ соблюдается, построенные регрессионные модели адекватны.

Таблица 5.11 – Результаты поискового расчетного эксперимента

N п/п	Y=f(Ni, Cr, Cr ₂ O ₃)	Коэффициенты		Величина суммы невязок S	Сред- нее от- клоне- ние, %
1	$E = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = a_0 e^{a_1 Ni} \cdot a_2 e^{a_3 Cr} \cdot a_4 e^{a_5 Cr_2O_3}$	a0	1,073	29,983	0,12
		a1	0,493		
		a2	-12,777		
		a3	3,160		
		a4	-10,109		
		a5	-2,622		
2	$d = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 Ni + a_2 Ni^2) \cdot a_3 e^{a_4 Cr} \cdot a_5 e^{a_6 Cr_2O_3}$	a0	1,243	1967,132	4,09
		a1	40,000		
		a2	-320,221		
		a3	2,505		
		a4	-5,670		
		a5	2,177		
		a6	16,716		
3	$\sigma_{сжам} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 \ln(Ni)) \cdot (a_2 + a_3 \ln(Cr)) \cdot (a_4 + a_5 \ln(Cr_2O_3))$	a0	0,156	6,309	4,07
		a1	0,035		
		a2	8,778		
		a3	1,979		
		a4	-134,159		
		a5	-105,786		
4	$\sigma_{узз} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = a_0 e^{a_1 Ni} \cdot (a_2 + a_3 \ln(Cr)) \cdot (a_4 + a_5 \ln(Cr_2O_3))$	a0	0,017	3,322	6,63
		a1	12,945		
		a2	-20,945		
		a3	-5,079		
		a4	32,441		
		a5	26,907		
5	$P = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 Ni) \cdot a_2 e^{a_3 Cr} \cdot (a_4 + a_5 Cr_2O_3)$	a0	-0,002	36,045	2,33
		a1	0,010		
		a2	373,545		
		a3	17,386		
		a4	-85,916		
		a5	347,493		

В результате упрощения регрессионных моделей увеличилось среднее отклонение на 0,12 %. Таким образом, упрощение математических моделей незначительно повлияло на точность расчетов.

Таблица 5.12 – Результаты расчета по оценке адекватности регрессионных моделей

№ п/п	Регрессионная модель	Коэффициент детерминации	Значение критерия Фишера	
			R^2	$F_{\text{расч.}}$
1	$E = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = a_0 e^{a_1 Ni} \cdot a_2 e^{a_3 Cr} \cdot a_4 e^{a_5 Cr_2O_3}$	0,792	10,156	4,066
2	$d = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 Ni + a_2 Ni^2) \cdot a_3 e^{a_4 Cr} \cdot a_5 e^{a_6 Cr_2O_3}$	0,827	12,772	
3	$\sigma_{\text{сж}} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 \ln(Ni)) \cdot (a_2 + a_3 \ln(Cr)) \cdot (a_4 + a_5 \ln(Cr_2O_3))$	0,806	11,113	
4	$\sigma_{\text{изг}} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = a_0 e^{a_1 Ni} \cdot (a_2 + a_3 \ln(Cr)) \cdot (a_4 + a_5 \ln(Cr_2O_3))$	0,793	10,225	
5	$P = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (a_0 + a_1 Ni) \cdot a_2 e^{a_3 Cr} \cdot (a_4 + a_5 Cr_2O_3)$	0,948	49,108	

5.2 Расчет содержания компонентов (Ni, Cr, Cr₂O₃) в базовой шихте по физико-механическим свойствам ППММ

Алгоритм расчета (установление предельного значения физико-механическое свойство исходя из эксплуатационных требований: модуль упругости E , механическая прочность при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$, механическая прочность при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$, средний диаметр пор d , пористость P) представлен на рисунке 5.21. Данный алгоритм оптимизации реализован с помощью стандартного пакета «Поиск решения» в MS Excel. Для примерного расчета химического состава по физико-механическим свойствам пористых проницаемых материалов принято следующее.

1. Исходные данные для расчета.

Ограничения математических моделей по интервалам содержания компонентов (Ni, Cr, Cr₂O₃) в базовой шихте:

$Ni \leq 13; Ni \geq 5;$
 $Cr \leq 8; Cr \geq 5;$
 $Cr_2O_3 \leq 19; Cr_2O_3 \geq 16.$

Ввод исходных данных представлен в таблице 5.13 и на рисунке 5.22.

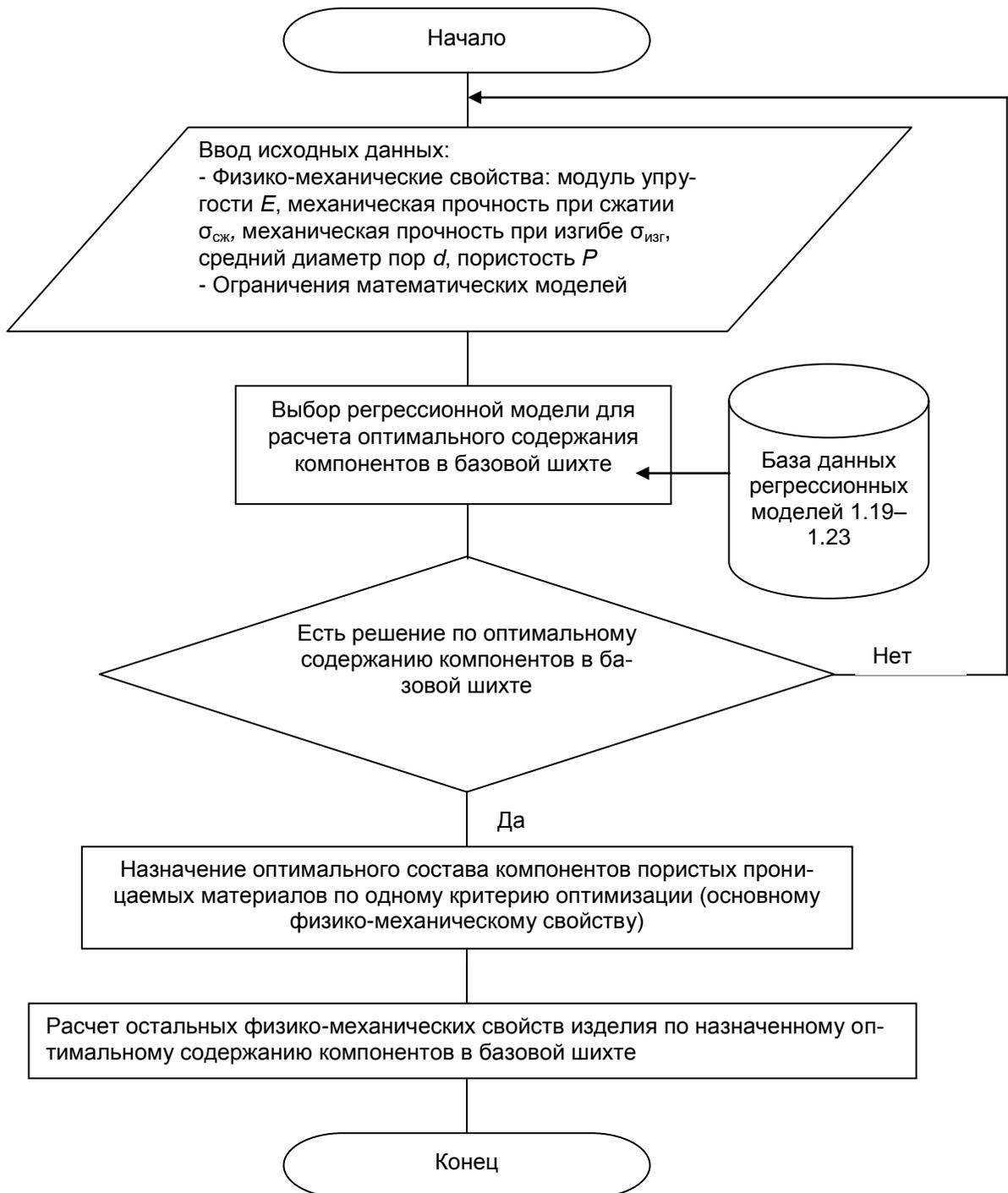


Рисунок 5.21 – Алгоритм расчета компонентов шихты

Таблица 5.13 – Исходные данные для расчета

Факторы модели		Величина модуля упругости $E \cdot 10^3$, МПа
Ni	x_1	110
Cr	x_2	
Cr_2O_3	x_3	

2. Выбор регрессионной модели для расчета оптимального содержания компонентов (Ni, Cr, Cr_2O_3) в базовой шихте.

База данных регрессионных моделей в соответствии с таблицей 5.15:

$$E = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = 1,073e^{0,493Ni} \cdot (-12,777)e^{3,160Cr} \cdot (-10,109)e^{-2,622Cr_2O_3} \quad (5.24)$$

$$d = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (1,243 + 40,0Ni - 320,221Ni^2) \cdot 2,505e^{-5,670Cr} \cdot 2,177e^{16,716Cr_2O_3} \quad (5.25)$$

$$\sigma_{сж} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (0,156 + 0,035 \ln(Ni)) \cdot (8,778 + 1,979 \ln(Cr)) \cdot (-134,159 - 105,786 \ln(Cr_2O_3)) \quad (5.26)$$

$$\sigma_{узг} = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = 0,017e^{12,945Ni} \cdot (-20,945 - 5,079 \ln(Cr)) \cdot (32,441 + 29,907 \ln(Cr_2O_3)) \quad (5.27)$$

$$P = f'(Ni) \cdot f'(Cr) \cdot f'(Cr_2O_3) = (-0,002 + 0,010Ni) \cdot 373,545e^{17,386Cr} \cdot (-85,916 + 347,493Cr_2O_3) \quad (5.28)$$

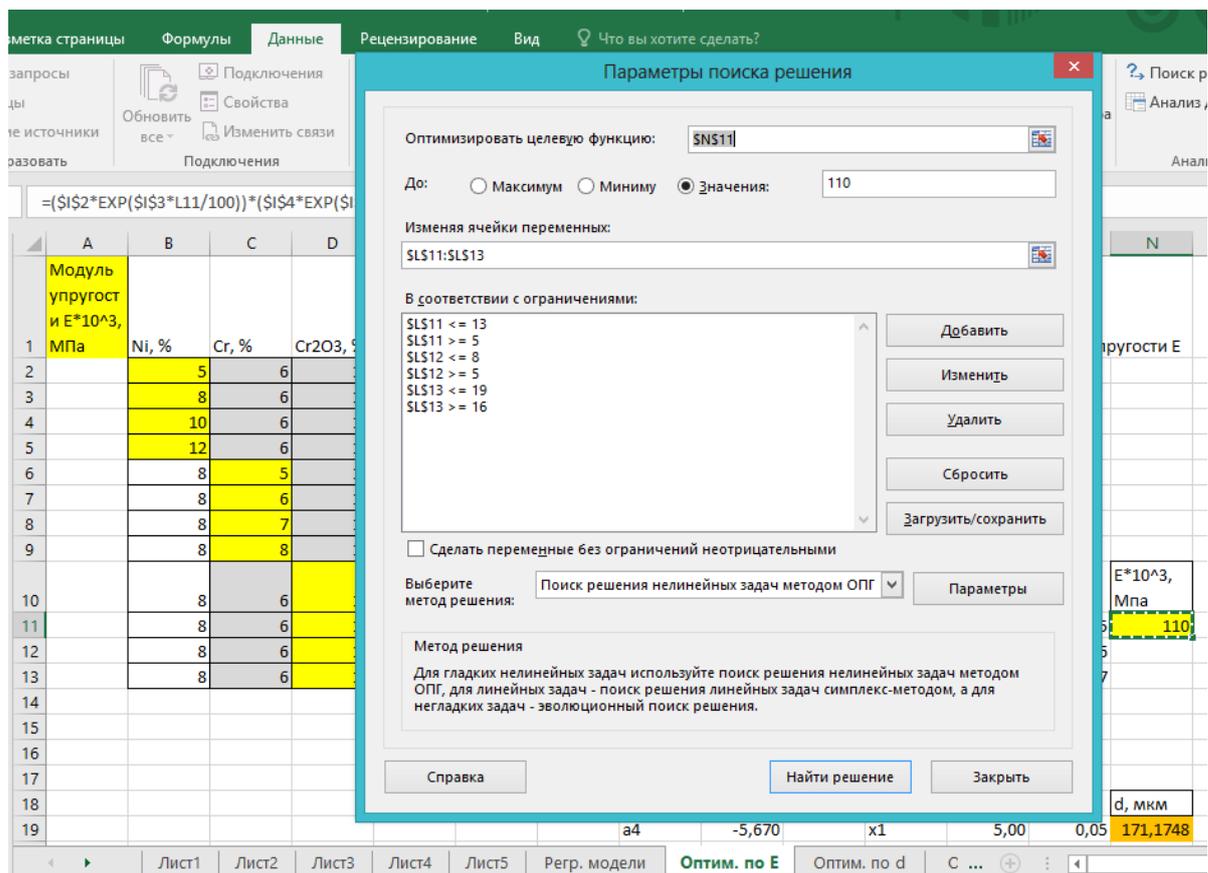


Рисунок 5.22 – Исходные данные для поиска решения

В соответствии с исходными данными для расчета содержания компонентов в шихте используется регрессионная зависимость 5.20. Результаты расчета представлены в таблице 5.14.

Расчет содержания компонентов в базовой шихте.

1. Назначение содержания компонентов в шихте в долях.

$Ni - 0,05;$

$Cr - 0,06;$

$Cr_2O_3 - 0,17.$

Таблица 5.14 – Результаты расчета

Факторы модели	Расчетные величины факторов модели		Величина модуля упругости $E \cdot 10^3$, МПа
	%	Доли	
x_1	5,00	0,05	110
x_2	6,37	0,06	
x_3	17,43	0,17	

2. Расчет остальных физико-механических свойств изделия по назначенному содержанию компонентов в шихте. Результаты расчета представлены в таблицах 5.15–5.18.

Таблица 5.15– Результаты расчета величины среднего диаметра пор

Факторы модели	Расчетные величины факторов модели		Величина среднего диаметра пор d , мкм
	%	Доли	
x_1	5,00	0,05	171,175
x_2	6,37	0,06	
x_3	17,43	0,17	

Таблица 5.16 – Результаты расчета величины предела прочности на сжатие

Факторы модели	Расчетные величины факторов модели		Величина предела прочности на сжатие, МПа
	%	Доли	
x_1	5,00	0,05	8,653
x_2	6,37	0,06	
x_3	17,43	0,17	

Таблица 5.17 – Результаты расчета величины предела прочности на изгиб

Факторы модели	Расчетные величины факторов модели		Величина предела прочности на изгиб, МПа
	%	Доли	
x_1	5,00	0,05	3,244
x_2	6,37	0,06	
x_3	17,43	0,17	

Таблица 5.18 – Результаты расчета величины пористости

Факторы модели	Расчетные величины факторов модели		Величина пористости, %
	%	Доли	
x_1	5,00	0,05	52,346
x_2	6,37	0,06	
x_3	17,43	0,17	

По данным расчета изготовлены экспериментальные образцы. Контроль параметров показал, что расхождение расчетных и экспериментальных значений модуля упругости E не превышает 12%; среднего диаметра пор – 20 мкм; предела прочности на сжатие–5%; предела прочности на изгиб– 11%; пористости – 8 %.

5.3 Выводы по главе 5

1. 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 Ni, Cr и Cr₂O₃ в процентах по массе.

2. Разработан алгоритм расчета содержания легирующих элементов, вводимых в шихту, в зависимости от требуемых физико-механических свойств: модуля упругости, механической прочности при сжатии, механической прочности при изгибе, среднего диаметра пор, пористости.

3. Сравнительный анализ рассчитанных по модели параметров модуля упругости, прочности при сжатии, прочности при изгибе, среднего диаметра пор, пористости параметров экспериментальных образцов показал, что расхождение не превышает 15%.

Глава 6 Эксплуатационные исследования СВС-фильтров по очистке отработавших газов дизелей

6.1 Воздействие вибрации на ППММ, полученных методом СВС

Для совершенствования пористых СВС ППММ в настоящее время недостаточно данных об их физико-механических и эксплуатационных свойствах: установлен аналитически и рассчитаны связи между составом шихты и механическими свойствами ППММ (механическая прочность на сжатие, изгиб, пористость, вибрационная стойкость); о влиянии технологических режимов получения ППММ как фильтров по очистке газов от вредных компонентов на их функциональные свойства; не определены перспективы модернизации СВС-фильтров, изготавливаемых путем варьирования структуры пористого материала за счет изменения концентрации реагентов.

Очистка отработавших газов дизелей может осуществляться металлокерамическими фильтрами [1, 5, 19, 38, 39, 53, 56–58, 76, 78, 82, 86, 92]. При этом фильтрующие элементы работают в условиях динамических напряжений и ударов, т.к. их komponуют встык с выпускными коллекторами [20, 55, 74], которые подвержены механическим нагрузкам. Знакопеременные нагрузки и колебания частей двигателя издают переменные силы инерции подвижных деталей при их относительном перемещении к блоку цилиндров. А критерием уравнивания такой системы является равенство нулю суммы моментов этих сил относительно произвольного центра ДВС.

Из-за внешних напряжений металлокерамические фильтрующие элементы разрушаются. С разрушением фильтрующих элементов столкнулись, в частности, на предприятии АО «Востокгормаш» и ОАО ПО «Алтайский моторный завод», дизель-генераторы которого комплектовались каталитическими нейтрализаторами.

Двигатели внутреннего сгорания, в зависимости от конструкции, расположения цилиндров, количества цилиндров, порядка зажигания в цилиндрах, также могут быть неодинаково уравновешены действующим

моментов сил. Кроме того, дизели неуравновешенны по опрокидывающему моменту, который может вызывать сильные колебания при резонансе [14–19]. Такая неуравновешенность вызывает низкочастотные колебания. В транспортных установках возбудителями колебаний являются неровности дорожного полотна. Вибрации высокой частоты вызывается ударами и трением в деталях и узлах ДВС, газодинамическими колебаниями давления в цилиндрах в процессе сгорания и под действием периодически меняющихся вращающихся моментов [15, 16].

В дизелях существуют как свободные, так и вынужденные колебания. Поэтому есть опасность, связанная с появлением резонансных колебаний, при которых резко возрастают амплитуды колебаний частей системы и дополнительные динамические напряжения в них и, как следствие, усталостное напряжение материалов [15, 92].

Вибрация деталей машин и общие пути её снижения изложены в [4, 12–16, 41, 42, 55, 102, 123]. Научной основой при рассмотрении колебательных процессов (вибрации) в отдельных узлах и целых агрегатах являлись труды классиков в этой области, а именно: Г. Геленгольца, К. Лэмба, С.П. Тимошенко и др. Общие выводы сформулированы следующим образом:

- создание прочных пористых проницаемых металлокерамических материалов;
- подбор состава фильтрующего материала для регулировки частоты собственных колебаний.

6.2 Комплекс для изучения вибрационных свойств ППММ.

Методика проведения исследований

Проведение экспериментальных исследований по определению вибростойкости пористых проницаемых материалов в качестве фильтров очистки отработавших газов дизелей базировалось на стандартной методике и приборах, используемых при подобных контрольно-измерительных работах в соответствии

с ГОСТ 30630.1.2-99 «Методы испытаний на стойкость к механическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие вибрации».

Образцы для испытаний изготавливались 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 при перепаде давления до 600 мм вод.ст. от 600 до 1000 м³/ч.

Экспериментальные исследования включали в себя:

1. Определение частот собственных колебаний фильтрующих элементов, полученных из материалов с различным составом.
2. Определение резонансных частот колебаний вплоть до разрушения материалов на вибростенде.
3. Определение состава материалов фильтрующих элементов нейтрализаторов из условий обеспечения вибростойкости.

Стендовая экспериментальная установка

Комплексная экспериментальная установка дизеля 6Ч15/15 (таблица 6.1) с СВС-фильтром, оборудованием и приборами, использовалась для измерения колебательно-вибрационных процессов и их характеристик в фильтрующих материалах. Установка собрана с участием автора настоящей работы в АлтГТУ.

Таблица 6.1 – Характеристики двигателя 6Ч15/15

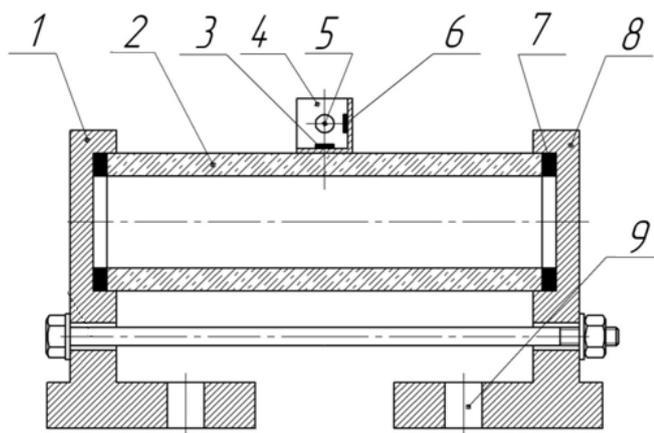
Параметры	Технические
Номинальная мощность, N_n , кВт	184
Частота вращения коленчатого вала, n_n , мин ⁻¹	2500
Частота вращения коленчатого вала n_m при $M_{кр}^{max}$, мин ⁻¹	1500

Дизель, собранный на раме, установлен через виброизоляторы серии АКСС на бетонном основании. Установка оборудована фильтрами из пористого проницаемого металлокерамического материала, изготовленного по технологии СВС. Дизель отрегулирован на номинальную мощность.

В зависимости от условий испытаний, применялась соответствующая измерительная аппаратура. Например, если в стендовых условиях использовалась аппаратура «Брюль и Кьер», «Robotron», измерительный комплект 2203, датчик виброускорений 4366 и шумомер PSI-202, то в условиях эксплуатации использовался комплект аппаратуры ВШВ-003.

Вибродатчики фильтрующих тел (элементов)

Для постановочных опытов использовался вибростенд со специальным приспособлением, показанный на рисунке 6.1. Фильтрующий элемент 2, закрепленный на крепежных стойках 1, 8 в гнездах с упругими элементами 7, снабжен датчиками 3, 5, 6, через струбцину 4. На стенде имитировалась вибрация и ее воздействие на фильтрующий элемент, приводящие его в пределе к разрушению в виде отдельных частей.



1, 8 – стойки; 2 – фильтрующее тело; 3, 5, 6 – датчики по осям Z, Y, X;
4 – установочный элемент; 7 – упругий элемент; 9 – отверстие под крепежный болт для укрепления приспособления

Рисунок 6.1 – Приспособление для испытаний фильтрующих (элементов) из ППММ на вибростенде

6.3 Технологические режимы и факторы влияния на свойства ППММ в условиях вибрации

Технологические режимы изготовления ППММ методом СВС являются важными факторами, влияющими на их физико-механические и эксплуатационные свойства [5, 16, 35, 53, 96, 102, 123, 125].

Процесс изготовления фильтрующих изделий из ППММ на основе СВС состоит из нескольких технологических операций, которые имеют свои особенности и режимы.

Так как процесс производства изделий из СВС-материалов включает стадии от подготовки исходных материалов (порошков) и смесей из них до финишной обработки изделия, то технология их получения включает основные этапы:

1. Получение реагентов в виде порошков
 - а) размол исходных компонентов;
 - б) сушка полученных составляющих;
 - в) разделение по фракциям (размерам).
2. Смешивание полученных составляющих (получение шихты)
3. Формирование изделий из шихты путем заполнения рабочей полости опоки с последующим уплотнением.
4. Запуск СВ синтеза внешним источником теплового импульса и процесс горения шихты.
5. Охлаждение формы с изделием.
6. Финишные операции (механическая чистка поверхности полученного СВС-материала).

В ходе проведения вышеуказанных технологических операций исследованы и установлены факторы, влияющие на физико-механические свойства фильтрующих СВС-изделий:

1. Время механического смешивания компонентов шихты.
2. Предварительный нагрев формы с шихтой.
3. Период термического отпуска 500–600 °С.

Время механического смешивания шихты. В работах [20, 26, 93] время смешивания шихты составляет 5–8 часов. Продолжительность смешивания компонентов шихты и модуль упругости СВС-материала представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Время смешивания компонентов шихты и физические свойства ППММ

Время смешивания шихты, ч	Модуль упругости E , МПа	Частота собственных колебаний ППММ, Гц
1	97,0	2,8
2	98,0	2,8
3	99,5	2,8
4	102,0	2,9
5	111,0	3,0

Как видно, частота собственных колебаний ППММ увеличивается. Причем зависимость модуля упругости от времени смешивания компонентов носит нелинейный характер. Увеличение модуля упругости с повышением времени смешивания объясняется более равномерным распределением компонентов шихты, что, в конечном счете, приводит к более однородной микроструктуре готового изделия.

Предварительный нагрев формы с шихтой. На основании работ [16, 19, 35] диапазон предварительного нагрева в муфельной печи составлял 573–673 К.

Изменение модуля упругости ППММ в зависимости от температуры предварительного нагрева представлено в таблице 5.30. При изменении температуры подогрева с 573 до 673 К модуль упругости увеличивается в 1,06 раза; жесткость на – 5,4 %, а частоты собственных колебаний образцов остаются в узкой полосе 3,01–3,10 Гц (таблица 6.3). Увеличение модуля упругости при увеличении предварительного нагрева связано с ускорением процесса протекания реакции горения, а значит ведет к изменению газообразования.

Таблица 6.3 – Предварительный нагрев формы с шихтой и физико-механические свойства ППММ

Температура предварительного нагрева, К	Модуль упругости E , МПа	Частота собственных колебаний ППММ, Гц
573	111,0	3,01
593	111,1	3,02
613	111,5	3,02
633	113,1	3,04
653	116,2	3,08
673	117,5	3,10

Для снятия внутренних напряжений изделий из СВС-материалов применяется общеизвестный технологический прием – термический отпуск при 500–600 °С. Ранее продолжительность термического отпуска в муфельной печи образцов ППММ после реакции горения определена в работах [16, 35, 96], где показано, что с ростом времени отпуска материала с 1 до 8 часов модуль упругости снижается (таблица 6.4).

Таблица 6.4 – Время термического отпуска и физические свойства ППММ

Время термического отпуска, ч	Модуль упругости E , МПа	Частота собственных колебаний ППММ, Гц
1	103,0	2,90
2	101,5	2,88
3	99,7	2,85
5	97,0	2,84
6	96,8	2,8

В рассмотренном диапазоне времени термического отпуска образцов из ППММ частоты собственных колебаний практически не изменились, а модуль упругости уменьшился.

6.4 Комплексная стендовая установка для исследования качества очистки отработавших газов дизелей СВС-фильтрами

Экспериментальные и натурные исследования качества очистки отработавших газов дизелей пористыми проницаемыми металлокерамическими материалами, входящие в фильтрационные аппараты (СВС-фильтры), проводились совместно д.т.н., доцентом Медведевым Г.В. на комплексной стендовой установке в АлтГТУ [5, 16, 53, 55] и на машинах с дизельными агрегатами.

Разработанная в АлтГТУ комплексная стендовая установка, позволило изучить физико-технические и эксплуатационные свойства. Для качественной и количественной оценки степени очистки вредных выбросов СВС-фильтрами были проведены испытания серийными двигателями 6Ч15/15 и 6Ч15/18 (производитель ОАО «Барнаултрансмаш»). Результаты натурных исследований были проведены сравнительные испытания полученных фильтров стандартными заводскими отобранными данными работы вышеуказанных дизелей со стандартными заводскими фильтрами.

Установка для изучения физических и эксплуатационных свойств СВС-фильтров создана на базе источника отработавших газов дизелей 6Ч15/15 и 6Ч15/18. Выбор дизелей в качестве источника отработавших газов объясняется тем, что для установления характеристик качества очистки газов использование искусственно приготовленных газовых смесей не целесообразно, поскольку их состав не соответствует реальным отработавшим газам. Блок-схема экспериментальной установки представлена на рисунке 6.2.

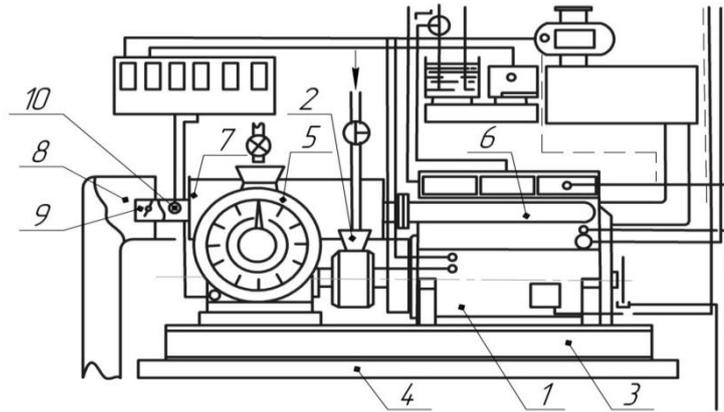


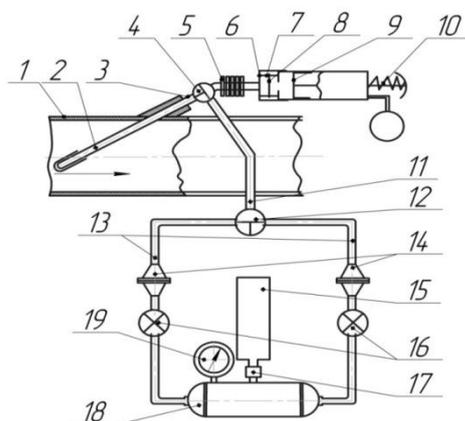
Рисунок 6.2 – Блок-схема экспериментальной установки для исследования эксплуатационных свойств СВС-фильтров

Дизель *1* и гидротормоз *2* установлены на общей раме *3*, закрепленной на фундаментальной плите *4*. Гидротормоз D1900-2E «Schench» с головкой «Rapido» присоединен к маховику дизеля и оборудован весовым устройством *5*.

Дизели отрегулированы на номинальную мощность при номинальной частоте вращения коленчатого вала. Включение гидротормоза осуществлялось подачей в него воды из системы водоснабжения дизеля. Загрузка гидротормоза в процессе испытаний производилась ступенчато с целью регулировки мощности.

К выпускному коллектору *6* дизеля фланцами присоединен фильтр в корпусе *7*, который стыкуется с дымом *8* в системе вентиляции. К фильтрующей установке подведены регулируемая заслонка *9* и термопара *10*.

Для исследования эксплуатационных свойств ППММ в качестве фильтров предусмотрено измерение содержания оксида углерода и углеводородов суммарно – C_xH_y с использованием газоанализатора МЕХА-321Е, оксидов азота суммарно – NO_x с использованием газоанализатора RS-325L, дымности отработавших газов дымомером EFAW 65ABOSCH с помощью бумажных фильтров диаметром 40 мм и размером пор $\sim 4,5$ мкм. Для определения концентрации вредных выбросов отработавших газов дизелей создано устройство отбора газов (рисунок 6.3).



1 – труба; 2 – газоотборник; 3 – бонка; 4, 12 – трехходовые краны; 5 – радиатор;
 6 – корпус насоса; 7, 14 – фильтродержатель; 8 – фильтр; 9 – поршень;
 10 – пружина; 11, 13 – трубки газоотвода; 15 – вакуумный насос; 16 – краны;
 17 – клапан; 18 – ресивер; 19 – вакуумметр

Рисунок 6.3 – Блок-схема устройства отбора газов

Устройство включает установленный в выпускную трубу 1 дизеля газоотборник 2, закрепленный в бонке 3. В устройство газоотвода введен трехходовой кран 4, позволяющий как последовательно, так и одновременно вести отбор газов при сравнительных испытаниях из одной точки пространства в трубе 1. К крану 4 присоединены патрубок 5 с радиатором охлаждения и трубка газоотвода 11, к которой подсоединен насос дымомера EFAW-65A, состоящий из корпуса 6, фильтродержателя 7, фильтра 8, поршня 9 и пружины 10 с ручкой. Объем отбираемых газов насосом составлял 330 см^3 .

Кран 12 позволяет отключать отбор газов или вести его по одному или двум трубкам газоотвода 13. Фильтры 14 дают возможность пропускать газы через фильтры из ткани Петрянова. Трубки 13 через краны 16 соединены с ресивером 18. Воздух откачивается вакуумным насосом 15. Уровень вакуума контролируется с помощью вакуумметра 19.

Устройство функционирует следующим образом. При перекрытых кранах 16 в ресивере 18 вакуумным насосом 15 создается более низкое давление. В этот момент включается трехходовой кран 4, а пружина 10 насоса дымомера «Bosch» взводится, приводя в действие систему отбора дымомера «Bosch». Кран 4

переводится в положение на отбор по трубке газопровода 11. Кран 12 включается на параллельный отбор газов по газоотводам 13. Через включенные краны 16 и фильтры в фильтродержателях 14 пропускаются отработавшие газы за счет разрежения в ресивере 18.

6.5 Результаты исследования очистки отработавших газов дизелей

Были проведены натурные испытания изготовленных СВС фильтров на качества очистки отработавших газов ДВС выбросов вредных веществ в выхлопных газах (C_xH_y -углеводородов; CO – оксиды углерода; оксиды азота (NO_x) (все суммарно).

Для сравнения взяты базовый состав с легирующими элементами (таблица 6.5), шихта с монацитом (таблица 6.6), шихта с бастнезитом (таблица 6.7). В результате экспериментов установлено, что введение в шихту природных минералов (монацита или бастнезита) повышает качество очистки отработавших газов дизелей (рисунки 6.4 и 6.5).

Таблица 6.5 – Варианты шихты базового состава с легирующими элементами

Варианты Компоненты, масс. %	1	2	3	4
Окалина стали	53	52	51	50
Оксид Al	12	13	14	15
Оксид Cr	10	10	10	10
Al	15	15	15	15
Cr	5	5	5	5
Ni	5	5	5	5

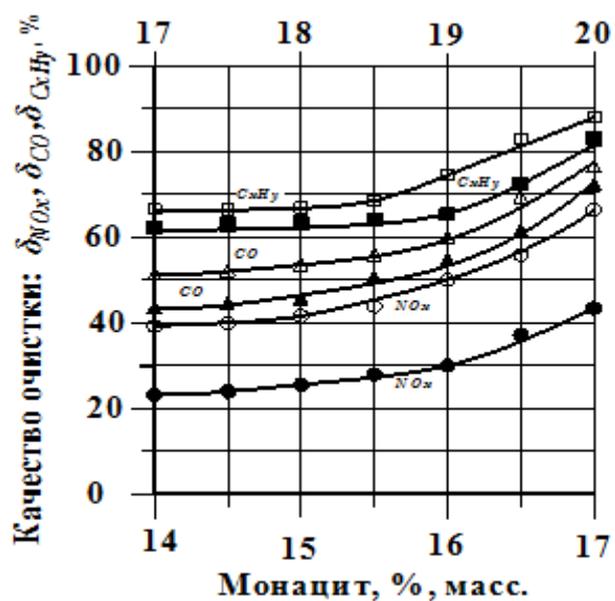
Таблица 6.6– Варианты шихты с монацитом

Варианты Компоненты, масс. %	1	2	3	4
Окалина стали	46	45	44	43
Оксид Al	5	5	5	5
Оксид Cr	10	10	10	10
Al	15	15	15	15
Cr	5	5	5	5
Ni	5	5	5	5
Монацит	14	15	16	17

Таблица 6.7– Варианты шихты с бастнезитом

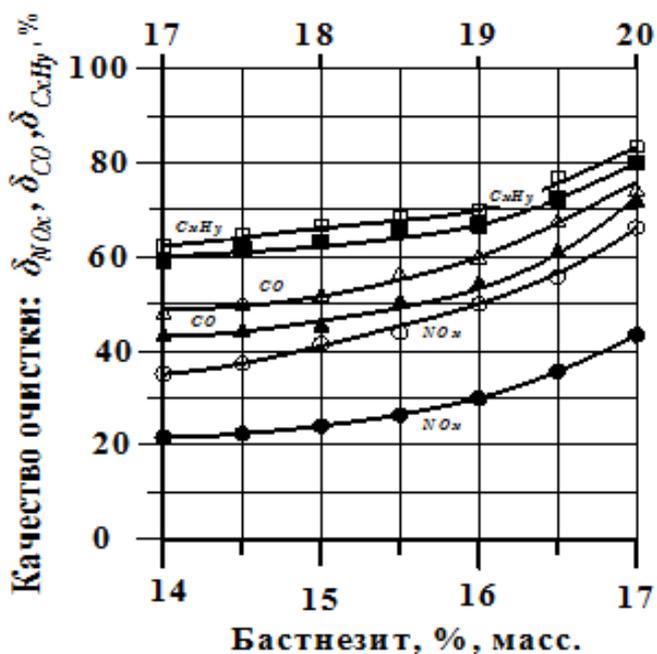
Варианты Компоненты, масс. %	1	2	3	4
Окалина стали	46	45	44	43
Оксид Al	5	5	5	5
Оксид Cr	10	10	10	10
Al	15	15	15	15
Cr	5	5	5	5
Ni	5	5	5	5
Бастнезит	14	15	16	17

При этом качество очистки не линейно зависит от концентрации минералов. Сравнительный анализ составов (таблицы 5.31–5.33) показал, что введение минералов увеличивает качество очистки газов. Это связано в первую очередь с повышением каталитических свойств получаемых материалов.



●, ▲, ■ – фильтры, не содержащие монацит; ○, △, □ – фильтры, содержащие монацит

Рисунок 6.4 – Влияние содержания в шихте монацита и оксида хрома на качество очистки δ отработавших газов при 800 К



●, ▲, ■ – фильтры, не содержащие бастнезит; ○, △, □ – фильтры, содержащие бастнезит

Рисунок 6.5– Влияние содержания в шихте бастнезита и оксида хрома на качество очистки δ отработавших газов при 800 К

6.6 Апробация результатов исследования

Эксплуатационные свойства ППММ как фильтров отработавших газов ДВС, исследовались на автомобилях автопарка и полигонах АлтГТУ. Моторесурс испытанных фильтров (в зависимости от условий и режимов работы) составлял 600...1000 тысяч часов.

Результаты научно-исследовательской работы по повышению эффективности системы очистки отработавших газов дизелей за счет использования металлокерамических фильтров приняты к применению при проведении ремонта, технического обслуживания и модернизации дизель-редукторных агрегатов в ООО "МАЗСЕРВИС", а именно:

- конструктивное построение комплексной системы очистки отработавших газов дизеля в многоступенчатом каталитическом нейтрализаторе, состоящем из блоков фильтрации, окисления и восстановления;

- результаты стендовых испытаний каталитического металлокерамического фильтра, а также его теплофизические, гидродинамические и вибрационные характеристики;

- технологический процесс регенерации и изготовления каталитического металлокерамического фильтра;

- причины и закономерности разрушения металлокерамических фильтров каталитических нейтрализаторов в условиях эксплуатации.

Акт приведен в приложении А.

В процессе подготовки диссертационной работы выполнен комплекс исследований технологии получения пористых проницаемых металло-керамических материалов с заданными техническими и эксплуатационными свойствами методом СВС. Экспериментально установлено влияние состава шихты на физико-механические и функциональные свойства ППММ, полученных методом СВС. Предложен и апробирован подход изготовления вибростойких металлокерамических фильтров.

Результаты работы опубликованы в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, материалах Международных конференций.

Результаты исследования используются в учебном процессе на факультете специальных технологий АлтГТУ при реализации образовательных программ в области материаловедения, порошковой металлургии и композиционных материалов (курсы «Композиционные материалы на основе металлов и методы их получения», «Композиционные материалы специального назначения», «Перспективные материалы в машиностроении», «Методы оптимизации композитных материалов и изделий»). Акт приведен в приложении Б.

6.7 Выводы по главе 6

1. Экспериментально определено влияние технологических режимов на вибрационные и эксплуатационные свойства ППММ:

а) время смешивания порошков шихты в интервале 5–8 часов незначительно увеличивает модуль упругости и частоту собственных колебаний материала;

б) предварительный нагрев формы с шихтой в пределах 573–673К увеличивает модуль упругости и частоту собственных колебаний изделия;

в) время термического отпуска изделий из ППММ в интервале 1–6 часов снижает на ~6 % модуль упругости и на ~ 3,2 % частоту собственных колебаний полученного материала.

2. На экспериментальной установке, разработанной в АлтГТУ, проведены стендовые и натурные испытания с серийными дизелями 6Ч 15/15, 6Ч15/18, изучены функциональные и эксплуатационные свойства полученных СВС-фильтров.

3. Исследования эффективности очистки отработавших газов от оксидов углерода (СО), азота(NO_x) и углеводородов (C_xH_y) показали следующие результаты улучшаются:

- оксид азота NO_x на 35...42%;
- угарный газ СО на 4...14%;
- углеводороды C_xH_y на 3...10%.

Введение минералов в шихту в процесс СВС приводит к появлению церия, оксидов церия и тория. Эти материалы являются эффективными катализаторами при взаимодействии с угарным газом и оксидом азота.

Таким образом, введение в исходную шихту минералов, содержащих РЗМ (Ce, Th), монацит или бастнезит снижает физико-механические свойства получаемых СВС-материалов. При этом улучшаются каталитические свойства при фильтрации газов.

4. Моторесурс изготовленных СВС-фильтров в зависимости от режимов и условий работы дизелей составляет 600–1000 тысяч часов.

5. Результаты научно-исследовательской работы по повышению эффективности системы очистки отработавших газов дизелей за счет использования металлокерамических фильтров приняты к применению при проведении ремонта, технического обслуживания и модернизации дизель-редукторных агрегатов в ООО "МАЗСЕРВИС". Ожидаемый экономический эффект составил 170 тыс. руб.

6. Результаты исследования используются в учебном процессе на факультете специальных технологий АлтГТУ при реализации образовательных программ в области материаловедения, порошковой металлургии и композиционных материалов.

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 в базовую смесь более 17,5 масс.% оксида хрома повышает температуру реакции на 200...270 °С. Резко интенсифицируется процесс 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 реакционной зоне:

- введение в состав шихты хрома до 8 масс.% 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 в исходную шихту никеля до 12 масс.% 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 изменять структуру и фазовый состав конечного продукта.

3. Структурно-фазовый анализ материалов, полученных при введении в шихту минералов (монацита, бастнезита) показал, что структура изменяется незначительно. Фазовый состав материала изменяется, 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, механическая прочность при сжатии, механическая 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 требуемых показателей качества очистки отработавших газов ДВС и механической прочности изделия.

5. Стендовые и натурные испытания фильтров-нейтрализаторов отработавших газов дизелей на основе разработанных и изготовленных ППММ показали, что показатели 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. Результаты работы приняты к применению при проведении ремонта, технического обслуживания и модернизации дизель-редукторных агрегатов в ООО "МАЗСЕРВИС". Ожидаемый экономический эффект составил не менее 170 тыс. рублей.

7. 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.

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 ППММ на сжатие и изгиб, но снижается пористость материала; при увеличении скорости горения увеличивается пористость, но снижаются механические характеристики. Скорость горения можно регулировать составом шихты путем введения дополнительных легирующих компонентов и их дисперсностью.

Использование легирующих добавок и рудных материалов позволяет синтезировать материалы с изотропной и анизотропной структурами, которые приобретают однородную или переменную пористость.

Список литературы

1. Адамович, Б.А. Каталитические нейтрализаторы отработавших газов и экологическая безопасность АТС / Б.А. Адамович. – Текст : непосредственный // Автомобильная промышленность. – 2005. – № 1. – С. 9–11.
2. Аксенов, А.В. Разработка новых керамических материалов для высокотемпературных фильтров / А.В. Аксенов, О.А. Некрашевич, А.В. Бугаев. – Текст : непосредственный // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 9. – С. 26–28.
3. Алдушин, А.П. Безгазовое горение с фазовыми превращениями / А.П. Алдушин, А.Г. Мержанов. – Текст : непосредственный // Доклады Академии наук СССР. – 1977. – Т 236, № 5. – С. 1133–1136.
4. Александров, В.Л. Борьба с вибрацией на судах / В.Л. Александров, А.П. Метлах, В.И. Поляков; под. общ. ред. В.Л. Александрова. – Санкт-Петербург : МорВест, 2005. – 420 с. – ISBN 5-9900314-3-2. – Текст : непосредственный.
5. Бакланов, А.Е. СВС–материалы для очистки отработавших газов дизелей : монография / А.Е. Бакланов, О.Е. Бакланова, М.С. Канапинов [и др.]. – Усть-Каменогорск : Изд-во ВКГТУ, 2016. – 131 с. – Текст : непосредственный.
6. Барановский, А.М. Теоретические основы эффективной виброизоляции на судах : специальность 05.08.05«Судовые энергетические установки и их элементы (главные и вспомогательные)» : дис. ... д-ра техн. наук / Барановский Александр Михайлович. – Новосибирск, 2000. – 316 с. – Текст : непосредственный.
7. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение : учебник / А.А. Батаев, В.А. Батаев. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с. – ISBN 5-7782-0315-2. – Текст : непосредственный.
8. Белов, С.В. Пористые материалы в машиностроении / С.В. Белов. – Москва : Машиностроение, 1976. – 256 с. – Текст : непосредственный.
9. Бойко, В.Ф. Оценка пористости насыпного объема дисперсных материалов слоистой структуры / В.Ф. Бойко, С.В. Николенко. – Текст : непосредственный // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 5. – С. 43–46.

10. Борзых, В.Э. Экспериментальное исследование получения пористых материалов в режиме СВсинтеза для трегеров / В.Э. Борзых, П.В. Исаенко, О.Ю. Мудрых. – Текст : непосредственный // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2003. – № 1. – С. 151–155.
11. Вакалова, Т.В. Пористая фильтрующая керамика из силикатного сырья Сибири / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, Н. А. Куликовская, Н. А. Рудина. – Текст : непосредственный // Стекло и керамика. – 2003. – № 5. – С. 23–26.
12. Вербилов, А. Ф. Расчет динамических перемещений методом временных конечных уравнений / А. Ф. Вербилов, В. В. Ковалев, Л. Н. Беляев. – Текст : непосредственный // Проблемы совершенствования энергетических установок : сб. ст. / под. ред. А. А. Мельберт. – Барнаул, 2008. – С. 10–18.
13. Вербилов, А. Ф. Оптимизация параметров подвески стационарных силовых установок / А. Ф. Вербилов, В. В. Ковалев, А. Л. Новоселов. – Текст : непосредственный // Ползуновский вестник. – 2006. – № 4. – С. 205–208.
14. Вербилов, А. Ф. Расчет динамических перемещений элементов дизельгенераторной установки / А. Ф. Вербилов, Н. А. Гулак, В. А. Дружинин. – Текст : непосредственный // Вестник АлтГТУ им. И. И. Ползунова. – 2016. – № 3. – С. 20–23.
15. Вибрация энергетических машин : справочное пособие / под ред. Н. В. Григорьева. – Ленинград : Машиностроение, 1974. – 464 с. – Текст : непосредственный.
16. Вибростойкие пористые проницаемые металлокерамические материалы : монография / Т. В. Новоселова, М. А. Коломеец, А. А. Ситников [и др.]. – Невинномыск : ЭльДирект, 2017. – 127 с. – ISBN 978-5-9909757-2-9. – Текст : непосредственный.
17. Влияние высокоэнергетических воздействий на микроструктуру синтезированной металлокерамики / В. Е. Овчаренко, О. П. Солоненко, А. Е. Чесноков, В. М. Фомин. – Текст : непосредственный // Письма в журнал теоретической физики. – 2012. – Т. 38, № 21. – С. 87–94.
18. Влияние добавок оксида хрома на свойства пористых металлокерами-

ческих материалов, полученных в системе оксида железа – алюминий / А. А. Гейнеман, В. В. Евстигнеев, М. В. Лукьянцева [и др.]. – Текст : непосредственный // Перспективные материалы. – 2008. – № 1. – С. 46-50.

19. Влияние технологических процессов на физико-механические свойства вибростойких пористых проницаемых металлокерамических материалов / М. С. Канапинов, Г. М. Кашкаров, О. В. Яковлева [и др.]. – Текст : непосредственный // Ползуновский вестник. – 2018. – № 2 – С. 140–145.

20. Влияние характеристик пористых СВС–материалов на процессы дезактивации каталитических фильтров / А. Л. Новоселов, А. А. Жуйкова, С. Н. Павлов, А. В. Кузнецов. – Текст : непосредственный // Промышленные системы : материалы Швсероссийской научно-технической конференции, Красноярск, 22-24 ноября 2006 г. : в 2 ч. / ред. В. Н. Катаргин. – Красноярск, 2006. – Ч. 1. – С. 212–215.

21. Высокотемпературный синтез металлокерамического сплава в порошковой смеси механически активированных металлических компонентов / В. Е. Овчаренко, О. В. Лапшин, О. П. Солоненко [и др.]. – Текст : непосредственный // Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине : доклады IV всероссийской конференции, Новосибирск, 22–25 марта 2011 г. – Новосибирск, 2011. – С. 229–233. – ISBN 978-5-93089-034-1.

22. Глушков, С. П. Вибрация тепловых двигателей / С. П. Глушков. – Новосибирск : НГАВТ, 1999. – 215 с. – Текст : непосредственный.

23. Гридасов, Г. Г. Определение собственных частот колебаний подрессоренных и нерессоренных масс по амплитудно-частотным характеристикам / Г. Г. Гридасов. – Текст : непосредственный // Совершенствование технико-экологических показателей автоматизированной техники : сб. науч. тр. / Центр. науч.-исслед. автомоб. и автотор. ин-т. – Москва : НАМИ, 1986. – С. 52–57.

24. Гуляев, П. Ю. Основы интегральных методов оптической диагностики дисперсных сред в процессах высокотемпературного синтеза материалов : специальность 05.11.13 «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, мате-

риалов и изделий» : дис. ... д-ра техн. наук / Гуляев Павел Юрьевич. – Барнаул, 2000. – 323 с. – Текст : непосредственный.

25. Деев, И. С. Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных полимеров и композиционных материалов на их основе/ И. С. Деев, Л. П. Кобец. – Текст: непосредственный // Материаловедение. – 2010. – № 5 (158). – С. 8-16.

26. Дмитриенко, Ю. И. Механика композиционных материалов при высоких температурах / Ю. И. Дмитриенко. – Москва: Машиностроение, 1997. – 368 с. – Текст : непосредственный.

27. Евстигнеев, В. В. Повышение прочности пористых материалов, полученных СВС–методом в системе оксиды железа – оксид алюминия – алюминий – ферросилиций / В. В. Евстигнеев, О. А. Лебедева, Н. П. Тубалов – Текст : непосредственный // Перспективные материалы. – 2005. – № 6. – С. 70.

28. Евстигнеев, В. В. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в производстве пористых изделий / В. В. Евстигнеев, С. Ю. Соломенцев. – Текст : непосредственный // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: материалы и технологии : сб. науч. тр. / под ред. В. В. Евстигнеева, В. М. Белова. – Новосибирск, 2001. – С. 47–53.

29. Евстигнеев, В. В. Получение пористых изделий методом термосинтеза из промышленных отходов для решения экологических проблем / В. В. Евстигнеев, О. А. Лебедева, Н. П. Тубалов, В. И. Яковлев. – Текст : непосредственный // Проблемы и перспективы литейного производства. – Барнаул, 1999. – Вып. 1. – С. 190–191.

30. Журавлев, В. Ф. Прикладные методы в теории колебаний / В. Ф. Журавлев, Д. М. Климов. – Москва : Наука, 1988. – 328 с. – ISBN 5-02-006627-3. – Текст : непосредственный.

31. Закономерности структурообразования СВС–композиции TiC–TiB₂ / Е. А. Левашов, И. П. Боровинская, Ю. В. Богатов [и др.]. – Текст : непосредственный // Известия вузов. Черная металлургия. – 1991. – № 3. – С. 82–86.

32. Защита от вибрации и ударов / [В. К. Асташев, В. И. Бабицкий, И. И.

Быховский и др.] ; под ред. К. В. Фролова. – Москва : Машиностроение, 1981. – 456 с. : ил. – (Вибрация в технике : справочник : в 6 томах / гл. ред. В. Н. Челомей ; т. 6). – Текст : непосредственный.

33. Золотухин, И. В. Новые направления физического материаловедения / И. В. Золотухин, Ю. В. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж : Изд-во Воронежского гос. ун-та, 2000. – 360 с. – ISBN 5-7455-1136-2. – Текст : непосредственный.

34. Ивович, В. А. Защита от вибрации в машиностроении / В. А. Ивович, В. Я. Онищенко. – Москва : Машиностроение, 1990. – 272 с. – ISBN 5-217-00884-9. – Текст : непосредственный.

35. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В. В. Евстигнеев, Б. М. Вольпе, И. В. Милюкова, Г. В. Сайгутин. – Москва : Высшая школа, 1996. – 274 с. – ISBN 5-06-003398-8. – Текст : непосредственный.

36. Интерметаллическое соединение Ni-Al как несущая основа для твердооксидных топливных элементов / А. Н. Ковальчук, И. В. Ионов, А. С. Мазной, А. А. Соловьев. – Текст : электронный // Сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 24–27 апреля 2012 г. / под ред. Г. В. Ляминой, Е. А. Вайтулевич. – С. 129–131. – URL: <https://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2012/C21/C21.pdf> (дата обращения: 25.05.2022). – ISBN 978-5-4387-0065-4.

37. Итин, В. И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко. – Томск : Изд-во ТГУ, 1989. – 214 с. – Текст : непосредственный.

38. Канапинов, М. С. Влияние использования руды лейкоксена на свойства получаемого каталитического материала с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / М. С. Канапинов. – Текст : непосредственный // Научное творчество студентов и сотрудников факультета энергомашиностроения и автомобильного транспорта Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова : сб. докладов науч.-техн. конф. – Барнаул, 2015. – С. 48–52.

39. Канапинов, М. С. Пористые проницаемые каталитические металлокерамические материалы с использованием руд полиметаллов / М. С. Канапинов. – Текст : непосредственный // Ползуновский вестник. – 2017. – № 4 – С. 156–163.
40. Колебания линейных систем / К. В. Фролов, Ю. А. Окопный, Н. Н. Жинжер [и др.] ; ред. В. В. Болотин. – Москва : Машиностроение, 1978. – 352 с. (Вибрация в технике : справочник : в 6 томах / гл. ред. В. Н. Челомей ; т. 1). – Текст : непосредственный.
41. Коломеец, М. А. Вибростойкие металлокерамические пористые проницаемые СВС–материалы на основе окалины легированной стали и добавками ферросилиция / М. А. Коломеец. – Текст : непосредственный // Известия Томского политехнического университета – 2017. – Т. 328, № 6. – С. 72–80.
42. Комаровский, А. А. Физика прочности и предотвращение разрушения / А. А. Комаровский. – Текст: непосредственный // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 3. – С.18–24.
43. Композиционные материалы : справочник / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин [и др.]; под ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. – Москва : Машиностроение, 1990. – 512 с. – ISBN 5-217-01113-0. – Текст : непосредственный.
44. Коузов, П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П. А. Коузов – Ленинград : Химия, 1987. – 264 с. – Текст : непосредственный.
45. Левашов, Е. А. Керментные СВС–композиции в системе деборида титана – сталь Гатфильда / Е. А. Левашов, И. П. Боровинская, М. В. Коровяцкая. – Текст : непосредственный // Известия вузов. Черная металлургия. – 1993. – № 1. – С. 62–66.
46. Левашов, Е. А. Макрокинетика и механизмы СВС–процесса в системах на основе титан-углерод / Е. А. Левашов, А. А. Миловидов, Ю. В. Богатов. – Текст : непосредственный // Физика горения и взрыва. – 1991. –Том 27, № 1. – С. 88-97.
47. Левашов, Е. А. Разработка технологических процессов получения но-

вых керамических и керамико-металлических материалов методом СВС : специальность 01.04.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Левашов Евгений Александрович. – Москва, 1995. – 97 с. – Текст : непосредственный.

48. Лукин, Е. С. Пористая проницаемая керамика из оксида алюминия / Е. С. Лукин, А. Л. Кутейникова, Н. А. Попова. – Текст : непосредственный // Стекло и керамика. – 2003. – № 3. – С. 17–18.

49. Мазной А. С. Влияние исходных параметров реагирующей системы на структуру пористости продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А. С. Мазной, А. И. Кирдяшкин. – Текст : непосредственный // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 69–77.

50. Марки и свойства металлокерамических изделий и порошков : справочник / под ред. И. Н. Францевича. – Киев : Наукова думка, 1971. – 300 с. – Текст : непосредственный.

51. Материаловедение : учебник для вузов / Арзамасов Б. Н., Макарова В. И., Мухин Г. Г. [и др.]. – 8-е изд., стер. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 646 с. : ил. – ISBN 978-5-7038-1860-2. – Текст : непосредственный.

52. Машиностроительные материалы : краткий справочник / В. М. Раскатов, В. С. Чуенков, Ж. Ф. Бессонова, В. А. Дейс ; ред. В. М. Раскатов. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Машиностроение, 1980. – 511 с. – Текст : непосредственный.

53. Металлокерамические пористые проницаемые материалы с каталитическими свойствами / М. С. Канапинов, Г. М. Кашкаров, Т. В. Новоселова [и др.]. – Текст : непосредственный // Перспективные материалы. – 2019. – № 1. – С. 54–64.

54. Метод получения интерметаллических соединений и сплавов на их основе с использованием СВС–синтеза / В. И. Итин, Д. Б. Чернов, В. Н. Хачин [и др.]. – Текст : непосредственный // Сплавы титана с особыми свойствами : [сборник статей] / АН СССР, Ин-т металлургии им. А. А. Байкова ; [отв. ред. Ю. К.

Ковнеристый.]. – Москва : Наука, 1982. – С. 159–163.

55. Медведев, Г. В. Особенности определения частот собственных колебаний СВС–фильтров каталитических нейтрализаторов / Г. В. Медведев. – Текст : непосредственный // Научные проблемы транспорта Сибири и Дальнего Востока. – 2018. – № 1. – С. 162–165.

56. Мельберт, А. А. Каталитическая очистка отработавших газов дизелей : монография / А. А. Мельберт, А. А. Новоселов ; под ред. А. А. Мельберт. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2017. – 263 с. – ISBN 978-5-7568-1246-6. – Текст : непосредственный.

57. Мельберт, А. А. Повышение экологической безопасности поршневых двигателей / А. А. Мельберт. – Новосибирск : Наука, 2003. – 170 с. – Текст : непосредственный.

58. Мельберт, А. А. Работоспособность каталитических нейтрализаторов отработавших газов / А. А. Мельберт, А. А. Жуйкова, Л. С. Юдина. – Текст : непосредственный // Вестник КГТУ. Серия: Транспорт. – 2006. – №. 40. – С. 40–44.

59. Мержанов, А. Г. Новые элементарные модели горения второго рода / А. Г. Мержанов. – Текст : непосредственный // Доклады Академии наук СССР. – 1977. – Т. 233, № 5. – С. 1130–1133.

60. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А. Г. Мержанов. – Текст : непосредственный // Физическая химия. Современные проблемы : ежегодник / под ред. Я. М. Колотыркина. – Москва : Химия, 1983. – С. 6–45.

61. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. – Текст : непосредственный // Доклады Академии наук СССР. – 1980. – Т. 255, № 1. – С. 120–124.

62. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок / А. Г. Мержанов. – Черноголовка : ИСМАН, 1989. – 91 с. – Текст : непосредственный.

63. Мержанов, А. Г. СВС–процесс: теория и практика горения / А. Г.

Мержанов. – Черноголовка : ОИХФ, 1980. – 31 с. – Текст : непосредственный.

64. Мержанов, А. Г. Теория безгазового горения / А. Г. Мержанов. – Черноголовка, 1973. – 25 с. – Текст : непосредственный.

65. Мэттьюз, Ф. Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. – Москва : Техносфера. – 2004. – 407 с. – ISBN 5-94836-032-6. – Текст : непосредственный.

66. Найбороденко, Ю. С. Исследование процесса безгазового горения смесей порошков разнородных металлов. Влияние состава смесей на фазовый состав продуктов и скорость горения / Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин. – Текст : непосредственный // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т. 11, № 5. – С. 734–738.

67. Найбороденко, Ю. С. Закономерности горения композиционных металлических систем / Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин, А. Д. Братчиков. – Текст : непосредственный // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 37, № 4. – С. 69–72.

68. Новожилов, Б. В. Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе / Б. В. Новожилов. – Текст : непосредственный // Доклады АН СССР. – 1961. – Т. 141, № 1. – С. 151–153.

69. Новоселов, А. Л. Совершенствование очистки отработавших газов дизелей на основе СВС–материалов / А. Л. Новоселов, В. И. Пролубников, Н. П. Тубалов ; ред. В. В. Евстигнеев. – Новосибирск : Наука, 2002. – 96 с. – Текст : непосредственный.

70. Новоселов, А. Л. Эффективность применения пористых проницаемых СВС–каталитических блоков в нейтрализаторах / А. Л. Новоселов, С. Н. Павлов, А. А. Жуйкова. – Текст : непосредственный // Повышение экологической безопасности автотракторной техники : сборник статей / отв. ред. А. Л. Новоселов ; АлтГТУ им. И. И. Ползунова. – Барнаул, 2006. – С. 45–54.

71. Новоселов, А. Л. Применение СВС–материалов при решении экологических проблем транспорта / А. Л. Новоселов, А. А. Мельберт, А. А. Жуйкова ; ред. А. Л. Новоселов. – Новосибирск : Наука, 2007. – 168 с. – Текст : непосредственный.

72. Новоселов, А. Л. Снижение вредных выбросов дизелей / А. Л. Ново-

селов, А. А. Мельберт, А. А. Жуйкова ; ред. А. Л. Новоселов. – Текст : непосредственный. – Новосибирск : Наука, 2007. – 139 с.

73. Новые керамические материалы на основе оксида алюминия / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, И. В. Додонова [и др.]. – Текст : непосредственный // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 7. – С. 2–9.

74. Павлов, С. Н. Совершенствование физико-механических свойств пористых СВС-материалов, используемых для фильтрации отработавших газов двигателей : специальность 05.02.01 «Материаловедение в машиностроении» : дис. ... канд. техн. наук / Павлов Сергей Николаевич ; Алтайский государственный технический университет. – Барнаул, 2007. – 116 с. – Текст : непосредственный.

75. Панкова, Н. В. Влияние упругих свойств силового агрегата на виброакустические характеристики колесной машины / Н. В. Панкова, М. Д. Перминов, М. А. Хаймин. – Текст : непосредственный // Проблемы динамики и прочности исполнительных механизмов и машин : материалы научной конференции «Проблемы динамики и прочности исполнительных механизмов и машин», Астрахань, 01–05 октября 2002 г. – Астрахань, 2002. – С. 258–261.

76. Патент № 2615674 Российская Федерация, МПК С22С 29/12 (2006.01), В22F 3/23 (2006.01), С22С 1/05 (2006.01), С04В 38/00 (2006.01). Шихта с палладием для получения пористого проницаемого каталитического материала : № 2015150613 : заявл. 25.11.2015 : опубл. 06.04.2017 / Канапинов М. С., Горлова Н. Н., Медведев Г. В., Тубалов Н. П. ; заявитель АлтГТУ. – 8 с. – Текст : непосредственный.

77. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В. [и др.]. – Москва : МИССИС, 2011. – 377 с. – ISBN 978-5-87623-463-6. – Текст : непосредственный.

78. Получение пористых проницаемых металлокерамических СВС-материалов с использованием руд полиметаллов взамен редкоземельных элементов / А. Е. Бакланов, М. С. Канапинов, С. А. Малашина [и др.]. – Текст : непосредственный // Ползуновский вестник. – 2016. – № 2. – С. 205–212.

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

80. Пористые проницаемые металлокерамических СВС–материалов с использованием руды монацита / О. В. Яковлева, А. А. Ситников, Н. П. Тубалов [и др.]. – Текст : непосредственный // Ползуновский вестник. – 2017. – № 7. – С. 119–128.

81. Прибытков, Г. А. Синтез в режиме горения интерметаллидов системы железо-титан / Г. А. Прибытков, А. А. Семенова, В. И. Итин. – Текст : непосредственный // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, № 5. – С.21–23.

82. Применение СВС–технологий для создания пористых каталитических нейтрализаторов / В. В. Евстигнеев, О. А. Лебедева, Н. П. Тубалов, В. И. Яковлев. – Текст : непосредственный // Совершенствование быстроходных ДВС : материалы междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 100-летию создания первого рос. дизеля / отв. ред. Л. В. Нечаев. – Барнаул, 1999. – С. 100–101.

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

84. Разрушение и усталость / [Ф.Ф. Ленг, Дж. Гурланд, К. Чамис и др.] ; ред. Л. Браутман ; пер. под ред. Г. П. Черепанова. – Москва : Машиностроение, 1978. – 484 с. : ил. – (Композиционные материалы : в 8 томах / ред. Л. Браутман, Р. Крок ; т. 5). – Текст : непосредственный.

85. Разработка и создание пористых фильтрующих металлокерамических СВС–материалов с использованием руд полиметаллов / А. Е. Бакланов, М. С. Канапинов, С. А. Малашина [и др.]. – Текст : непосредственный // I Всероссийская научно-практическая конференция: материалы всерос. науч.-практ. конф. «Современные аспекты развития науки, образования и модернизации промышленности», Таганрог, 20 мая 2016 г. – Ростов-на-Дону : ДГТУ. – С.129–133. – ISBN 978-

5-7890-1138-6.

86. Разработка промышленных СВС – фильтров на основе отходов машиностроения для очистки жидких и газовых сред / О. А. Лебедева, Н. П. Тубалов, В. В. Евстигнеев [и др.]. – Текст : непосредственный // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: материалы и технологии : сб. науч. тр. / под ред. В. В. Евстигнеева, В. М. Белова. – Новосибирск : Наука, 2001. – С. 44–47. – ISBN 5-02-031925-2.

87. Романов, А. А. Комплексное моделирование колебательных процессов при движении специализированных транспортных средств / А. А. Романов. – Текст : непосредственный // Информационные технологии моделирования и управления. – 2006. – № 5. – С. 593–601.

88. Савицкий, А. П. Жидкофазные спекания систем с взаимодействующими компонентами / А. П. Савицкий. – Новосибирск : Наука, Сибирское отделение, 1991. – 180 с. – ISBN 5-02-029707-0. – Текст : непосредственный.

89. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез силицидов и соединений никеля с титаном / В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко, А. Д. Братчиков [и др.]. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Физика. – 1975. – № 3. – С. 133–135.

90. Связь параметров горения с диаграммой состояния в системах Ti-Co, Ti-Ni / В. И. Итин, А. Д. Братчиков, А. Г. Мержанов [и др.]. – Текст : непосредственный // Физика горения и взрыва. – 1982. – № 5. – С. 46–50.

91. Сажевые фильтры для дизелей / В. А. Стрельников, В. И. Цыпцын, С. В. Истомина [и др.]. – Текст : непосредственный // Технологическое формирование качества деталей при восстановлении и упрочнении : межвузовский научный сборник / отв. ред. В. А. Бабенко ; Сарат. гос. техн. ун-т. – Саратов, 1997. – С. 110–114. – ISBN 5-7433-0274-X.

92. Создание вибростойких металлокерамических пористых проницаемых СВС-материалов на основе окалина легированной стали / А. Е. Бакланов, М. С. Канапинов, С. А. Малашина [и др.]. – Текст : непосредственный // I Всероссийская научно-практическая конференция : материалы всерос. науч.-практ. конф.

«Современные аспекты развития науки, образования и модернизации промышленности», Таганрог, 20 мая 2016 г. – Ростов-на-Дону : ДГТУ. – С.133–135. – ISBN 978-5-7890-1138-6.

93. Солнцев, Ю. П. Материаловедение : учебник / Ю. П. Солнцев, Е. И. Прохин, Ф. Войткун ; ред. Ю. П. Солнцев. – Москва : МИСИС, 1999. – 600 с. – ISBN 5-87623-057-X. – Текст : непосредственный.

94. Структурные особенности пористых материалов, сформированных волной самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А. С. Мазной, А. И. Кирдяшкин, В. Д. Китлер [и др.]. – Текст : непосредственный // Перспективные материалы. – 2013. – № 3. – С. 5–13.

95. Томилина, Е. М. Прочная пористая керамика на основе карбида кремния с пониженной температурой спекания / Е. М. Томилина. – Текст : непосредственный // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 4. – С. 12–14.

96. Тубалов, Н. П. Формирование структуры и эксплуатационных свойств пористых СВС–материалов на основе бинарных и многокомпонентных соединений : специальность 05.02.01 «Материаловедение в машиностроении» : дис. ... д-ра техн. наук / Тубалов Николай Павлович ; Алтайский государственный технический университет. – Барнаул, 2005. – 276 с. – Текст : непосредственный.

97. Тубалов, Н. П. Структура и эксплуатационные свойства пористых металлокерамических материалов на основе окислы легированных сталей / Н. П. Тубалов, О. А. Лебедева. – Текст : непосредственный // Известия Томского политехнического университета – 2007. – Т. 311, № 2. – С. 142–146.

98. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская.– Москва : БИНОМ, 2000. – 176 с. – ISBN 5-7989-0126-2. – Текст : непосредственный.

99. Хайкин, Б. И. К теории теплового распространения фронта химической реакции / Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. – Текст : непосредственный // Физика горения и взрыва. – 1966. – Т. 2, № 3. – С. 36–43.

100. Цуи, Х. Ж. Сценарии структуро-образования в волне горения Ni-Al с

упрочняющими добавками / Х. Ж. Цуи, А. А. Григорьевская, П. Ю. Гуляев. – Текст : непосредственный // Вестник Югорского государственного университета. – 2020. – Вып. 2 (57). – С.41–49.

101. Advances in the development of filters soot deposition systems for the continuous removal of diesel particulate matter / A. Messer D. Rothe, U. Pöschl, R. Niessner. – Text : direct // Topics in Catalysis. – 2004. – Vol. 30/31. – P. 247–250.

102. Bartsch, C. Filter sorgt für neuen Schub bei Diesel / C. Bartsch. – Text : direct // VDI Nachrichten. – 2006. – № 32. – S. 8.

103. Bartsch, Christian. Der Metallkatalysators Variable System / Christian Bartsch. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2004. – Vol. 65, № 10. – S. 798–803.

104. Bell, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis / A. T. Bell. – Text : direct // Science. – 2003. – Vol. 299. – P. 1688–1691.

105. BMW-Sechszylinder – Dieselmotor mit Euro-4-Technik / Wolfgang Mattes, Karl Mayr, Werner Neuhauser, Fritz Stienparzer. – Text : direct // Motortech. Z. – 2004. – Vol. 65, № 7/8. – S. 540–550.

106. Brennverfahren zur Erfüllung künftiger Abgasstandards / J. Kahrstedt, K. Behnk, A. Sommer, T. Wormbs. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2003. – Vol. 64, № 10. – S. 832–839.

107. Büchlung, J. Der neue D-CAT-Motor von Toyota / J. Büchlung. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2003. – № 3. – S. 1002–1003.

108. Charakterisierung der Partikelemission von modernen Verbrennungsmotoren / S. Aufdenblatten, K. Schänzlin, A. Bertola [et al.]. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2002. – Vol. 63, № 11 – S. 962–974.

109. Complex nonlinear mathematical model for a kind of shock absorbers / Tan Runhua, Chen Ying, Liu Baoshan, Lu Yongxiang. – Text : direct // Chinese Journal of Mechanical Engineering. – 1999. – Vol. 12, № 1 – P. 32–39.

110. Diesel – Partikelfilter besteht Feuer taufe. – Text : direct // KFZ-Betrieb. – 2003. – Vol. 93, № 50. – S. 37.

111. Diesel – Partikelfilter in Serie. – Text : direct // KFZ-Betrieb. – 2003. Vol.

93, № 46. – S. 54.

112. Ein Abgangsnachbehandlungssystem für EURO 4 / Eberhard Jacob, Reinhard Lammermann, Andreas Papenheimer, Dieter Rothe. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2005. – Vol. 66, № 6 – S. 448–451.

113. Ein kompaktes Feststoff-SCR-System / Michael Krüger, Patrick Nigius, Volker Scholz, Andreas Wiartalla. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2003. – Vol. 64, № 6. – S. 482–491.

114. Erhissionsauslegung des dieselmotorischen Fachzeugantriebs / Andreas Bittermann, Erwin Kranawetter, Johann Krenn [et al.]. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2004. – Vol. 65, № 6. – S. 466–474.

115. Elsener, M. Aufbau und Vermessung eines De NO_x – systems auf der Basis von Harnstoff-SCR / Elsener M., Geering H., Jaussi F. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2003. – № 11. – S. 966–971.

116. Gaiser, G. Drallelemente zur gleichmassigen Beladung und Regeneration von Partikelfiltern / Gerd Gaiser, Jörg J. Oesterle. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2005. – Vol. 66, № 5. – S. 362–369.

117. Gaiser, G. Aktive Abgastechnik mit dem Fuel Processor / G. Gaiser, B. Damson, J. Rudelt. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2006. – Vol. 67, № 7/8 – S. 530–536.

118. Gan, Y. Effect of grain size on the fracture toughness of nanocrystalline FeMoSiB / Y. Gan, B. Zhou. – Text : direct // Scripta Materialia. – 2001. – Vol. 45, Is. 6. – P. 625–630.

119. Ghaffarpour, M. Emission reduction in diesel using new fuel injection system / Ghaffarpour Mohammad, Azarfam Mahdi, Noorpoor Alireza. – DOI <https://doi.org/10.1299/jsmeb.49.1298>. – Text : electronic // International Journal Series B-Fluids And Thermal Engineering. – 2006. – Vol. 49, № 4. – P. 1298–1306. – URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsmeb/49/4/49_4_1298/_article.

120. Gruning, Lutz. Emissionsminderung mit fortschrittlicher Ionenstromsensorik / Lutz Gruning. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2006. – Vol. 67, № 5 – S. 376–381.

121. Grunwald, J. Wirbermischer für SCR – Verfahren im Pkw / Jurgen Grunwald, Thomas Sattelmayer, Sebastian Steinbach. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2005. – Vol. 66, № 1 – S. 44–348.

122. Heibel, A. Losungen zur Einhaltung der Grenzwerte für Nutzfahrzeug – emissionen der nachten Dekade basierend auf EIIA 2007 und EUV /A. Heibel, U. Zink. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2007. – Vol. 68, № 7/8. – S. 570–574.

123. Hummel, K.-E. Sekundärluftllader zur Sekung der Kaltstartemissionen / K.-E. Hummel, H. Katsivelos, T. Kiener. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2004. – Vol. 65, № 7/8. – S. 558–563.

124. Innovative means for the catalytic regeneration of particulate traps for diesel exhaust cleaning / D. Fino, P. Fino, G. Saraco, V. Specchia. – Text : direct // Chemical Engineering Science. – 2003. – Vol. 58. – P. 951–958.

125. Kaiser, R. Auslegung von SCR – System zur Stickoxidreduktion bei dieselmotoren / Rolf Kaiser, Klaus Rusch. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2007 – Vol. 68, № 12. – S. 1062–1070.

126. Kandylas, I. P. Simulation of continuously regenerating diesel particulate filters in transient driving cycles / I. P. Kandylas, G. C Koltsakis. – Text : direct // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D, Journal of Automobile Engineering. – 2002. – Vol. 216, № 7. – P. 591–606.

127. Kitamir, T. Mechanism of smokeless diesel combustion with oxygenated fueles based on the dependence of the equivalence ratio und temperature on soot particle formation / T. Kitamir. – Text : direct // International Journal of Engine Research. – 2002. – Vol. 3, № 4. – P. 223–248.

128. Knab, C. Abgaskonzept für eine EURO-IV-Pkw-DI-Dieselmotor / C. Knab, K. Wiedman, H. Franke [et al.]. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2003. – Vol. 64, № 12 – S. 1090–1096.

129. Lin, C.-N. Combustion synthesis of aluminium nitride powder using additives / Chun-Nan Lin, Shyan-Lung Chung. – Text : direct // Journal of Materials Research. – 2001. – Vol. 16. – P. 2200–2208.

130. Neue Technologien zur Erfüllung der Abgangsnorm Euro 5 / Bertrand Gatellier, Bertrand Gessier, Jerome Genoist, Alain Ranini. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2005. – Vol. 66, № 6. – S. 434–443.

131. Nihon kikau gakkai ronbunshu / B. Naoki, K. Shinjn, R. Kenji, I. Tokaaki. – Text : direct // Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineering. – 2006. – Vol. 72, № 713. – P. 122–119.

132. Patent № 6635227 US, IPK F01N-003/28. Catalytic converters : № 11-073466 : application date 17.03.2000 : publication date 21.10.2003 / Shibata Katsuhiko, Nishizawa Kimiyoshi, Ouchi Ken ; Applicant/Assignee Nissan Motor Co. – Text : direct.

133. Patent WO2006082940 JP, B01D-039/20, B01D-046/00, B01D-053/86. Ceramic honeycomb structure : № PCT/JP2006/301903 : application date 2006-01-30 : publication date 2006-08-10 /Fujita Yuki ; Applicant/Assignee Ibiden Co. – Text : direct.

134. Persoons, T. Experimental validation of the addition principle for pulsating flow in close-coupled catalyst manifolds / T. Persoons, A. Hoefnagels, E. Van den Bulck. – Text : direct // Journal of Fluids Engineering. – 2006. – Vol. 128, № 4. – P. 656–670.

135. Pontikakis, G. N. Three-way catalytic converter modeling as modern engineering design tool / G. N. Pontikakis G. S. Konstantants, A. M. Stamatelos. – Text : direct // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. – 2004. – Vol. 126, № 4. – P. 906–923.

136. Reduktionspotenzial für Ruß und Kohlenmonoxid bei modern Pkw – DI – Dieselmotoren / Stefan Pischinger, Michael Becker, Hans Rolls, Gerd Grunefeld [et al.]. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2004. – Vol. 65, № 11. – S. 916–923.

137. Riom, E. Verminderung des NO_x-Ausstosses von Dieselmotoren-mit dem «Humid Air Motor» – Prinzip / Emmanuel Riom, Lars-Ola Larsson, Ulf Pagstrom. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2002. – Vol. 63, № 5. – S. 370–377.

138. Ruß, G. Katalysatorvergiftung von Ottomotoren durch Motorenöl / G. Ruß,

R. Flierl, D. Kairies. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2005. – Vol. 66, № 6. – S. 496–504.

139. Simulationsmodell von Dreiwege-Katalysatoren mit perforierten Folien / L. Pace, M. Presti, R. Keiser, F. Stadler. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2007. – Vol. 68, № 5. – S. 374–382.

140. Schäfer-Sindlenger, A. Filtermaterialien für die additivgestützte und katalytische /A. Schäfer-Sindlenger, K. D. Vont. – Text : direct // MTZ Motortechnische Zeitschrift. – 2003. – Vol. 64, № 3. – S. 200–207.

Приложение Б

Акт внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс



УТВЕРЖДАЮ:
 Проректор научной и
 международной деятельности
 д.т.н., доцент
 Е.А. Зрюмов
 «05» сентября 2019 г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы
 аспиранта Канапинова М.С. в учебном процессе

В процессе подготовки диссертационной работы аспирантом Канапиновым Медетом Сериковичем выполнен комплекс исследований технологии получения пористых проницаемых металлокерамических материалов с заданными техническими и эксплуатационными свойствами методом СВС. Экспериментально установлено влияние состава шихты на физико-механические и функциональные свойства ППММ, полученных СВС-методом. Предложен и апробирован подход изготовления вибростойких металлокерамических фильтров.

Результаты работы опубликованы в журналах, входящих в перечень изданий рекомендованных ВАК РФ, материалах Международных конференций, имеется патент на изобретение.

Результаты исследования, полученные Канапиновым Медетом Сериковичем, используются в учебном процессе на факультете специальных технологий ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» при реализации образовательных программ в области материаловедения, порошковой металлургии и композиционных материалов (курсы «Композиционные материалы на основе металлов и методы их получения», «Композиционные материалы специального назначения», «Перспективные материалы в машиностроении», «Методы оптимизации композитных материалов и изделий»).

Начальник инновационного
 управления, к.т.н., доцент

В.А.Федоров

Декан факультета специальных
 технологий, к.т.н., доцент

С.В.Ананьин