

Одержання пористих металокерамічних матеріалів із використанням відходів машинобудування в режимі самопоширюваного високотемпературного синтезу

Ю. С. Повстяна¹⁾, І. В. Савюк²⁾, Л. М. Самчук³⁾, Н. Т. Зубовецька⁴⁾

^{1), 2), 3), 4)} Луцький НТУ, вул. Львівська, 75, м. Луцьк, Україна, 43018

Article info:

Paper received:

11 March 2016

The final version of the paper received:

26 April 2016

Paper accepted online:

05 May 2016

Correspondent Author's Address:

¹⁾ i.yuliapovstyana@ukr.net

²⁾ kent-igor@mail.ru

³⁾ samchuk04@yandex.ua

Кількість і темпи утворення машинобудівних відходів, а також їх фізико-механічні властивості та здатність до відновлення зумовлюють пошук сфер їх застосування. Використання відходів як вихідних матеріалів для виготовлення виробів дозволяє істотно знизити їх вартість, позитивно впливає на довкілля та вирішує питання утилізації цих відходів. Відходи як сировина ідеально підходять для виготовлення пористих проникних матеріалів (фільтрів), а методи порошкової металургії дозволяють одержувати вироби з керованими фізико-механічними та фільтраційними властивостями. Такі матеріали зарекомендували себе як якісні фільтри для регенерації технічних рідин, мастил, мастильно-охолоджувальних рідин, стічних вод та ін. Однак існуючі на сьогодні технології одержання таких матеріалів є застарілими та енергозатратними. Тому вдосконалення існуючих технологій одержання пористих проникних матеріалів є актуальним завданням. У статті проаналізовано методи й технології виготовлення пористих проникних матеріалів та запропоновано вдосконалену технологію їх виготовлення, що базується на використанні як основних компонентів окалина сталі та природного мінералу – сапоніту. Технологія передбачає пресування виробів при низьких тисках, а спікання – за рахунок проходження самопоширюваного високотемпературного синтезу. Запропонована технологія характеризується низькою собівартістю та гарними фізико-механічними властивостями одержаних виробів, що дає підстави використовувати їх для фільтрації та регенерації технічних рідин.

Ключові слова: металокераміка, сапоніт, окалина, самопоширюваний високотемпературний синтез, фільтри

ВСТУП

Пористі керамічні матеріали, одержані, як правило, методом самопоширюваного високотемпературного синтезу, мають високу пористість, що позитивно впливає на фільтраційні властивості та низьку механічну міцність через їх крихкість. Саме низька механічна міцність є одним із найбільших недоліків відомих пористих проникних матеріалів. Найбільш цікавим матеріалом є пориста металокераміка завдяки унікальному поєднанню в ній фізико-механічних властивостей металу й кераміки. Металокераміка має широкий діапазон пористості, проникності, високу міцність, високу теплопровідність, термо- і корозійну стійкість. Пористі металокерамічні матеріали, як правило, одержують методами порошкової металургії. Металокерамічні матеріали мають ряд переваг, які дозволяють розширити сферу їх застосування. До переваг металокерамічних матеріалів необхідно віднести перш за все широкий діапазон пористості і проникності, досить високу міцність, нечутливість до ударних навантажень. Металокерамічні пористі матеріали одержують пресуванням та спіканням металевих порошків і неорганічних сполук. Для виготовлення пористих метало-

керамічних матеріалів фільтрувального призначення застосовуються сферичні та несферичні порошки металів і сплавів, металеві волокна, глина та різного роду пороутворювачі, що забезпечують необхідну пористість та її рівномірний розподіл. Перспективним методом одержання таких матеріалів є порошкова металургія, СВС-процеси, металотермія. Усі ці методи не забезпечують одержання матеріалів з високими параметрами пористості.

Метою роботи є вдосконалення технології одержання пористих проникних матеріалів з керованими фізико-механічними та фільтрувальними властивостями за рахунок використання в якості вихідних матеріалів відходів машинобудування та застосування енергоощадних методів одержання виробів.

АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

У роботі [1] розроблений оптимальний склад шихти для одержання металокерамічного матеріалу. Як вихідні матеріали для реакційної суміші були використані такі матеріали: окалина легованої сталі 18X2H4MA, яка містить як легуючі елементи 18 % хрому, 2 % нікелю та 4 % молібдену. Авторами [2] на основі аналізу можливих шляхів утилізації відходів

запропонована комплексна енергозбережна технологія перероблення металевих порошків і оксидів у пористі фільтри для очищення різних розчинів від завислих частинок дисперсією від 30 до 500 мкм. Авторами [3] запропонований спосіб виготовлення пористого проникного фільтра з відходів виробництва у режимі твердого горіння для очищення рідких середовищ від механічних домішок. Спосіб включає у себе змішування порошків металовмісних компонентів, завантаження в металеву форму і плавлення в режимі твердого горіння. Цей спосіб відрізняється тим, що перед плавленням виробляють віброущільнення компонентів 50–55 мас.% відходів машинобудівного та хімічного виробництв, а при змішуванні вводять порошки залізної окалини, яка є відходом термічної обробки сталі 18Х2Н4М у кількості 49–53 мас.%, оксиду хрому (IV), що є відходом хімічного виробництва, у кількості 4–6 мас.%, металевого хрому в кількості 4–6 мас.%, корунду в кількості 23–29 мас.% і алюмінію.

У АлтГТУ під керівництвом В. В. Євстигнеєва, А. Л. Новосолова, О. А. Лебедевої та інших почали проводитися розробки та впровадження цієї технології [4]. Новизна СВС-технології одержання матеріалів для фільтрації відпрацьованих газів виявила недостатню вивченість деяких фізико-механічних і експлуатаційних властивостей пористих СВС-матеріалів при конструюванні й розрахунку каталітичних нейтралізаторів двигунів.

ВИКЛАДЕННЯ МАТЕРІАЛУ

Пресування та спікання порошків – це завершальні етапи виготовлення порошкових матеріалів. Саме ці фактори є вирішальними для характеристик виробів порошкової металургії. Зміна параметрів, способів реалізації та методів формування дозволяє одержати виріб із керованими фізичними та механічними характеристиками. На сьогоднішній день існує безліч методів пресування порошків. Одним з найпростіших є метод однобічного радіального пресування. Щодо технології спікання, на особливу увагу заслуговує метод СВС-синтезу. Цікавість обумовлена перш за все можливістю одержання матеріалів у складних композиціях, що не дозволяють одержувати цільові продукти іншими технологічними процесами, оперативністю проведення експериментів щодо створення матеріалів, забезпечення модифікування структури і фазового складу продукту, а отже, і комплексу структурних і структурно залежних властивостей. Неабияку роль при виборі такого методу спікання відіграє малий час спікання та за рахунок проходження металотермічної реакції малих затрат на його проходження. Вдосконалена технологія одержання пористих керамічних матеріалів із використанням відходів машинобудування та природних мінералів наведена на рис. 1.

Велике значення для одержання якісних виробів має підбір шихтових матеріалів. У роботі основу композиційних складових шихти для одержання пористих матеріалів складають промислові відходи машинобудівного виробництва, що являють собою оксиди металів і металічні порошки. Як вихідні матеріали були взяті такі матеріали: окалина сталі 18Х2Н4МА, порошок оксиду алюмінію ТУ (48-5-22-87), природний мінерал – сапоніт Таш-

ківського родовища та 6 видів пороутворювачів. Шихтовий склад компонентів визначався експериментально, але з урахуванням можливих фазових перетворень в оксидах металів, наявних у шихті. Співвідношення компонентів шихти зведено в таблицю 1.

Таблиця 1 – Співвідношення компонентів шихти

№ зразка	Сапоніт	Al ₂ O ₃	Окалина Fe ₃ O ₄	Пороутворювач
Масова частка, %				
1	25	30	35	10
2	25	35	30	10
3	30	30	30	10
4	35	25	30	10
5	30	35	25	10
6	40	20	30	10
7	20	40	20	10
8	20	20	40	10
9	40	30	15	15
10	35	15	40	10

За критерій відбору взято швидкість поширення хвилі горіння, оскільки цей параметр найбільш виражено показує ступінь взаємодії між компонентами шихти у СВС-процесі.

Швидкість поширення хвилі горіння визначали на зразках діаметром 30 мм шляхом кадрової зйомки процесу спікання для кожного із зразків. На рисунку 2 наведено залежності швидкості поширення хвилі горіння від вмісту основних компонентів шихти.

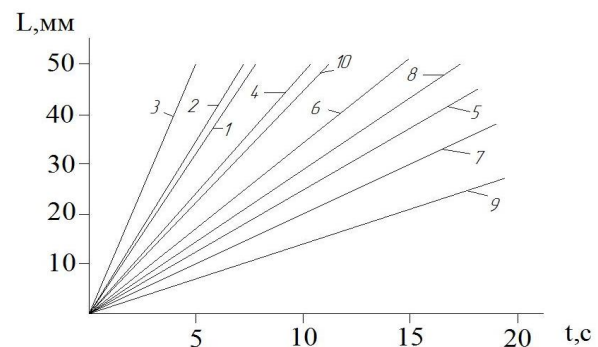


Рисунок 2 – Залежність швидкості поширення хвилі горіння від вмісту компонентів у шихті (масова частка компонентів наведена у табл. 2).

Вибрано оптимальний склад шихти: сапоніт 30 %; Al₂O₃ 30 %; окалина 30 %; пороутворювач 10 %. При огляді літературних джерел було проаналізовано, що для одержання пористої кераміки використовуються такі пороутворювачі: карбамід (CH₄N₂O), поліетиленгліколь (C₂nH₄n+2O_{n+1}), карбонат кальцію (CaCO₃), гідрокарбонат натрію (NaHCO₃), карболід (CO(NH₂)₂) та хлорид натрію (NaCl) [5, 6]. Усі пороутворювачі різні за хімічним складом та властивостями, тому було проведено дослідження, як кожен із даних пороутворювачів буде взаємодіяти з даною системою. Формування зразків здійснювалося

в різному співвідношенні компонентів. Масова частка компонентів для зразків наведена у табл. 2

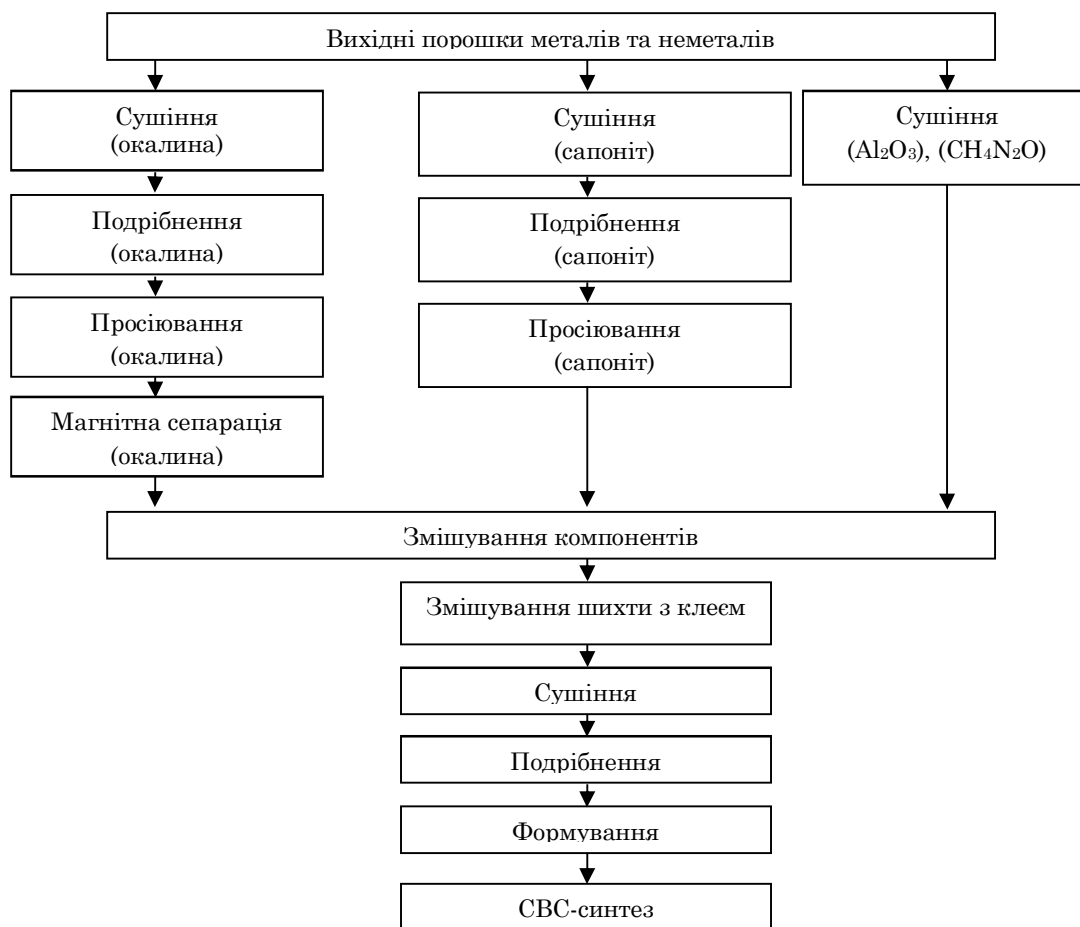


Рисунок 1 – Технологічна схема одержання пористих керамічних матеріалів

Таблиця 2 – Масова частка компонентів шихти

№	Al ₂ O ₃	Окалина	Сапоніт	CaO ₃ Карбонат кальцію	CH ₄ N ₂ O Карбамід	C ₂ nH ₄ n+2O _n +1 Поліетилен-гліколь	NaHC ₃ Гідрокарбонат натрію	CO(NH ₂) ₂ Карболід	NaCl Хлорид натрію
	Масова частка, %								
1	30	30	30	10	–	–	–	–	–
2	30	30	30	–	10	–	–	–	–
3	30	30	30	–	–	10	–	–	–
4	30	30	30	–	–	–	10	–	–
5	30	30	30	–	–	–	–	10	–
6	30	30	30	–	–	–	–	–	10

Змішування порошоків вихідних компонентів проводилось у кульовому млині з набором сталених кульок Ø 20 мм. Змішування проводили упродовж 2 годин до утворення однорідної маси. При пресуванні таких сумішей було виявлено нерівномірну структуру та крихкість зразків (рис. 2а). Для одержання міцних зразків при низьких тисках пресування було прийнято рішення використати як зв'язувальне клей КМЦ-Н ТУ 6-15-1077-92 в кількості 10 % від загальної маси шихти. Зразок без клею (а) та із додаванням клею (б) спресований при однаковому співвідношенні компонентів та тиску пресування 25 МПа наведений на рис. 3.

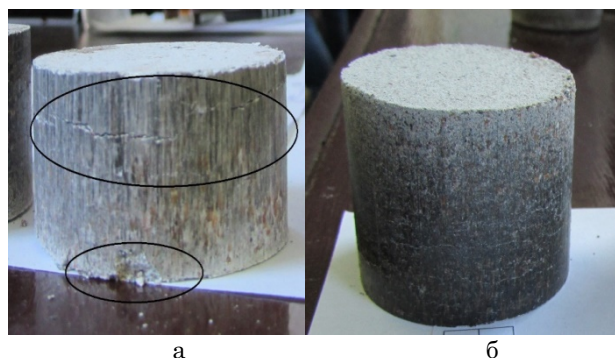


Рисунок 3 – Сформовані зразки без додавання (а) та з додаванням клею (б)

Готову суміш сушили 1 годину при температурі 50 °С, після чого проводили повторне подрібнення шихти з метою роздрібнення склеєних частин порошку. При такій схемі підготовки шихта має високий ступінь спресованості при низьких тисках пресування.

Пресування суміші здійснювалося на гідравлічному пресі моделі ПСУ-125. Для формування зразків була використана прес-форма для одностороннього пресування, виготовлена з нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т. Пресування здійснювалося в діапазоні тисків 10–25 МПа. Зразки мали циліндричну форму Ø 30 та висоту 40 мм.

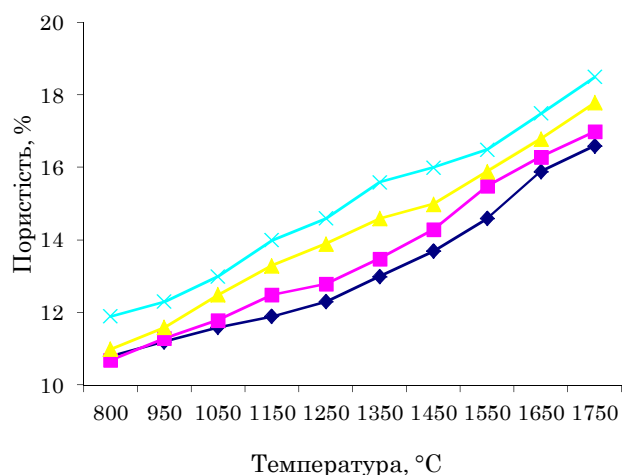
Спінання зразків проводилось у реакторі для проведення самопоширюваного високотемпературного синтезу, розробленого науковцями Луцького НТУ [7, 8]. Для максимального контролю за ходом СВС-процесу в реакторі встановлено 2 термометри, зверху та знизу дослідного зразка. Таке розміщення термометра дозволяє контролювати швидкість поширення хвилі горіння та рівномірність спікання на всіх етапах. Спечені зразки наведені на рис. 4.



Рисунок 4 – Дослідні зразки, спечені в режимі СВС

Спечені зразки незалежно від виду пороутворювача мають високу твердість, тріщиностійкість та міцність. Використовуючи розроблену технологію виготовлення металокерамічних виробів, можна добитися різних фізико-механічних характеристик.

Оскільки цей матеріал планується використовувати для регенерації технічної рідини, то основним його параметром є пористість. Площинну пористість визначали за мікрофотографіями шліфів за допомогою програми Smart-eye. Встановлено, що середня пористість для всіх зразків дорівнює 15–20 % (рис. 5).



◆ 10МПа ■ 15МПа ▲ 20МПа × 25МПа

Рисунок 5 – Залежність відносної пористості від температури спікання

Зразки для металографічних досліджень виготовлялися за стандартною методикою. Растрова електронна мікроскопія проводилася за допомогою ESEM Philips XL30-FEG. З метою одержання чіткого зображення меж зерен шліфи протравлювали 4 % H_2SO_4 . На рис. 6 наведені фотознімки структур одержаного матеріалу з різними пороутворювачами.

Аналіз електронних мікрофотографій при спостереженні показав світлі вclusions у структурі, це оксиди заліза. Розподіл ділянок відновленого заліза дозволяє припустити, що відбувається при подальшому рості металевих фрагментів, одночасно із ростом ділянок відновленого заліза відбувається фазорозділення – переміщення заліза в напрямку оксиду алюмінію [9–11]. Основною фазою продукції є також оксид алюмінію з рівноважними параметрами ґратки. У структурі кінцевого продукту алюміній наявний у вигляді полів розміром від 10 до 300 мкм, структура яких схожа зі структурою ділянок відновлення заліза в продуктах реакцій відновлення оксиду заліза (IV).

З одержаних структур можна зробити висновок, що при додаванні пороутворювачів, різних за хімічним складом та властивостями, можливо одержати пористий матеріал. Під час аналізу розміру та форми пор найбільш прийнятною для пористого тіла буде структура із додаванням пороутворювачів – карбаміду та гідрокарбонату натрію.

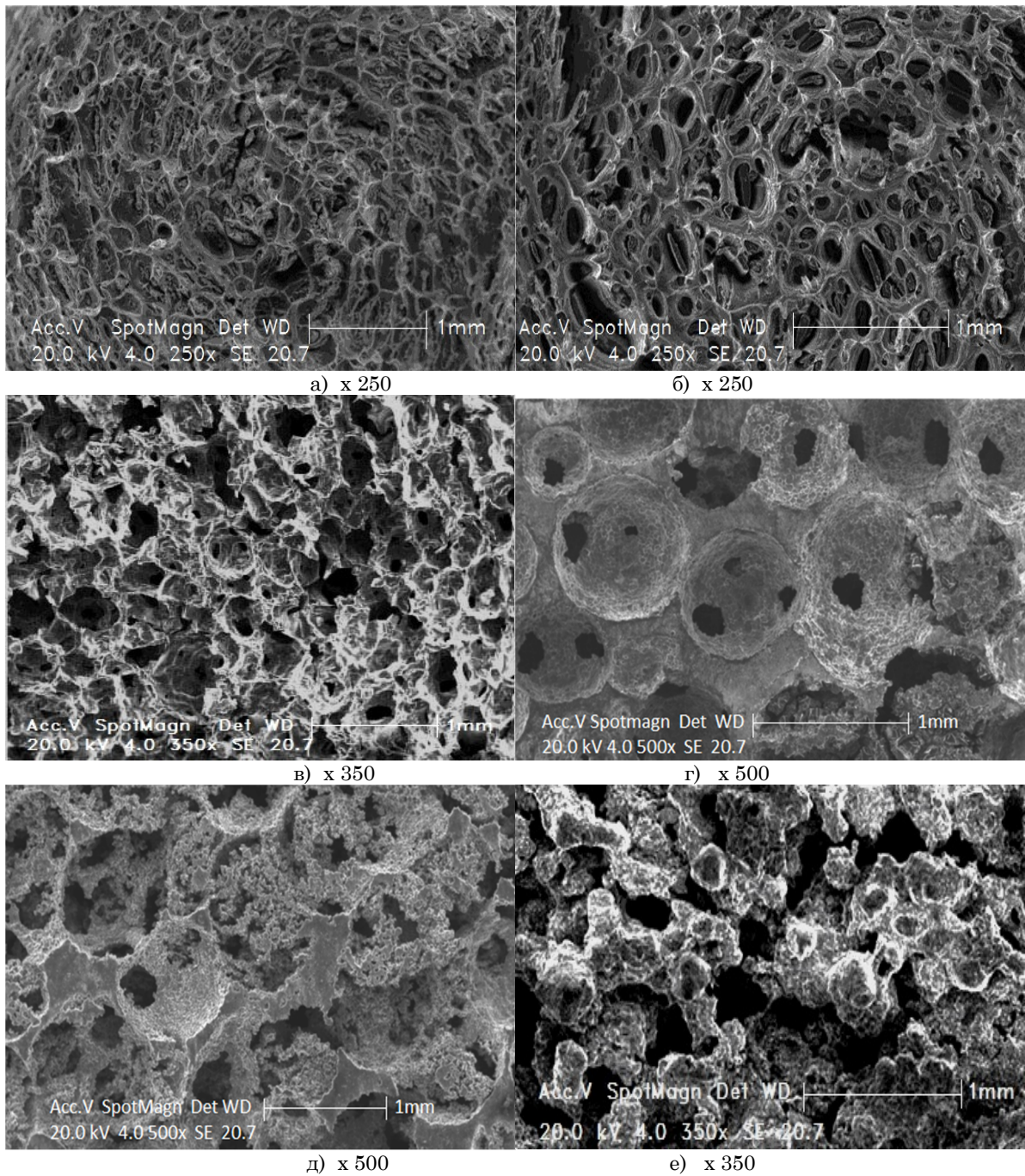


Рисунок 6 – Мікроструктура пористого проникного матеріалу із додаванням різних пороутворювачів (а – карболід; б – хлорид натрію; в – карбамід; г – поліетиленгліколь; д – карбонат кальцію; е – гідрокарбонат натрію)

ВИСНОВОК

Удосконалена технологія виготовлення пористих проникних матеріалів дозволяє одержувати вироби з керованими фізико-механічними та фільтраційними властивостями, основу яких складають відходи машинобудівного виробництва та природні мінерали. Експериментальні дослідження показали ефективність запропонованої технології щодо відомих. Низький тиск пресування та спікання за рахунок СВС-процесу дозволяє скоротити час та затрати на виготовлення. Одержані зразки мають достатню міцність, пористість та фільтраційні властивості.

Production of porous sintered materials using wastes of manufacturing engineering in self – propagating high-temperature synthesis

Y. S. Povstyana¹⁾, I. V. Saviuk²⁾, L. M. Samchuk³⁾, N. T. Zubovetska⁴⁾

1), 2), 3), 4) Lutsk National Technical University, 75, Lvovskaya Street, Luck, Ukraine, 43018

The increasing amount of wastes produced by the manufacturing engineering, as well as their physical and mechanical properties and restorability provide a search for sphere of their application. The actual problem of modern science is the utilization of wastes and using them in further production that will minimize their harmful impact on the environment and reduce the cost of expensive raw materials. Wastes are ideally suitable for the manufacture of porous permeable materials (filters). Powder metallurgy allows obtaining products with controlled filtration, physical and mechanical properties. Such materials are good filters for regeneration of technical liquids, oils, cooling fluids, sewage etc. The article analyzes the methods and technologies for the manufacture of porous ceramic materials and a new technology for their manufacture, which is based on use of mill scale and natural mineral – saponite as the main components. Compression technology provides products at low pressures and sintering by passing high-temperature synthesis. The proposed technology is characterized by low cost and good physical and mechanical properties of the product that gives a reason to use them for filtering and regeneration of technical liquids.

Keywords: porous sintered materials, saponite, scale, the SHS, filters

Получение пористых металлокерамических материалов с использованием отходов машиностроения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Ю. С. Повстяна¹⁾, И. В. Савюк²⁾, Л. М. Самчук³⁾, Н. Т. Зубовецкая⁴⁾

1), 2), 3), 4) Луцкий национальный технический университет, ул. Львовская, 75, г. Луцк, Украина, 43018

Количество и темпы образования машиностроительных отходов, а также их физико-механические свойства и способность к восстановлению обуславливают поиск сфер их применения. Использование отходов в качестве исходных материалов для изготовления изделий позволяет существенно снизить их стоимость, что положительно влияет на окружающую среду и решает вопрос утилизации этих отходов. Отходы как сырье, идеально подходят для изготовления пористых проницаемых материалов (фильтров), а методы порошковой металлургии позволяют получать изделия с управляемыми физико-механическими и фильтрационными свойствами. Такие материалы зарекомендовали себя как хорошие фильтры для регенерации технических жидкостей, масел, смазочно-охлаждающих жидкостей, сточных вод и т. п. Однако существующие в настоящее время технологии получения таких материалов являются устаревшими и энергозатратными. Поэтому совершенствование существующих технологий получения пористых проницаемых материалов является актуальной задачей. В статье проанализированы методы и технологии изготовления пористых проницаемых материалов и предложена усовершенствованная технология их изготовления, основанная на использовании в качестве основных компонентов окалина стали и природного минерала – сапонита. Технология предусматривает пресование изделий при низких давлениях, а спекание за счет прохождения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Предложенная технология характеризуется низкой себестоимостью и хорошими физико-механическими свойствами полученных изделий, что дает основания использовать их для фильтрации и регенерации технических жидкостей.

Ключевые слова: металлокерамика, сапонит, окалина, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, фильтры.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Евстигнеев В. В. Получение пористых керамических материалов с использованием отходов машиностроения на основе термохимического синтеза/ В. В. Евстигнеев, Н. П. Тубалов, О. А. Лебедева, В. И. Верещагин // Ползуновский вестник. – 2003. – № 1 – 2. – С. 158 – 161.
2. Евстигнеев В. В. Интегральная технологическая схема получения пористых материалов для изготовления изделий промышленного назначения/ В. В. Евстигнеев, Н. П. Тубалов, О. А. Лебедева // Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов: Труды Всерос. конф. – М., 2002. – С. 443 – 447.
3. Пат. 2376110 Ru B01D39/10. Способ изготовления пористого проницаемого фильтра из отходов производства в режиме твердого горения с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для очистки жидких сред от механических примесей. / О. А. Лебедева, В. Д. Гончаров, Г. М. Кашкаров, В. И. Клочинская. Заявл. 2008-05-12, Оpub. 20.12.2009
4. Получение пористых изделий методом термосинтеза из промышленных отходов для решения экологических проблем / В. В. Евстигнеев, О. А. Лебедева, Н. П. Тубалов, В. И. Яковлев // Проблемы и перспективы развития литейного производства. – Барнаул, 1999. – Вып. 1. – С. 190–191
5. Каньгина О. Н. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья/ Каньгина О. Н., Четверикова А. Г., Лазарев Д. А., Сальникова Е. В. // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2010. – № 6 (112). – С. 113–118.
6. Лукин Е. С. Пористая проницаемая керамика из оксида алюминия / Е. С. Лукин, А. Л. Кутейникова, Н. А. Попова // Стекло и керамика. – 2003. – № 3. – С. 17–18
7. Пат. 91287 UaB22F 3/23, C01G 1/00. Реактор для прове-

дення самопоширюючого високотемпературного синтезу (СВС-процесу). / Л. М. Самчук, Н. М. Гулієва, В. Д. Рудь, О. Ю. Повстяной, І. В. Савюк, Ю. В. Воробей, М. М. Заїкін. Заявл. 11.02.2014, Опубл. 25.06.2014

REFERENCES

1. Evstigneev, V. V., Tubalov, N. P., Lebedeva, O. A., Vereshchagin, V. I. (2003) Poluchenie poristyyh keramicheskikh materialov s ispolzovaniem othodov mashinostroeniya na osnove termohimicheskogo sinteza [Obtaining porous ceramic materials using waste engineering-based thermochemical synthesis]. Barnaul: Polzunovskiy vestnik [in Russian].
2. Evstigneev, V. V., Tubalov, N. P., Lebedeva, O. A., (2003) Integralnaya tehnologicheskaya shema polucheniya poristyyh materialov dlya izgotovleniya izdeliy promyshlennogo naznacheniya [Getting porous Ceramic Using material from waste mashinostroeniya based termohimicheskogo synthesis] Moskva [in Russian].
3. Patent 2376110 Ru B01D39/10A Sposob izgotovleniya poristogo pronitsaemogo filtra iz othodov proizvodstva v rezhime tverdogo goreniya s primeneniem samorasprostranyayuschegosya vyisokotemperaturnogo sinteza dlya ochkistki zhidkih sred ot mehanicheskikh primesey [method of manufacturing a porous permeable filter out waste products in the mode of combustion using a solid SHS for the purification of liquid media from mechanical impurities] / Lebedeva O. A., Goncharov V. D., Kashkarov G. M., Klochinskaya V. I. Statement 2008-05-12, Published 20.12.2009.
4. Evstigneev, V. V., Lebedeva, O. A., Tubalov, N. P., Yakovlev, V. I. (1991) Poluchenie poristyyh izdeliy metodom termosinteza iz promyshlennykh othodov dlya resheniya ekologicheskikh problem [Obtaining porous products by thermosynthesis of industrial waste to address environmental issues] Barnaul [in Russian].
5. Kanygina, O. N., Chetverikov, A. G., Lazarev, D. A., Salnikova, E. V. (2010) Vyisokotemperaturnye fazovyie prevrascheniya v zhelezosoderzhaschih glinah Orenburzhya [The high-temperature phase transformations in iron-bearing clays Orenburg] Bulletin of the Orenburg State University [in Russian].
6. Lukin, E. S., Kuteynikova, A. L., Popova, N. A., Lukin, E. S. (2003) Poristaya pronitsaemaya keramika iz oksida alyuminiya [Porous permeable ceramic aluminum] Glass and keramika. [in Russian].
7. Patent 91287 UaB22F 3/23, C01G 1/00. Reactor for high-temperature synthesis (SHS process). / Samchuk L. M., Guliyeva N. M., Rud V. D., Povstyanoy O. Y., Savyuk I. V., Zaikin M. M. Statement 11.02.2014, Published 25.06.2014.
8. Preiss, A., Sua, B., Collins, S. et al. (2012) Tailored graded pore structure in zirconia toughened alumina ceramics using double-side cooling freeze casting (Vol. 32, №8) J. Eur. Ceramic. Soc.