

Луцький національний технічний університет,
кафедра комп'ютерного проектування верстатів
та технології машинобудування

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС ВИГОТОВЛЕННЯ ПОРИСТИХ ПРОНИКНИХ МАТЕРІАЛІВ

© Гулієва Н.М., 2015

Запропоновано новий технологічний процес виготовлення пористих проникних матеріалів, який включає метод сухого радіально-ізостатичного пресування та самопоширювального високотемпературного синтезу. Для покращення технологічних параметрів модернізовано конструкцію реактора. Розроблені пористі проникні матеріали задовольняють вимоги державних стандартів у галузі водопостачання, а також, в харчовій та промисловій галузі. Випробувана ресурсозберігаюча технологія впроваджена на підприємствах КП „Луцькводоканал”, ПАТ „СКФ – Україна” м. Луцька, яка передбачає виготовлення композитів сапоніт – титан для очищення питної води централізованого та децентралізованого водопостачання.

The new technological process of manufacturing porous permeable material that includes a method of dry radial isostatic pressing and self-propagating high-temperature synthesis. To improve the technical parameters of modernized reactor design. Developed porous permeable materials meet the requirements of state standards in water supply, as well as in the food and industrial sector. Proven resource technology implemented in enterprises PE "Lutskvodokanal" PK "SKF – Ukraine" m. Lutsk, which provides manufacturing composites saponite – titanium potable water for centralized and decentralized water supply.

Постановка проблеми. Основу синтезу існуючих моделей макрокінетики є уявлення про розподіл температури з розігрівом в режимі самопоширюючого високотемпературного синтезу. При цьому ігнорується існування мікронеоднорідностей в шихті, пов'язаних з природною руйнацією розмірів частинок тугоплавкого компонента, що може призвести до неправильної думки про розвиток процесу синтезу. Отже, виникає завдання експериментального виявлення теплових мікронеоднорідностей і динаміки їх розвитку [1]. Найбільш ефективним методом у даному напрямку є швидкісна відеозйомка, яка вирішує поставлене завдання. Одним з ефективних способів отримання та обробки порошкових матеріалів з необхідними функціональними властивостями є самопоширювальний високотемпературний синтез (СВС), який застосовується в гетерогенних, екзотермічних реагуючих порошкових сумішах. Для СВС, в якому традиційно розглядаються 4 області: зона попереднього прогріву, зона спалаху, високотемпературна зона екзотермічної реакції, зона догорання. В зоні догорання в основному відбуваються дифузійні процеси, що супроводжуються процесами фазових і структурних перетворень. Розробка засобів реєстрації та контролю таких явищ важлива для розвитку СВС-технології на новому технологічному рівні, яка полягає в програмно керованому синтезі матеріалів при візуалізації фронту хвилі горіння.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Методами порошкової металургії отримують пористі проникні матеріали (ППМ), із застосуванням самопоширюючого високотемпературного синтезу. ППМ одержані даним методом, зазвичай, мають ряд переваг: високу механічну міцність, хімічну і термічну стійкість, пористість, проникність, рівномірність пор та інших властивостей. Аналіз літературних джерел свідчить, що застосування даного методу потребує більш глибокого

теоретичного та експериментального дослідження. Вагомий внесок, у розвиток даного напрямку, вклали такі закордонні вчені: А. Amosov, G. Bichurov, N. Bolshova, V. Erin, A. Makarenko, Y. Markov [2], П. А. Витязь, В. М. Капцевич, Р. А. Кусин [3] та ін; українські: В. І. Похмурський, В. В. Федоров [4], О. В. Заболотний, О. Ю. Повстаной, В. Д. Рудь [5], Л. М. Самчук [6] та ін.

Формулювання мети досліджень. Метою наукових та експериментальних досліджень є виготовлення пористих проникних матеріалів на основі природних мінералів із встановленням параметрів технологічного процесу, який включає метод самопоширюючого високотемпературного синтезу.

Викладення основного матеріалу дослідження. Отримання пористих проникних матеріалів за допомогою СВС за багатьма операціями схожа з методом порошкової металургії та заснована на спалюванні шихти в спеціальних реакторах [7]. Для порівняння технології отримання пористих проникних матеріалів наведені технологічні схеми рис. 1 методом порошкової металургії, рис. 2 методом СВС в Луцькому НТУ [8].

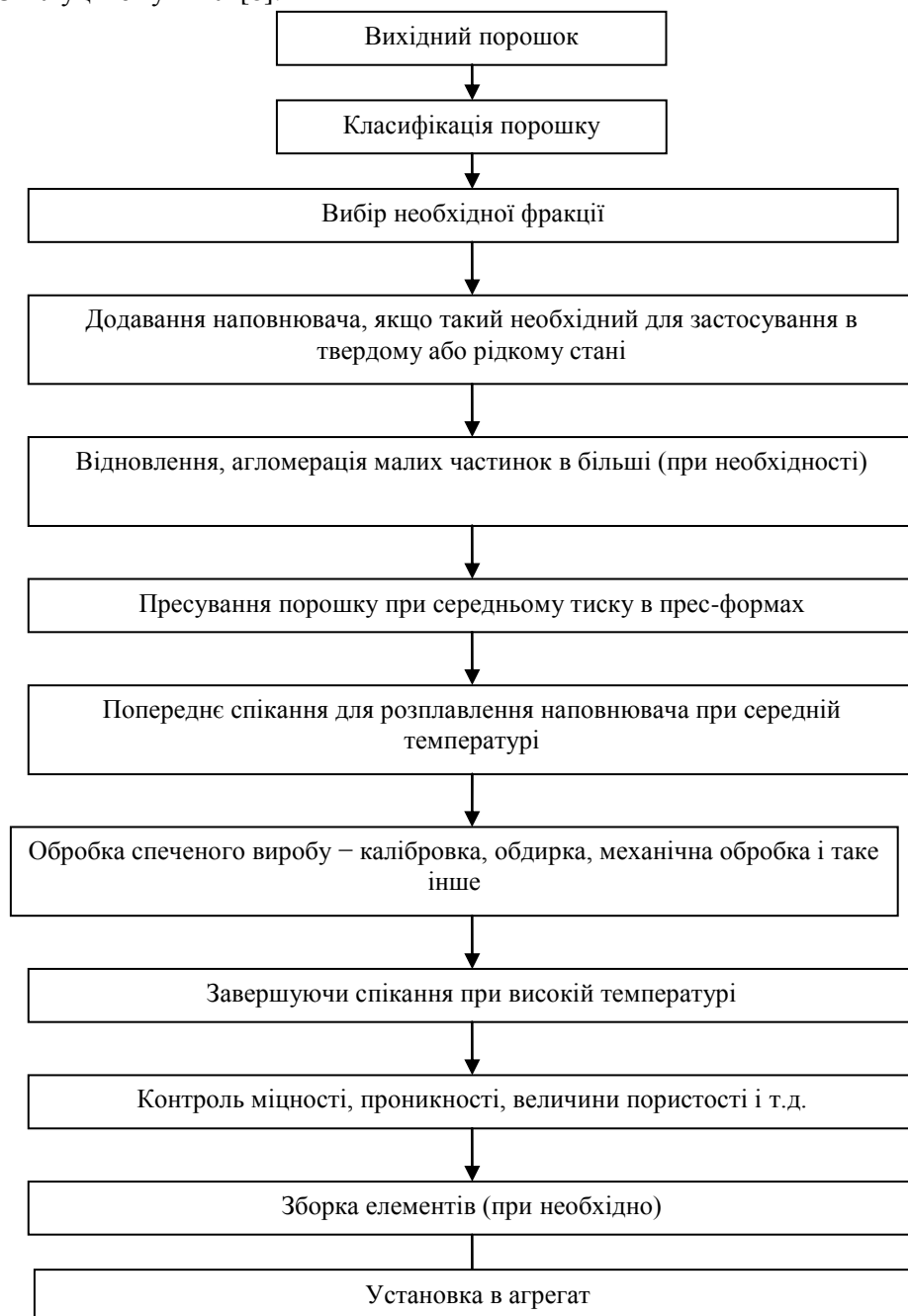


Рис. 1 – Технологічна схема отримання пористих проникних матеріалів в порошковій металургії



Рис. 2 – Технологічна схема методу СВС Луцького НТУ

Технологічний процес характеризується такими основними параметрами:

- включає обмежену кількість (найчастіше – не більше трьох) основних операцій з незначним обсягом підготовчих і допоміжних операцій;
- забезпечує безвідходне виготовлення виробів з малою потребою допоміжних матеріалів;
- відрізняється глибокою перебудовою вихідних матеріалів під час основних операцій, при яких відбуваються суттєві зміни структури і властивостей матеріалу, нерідко зі зміною його агрегатного стану;
- дозволяє отримувати під час основних операцій готові вироби, придатні до експлуатації, або ж потребує незначної кінцевої обробки;
- передбачає збереження енергетичних витрат на проведення базової операції (операцій) в загальному балансі енергоспоживання.

Процес отримання фільтрів складається з трьох послідовних етапів: приготування екзотермічної суміші, формування та синтезу виробів з необхідною геометрією. На першій стадії вихідні порошки проходять ряд підготовчих операцій.

Для зменшення відносної вологості матеріалу, сапоніт необхідно попередньо підсушувати в сушильній лабораторній електрошафі марки СНОЛ 3,5-И1 за температури 100–150 °С протягом 8 год, а порошок титану за температури 600 °С протягом 3 год. Після чого матеріал подрібнювався, просіювався калібровочними ситами та зважувався на лабораторних терезах з точністю до 0,1г. Формувалися суміші композиту сапоніт – титан фракції 0,1 ... +0,063 із різним процентним співвідношенням дивіться табл. 1.

Таблиця 1

Базова суміш композиту сапоніт – титан, %			
Номер зразка	Сапоніт, $\text{NaMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	Титан, Ti	Пороутворювач – карбонат кальцію, CaCO_3
1	60	36	4
2	55	41	4
3	50	46	4

Для пресування заготовки використовували циліндричну прес-форму (рис. 3) розміром 220×40 мм і застосовували метод сухого радіально-ізостатичного пресування (СР-ІІ) дивіться рис. 4. Якщо форма з порошком ізольована від робочої рідини еластичним середовищем, то це дозволяє більш ефективно механізувати та автоматизувати процес, зменшує енерговитрати за рахунок зменшення об'єму проміжних середовищ. Малі об'єми проміжних середовищ при СР-ІІ дозволяють зменшити, металомісткість, габарити і вартість обладнання порівняно з гідростатичним пресуванням.

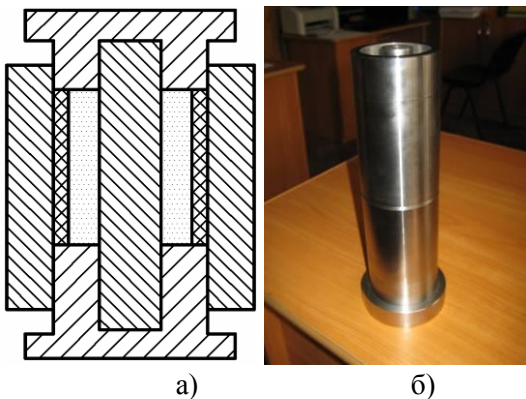


Рис. 4 – Прес-форма СР-ІІ: схематичне зображення (а); фото (б)



Рис. 3 – Напівпромислова установка СР-ІІ

Пресування здійснювалось в діапазоні тисків від 550–700 МПа. При проведенні численних випробувань було вибрано оптимальні тиски для отримання фільтрувальних елементів, для композитів титан – сапоніт тиск пресування рівний 650 МПа, з найкращим процентним співвідношенням 50 % сапоніту, 46 % титану та 4 % пороутворювача (зразок № 3).

Спикання зразків СВС проводили за допомогою само поширювального високотемпературного синтезу. Установа для здійснення СВС являє собою термоізолювану ємкість із роз'ємною кришкою, яка дозволяє ставити дослідні зразки на предметний столик в середині реактора. До реактора під'єднані трубопроводи для підведення і відведення газу. У місце дотику заготовки під'єднана ініціююча вольфрамова спіраль. Реактор закривали, продували аргоном для очищення його об'єму від повітря і заповнювали атмосферним тиском. Потім ініціювали реакцію зразка подачею електроімпульсу на спіраль з робочим струмом 10–20 А. Після запалення зразка в ньому формувався фронт горіння, який поширювався зі швидкістю 10 м/с. Контроль температури здійснювали за допомогою вольфрамрениєвої термопари ВР5 діаметром 100–200 мкм. Комплексна

система досліджень включає високу температуру фронту горіння і швидкості реакції. Швидкість горіння визначали за допомогою секундоміра. Після чого охолоджували. Готовий виріб виймали з реактора і проводили візуально контроль якості. Виріб перевірявся на наявність тріщин, механічних пошкоджень, раковин і порожнин, правильність форми і розмірів.

Пристрій для пірометрії, побудований на основі побутової кольорової цифрової відеокамери та персонального комп'ютера. Представлена методика дослідження термодинамічних процесів. Інтервал вимірюваних температур 800–2500 °С. Авторами [9] розглянуто оптичні методи неруйнівного контролю – метод лазерного підсвічування і системи з підсилювачем яскравості, засновані на використанні лазерів на парах броміду міді. Дані методи дозволяють візуалізувати процеси і об'єкти. Представлені результати візуалізації процесу горіння порошкових систем, з температурою горіння від 200 до 1350 °С. Розроблені [10] оригінальні пірометричні методики для вивчення теплової структури хвилі горіння в режимі СВС-процесу, засновані на обробці даних відеозапису: СВС-процесу; методом колірної пірометрії шляхом співставлення суцільних спектрів випромінювання конденсованих продуктів реакції; методом еталонної світловимірювальної лампи.

Термопарна методика має два основних недоліки: можливість відводу тепла термопарою уздовж термоелектропроводів від робочої зони спалання і, як наслідок, може виникнути похибка вимірювання температури; наявність теплової інерційності термоелектродів при вимірі динаміки розігріву досліджуваного середовища. На сьогоднішній день для вивчення динаміки горіння успішно застосовуються цифрові високошвидкісні відеокамери, а комп'ютерна обробка та відеозйомка методами колірної пірометрії дозволяє вивчати теплову мікроструктуру поширення хвилі фронту горіння, а також отримувати локальний розподіл температури в полі відеокадру.

У Луцькому НТУ був розроблений реактор для здійснення процесу СВС. Інтенсивна його експлуатація виявила ряд недоліків:

1. Ніхромові спіралі для ініціювання процесу запалення були розташовані на боковій поверхні зразка. Це призводило до того, що хвиля горіння розповсюджувалась одночасно по висоті зразка та у поперечному перерізі. Спостереження за швидкістю горіння за допомогою термопар не давало якісного результату.

2. В конструкції реактора була недосконала система відеоспостереження за процесом синтезу і тому співставлення теоретичних розрахунків з експериментальними результатами здійснювалося тільки на якісному рівні.

3. В конструкції реактора було передбачено тільки один штуцер для підводу захисного середовища. Це збільшувало час на проведення синтезу з різними захисними середовищами. Крім того, така система підводу різного роду газів не дозволяла якісно проводити відновлення окислених зразків перед початком синтезу.

З урахуванням цих недоліків було вдосконалено конструкцію реактора (Патент на корисну модель № 91287). Модернізоване креслення конструкції реактора подано на рис. 5 [11].

Технічно реактор виконаний у вигляді термоізольованої ємності, із роз'ємною кришкою 2, яка дозволяє ставити дослідні зразки на підковоподібну підложку 7 всередині реактора. В кришку вмонтований клапан 5, який складається з корпусу, пружини і регулювальної гайки 6. Клапан служить запобіжником у випадку вибухонебезпечної ситуації. Корпус реактора 1 виготовлений з нержавіючої сталі марки 95X18 і розміщений на стійках 14. Досліджуваний зразок 15, який знаходиться на підковоподібній підложці, нагрівається за допомогою ніхромової спіралі 8 марки Х20Н80, з діаметром ніхрому 0,8 мм та діаметром стрижня 3 мм. Довжина спіралі складає 68 см. Ніхромові спіралі під'єднані до блоку живлення. Фронт горіння розповсюджувався від низу зразка до верху за допомогою ніхромової спіралі. Температура нагрівання зразка контролюється за допомогою вольфрамрентгенових термопар 9, 10 марки ВР-5 та ВР-20, підключених до комп'ютера через аналого-цифровий перетворювач моделі В7-35. В термоізольовану ємність приєднано балон з воднем, для забезпечення захисту поверхні зразка від процесу окислення. Через штуцери 12 і 13 приєднано балони із аргоном та азотом. З бокової сторони розміщено вікно спостереження, в яке вмонтовано кварцове скло 11 товщиною 6 мм. Спостереження за процесом горіння здійснювалося за допомогою відеокамери моделі Nikon D5100. Оскільки СВС супроводжується яскравим

світінням, то для отримання якісного зображення використовували світлофільтр 16 серії ND₄, діаметром 62 мм та товщиною 1 мм. Вибір світлофільтра регламентовано моделлю об'єктива Nikon 1855 та його параметрами, зокрема діаметром 62 мм. Фільтр такого типу призначено для зменшення кількості світла, що потрапляє при зйомці на матрицю камери, а також для коригування кольору, яскравості та контрастності. Світлофільтр вмонтовували до об'єктива камери різьбовим з'єднанням за допомогою спеціального тримача 17. Камера під'єднана до комп'ютера, за допомогою якого на основі комп'ютерних програм будували графічні залежності: поширення хвилі горіння у дослідного зразка, зміна температури від часу [12].

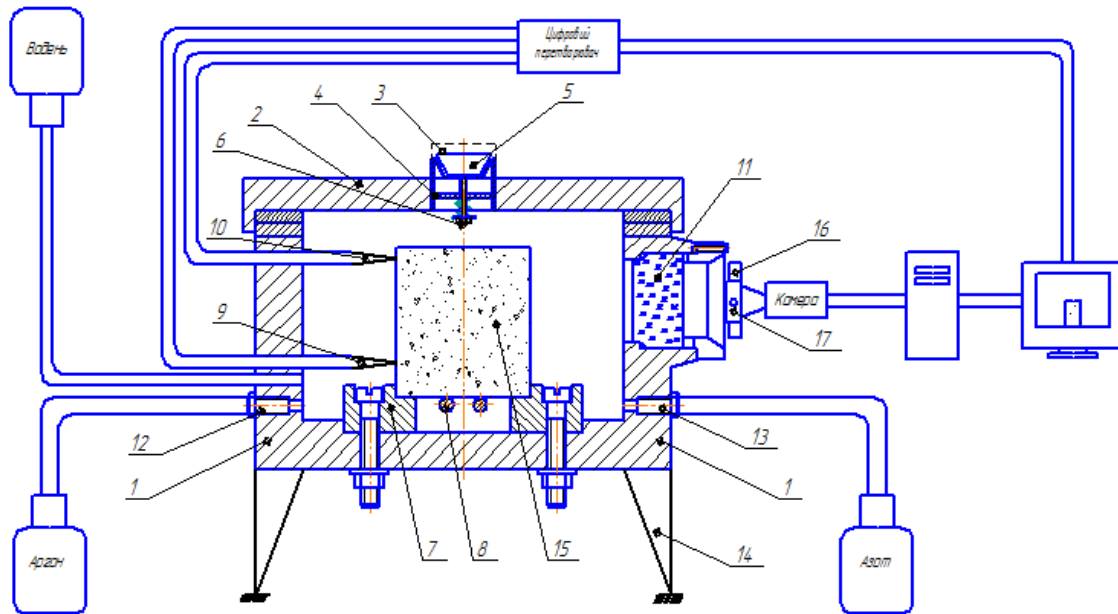


Рис. 5 – Модернізоване креслення конструкції реактора для здійснення СВС-процесу (Патент на корисну модель № 91287): 1 – корпус, 2 – роз'ємна кришка, 3, 4 – підкладка, 5 – запобіжний клапан, 6 – регульовальна гайка, 7 – підковподібна підложка, 8 – ніхромова спіраль, 9, 10 – термопари, 11 – вікно спостереження, 12, 13 – штуцер, 14 – стійка, 15 – зразок, 16 – світлофільтр, 17 – тримач

Було здійснено відео- та фотозйомку високотемпературного синтезу. Отримано за допомогою відеокамери послідовність фотографій процесу горіння зразка № 3 композиту сапоніт – титан рис. 6. Спикання проводилось із тиском аргону 3 МПа.

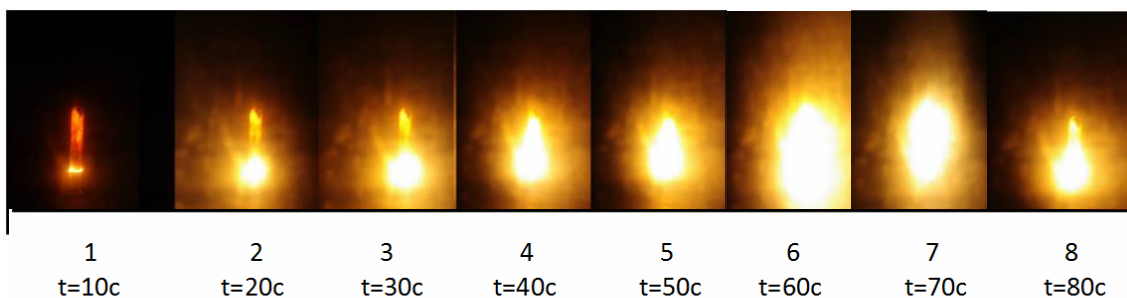


Рис. 6 – Фото послідовності процесу горіння зразка № 3 композиту сапоніт – титан

За початкову стадію була прийнята стадія нагрівання зразка за допомогою ніхромової спіралі за температури $T = 300^{\circ}\text{C}$ (кадр № 1). На наступному кадрі (кадр № 2) зафіксовано момент запалювання нижнього шару зразка, що супроводжується яскравим світінням. Після стадії ініціювання відбувається стадія протікання екзотермічної реакції (кадри № 3–8). Загальний час спикання пресованого зразку композиту сапоніт – титан становить 80 с.

Температура спікання фіксувалася за допомогою вбудованих термодатчиків. Залежність зміни температури горіння зразка за певний проміжок часу представлено на рис. 7. Результати вимірювань температури для зразка композиту сапоніт – титан представлено у вигляді таблиці 2.

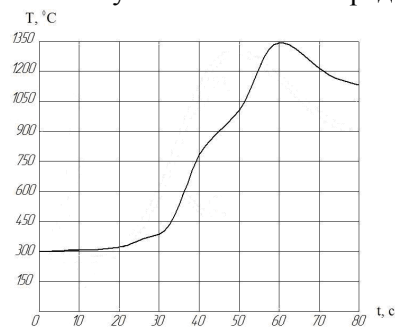


Рис. 7 – Поширення хвилі горіння зразка № 3 композиту сапоніт – титан

Таблиця 2

Результати вимірювання температури горіння зразка № 3 композиту сапоніт – титан

T, °C	310	320	380	790	1000	1350	1220	1120
t, c	10	20	30	40	50	60	70	80

Вимірювання швидкості поширення хвилі горіння проводились на основі відеозапису процесу самопоширюючого високотемпературного синтезу. Результати вимірювання для зразків композитів сапоніт – титан представлені у вигляді таблиці 2.

Таблиця 3

Результати вимірювання швидкості горіння зразка № 3 композиту сапоніт – титан

p, МПа	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
v, мм/с	0,6	1,5	2	2,3	2,5	2,7	2,9	3,1

Залежність зміни швидкості горіння зразка композиту сапоніт – титан в інтервалі тиску аргону 0,5–4 МПа представлено на рис. 8.

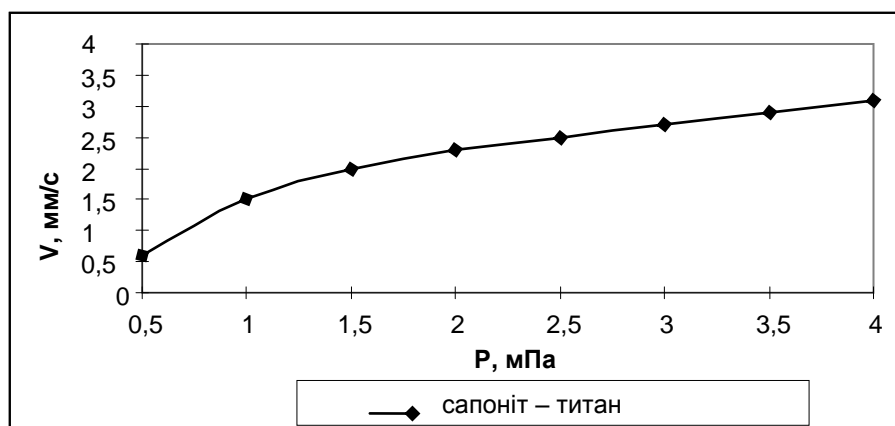


Рис. 8 – Залежність швидкості горіння зразка № 3 композиту сапоніт – титан

З даних графічних залежностей видно, що збільшення тиску призводить до зростання швидкості горіння зразка.

Висновки. В результаті модернізації конструкції реактора для самопоширюваного високотемпературного синтезу. Оптимізовано технологічний процес виготовлення пористих проникних матеріалів. Отримані достовірні експериментальні результати за візуалізацією хвилі горіння для різних матеріалів. Структура такого матеріалу залежить від багатьох факторів:

розчинності, відношення питомої ваги, розміру реакційної маси, тиску газу. Загальний час спікання в режимі СВС-процесу для композиту сапоніт – титан 80 с при температурі 1350 °С. Процес швидкості горіння отриманого матеріалу в межах 0,46–3,67 мм/с та інтервалі тиску аргону 0,5...4 МПа. Таким чином, доведено, що запропонована і впроваджена ресурсозберігаюча технологія передбачає виготовлення композитів сапоніт – титан для очищення питних вод централізованого та децентралізованого водопостачання.

1. Мержанов А. Г. СВС-порошки и их технологическая переработка / А. Г. Мержанов, С. Ю. Шаривкер // ред. И. П. Боровинской РАН. Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения. – Черноголовка: Издательство ИСМАН, 2000. – 117 с. 2. Amosov A. Azides as reagents in SHS processes / A. Amosov, G. Bichurov, N. Bolshova, V. Erin, A. Makarenko, Y. Markov // *International Journal Of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 1992. – V. 1, № 2. – P. 239–245. 3. Витязь П. А., Капцевич В. М., Кусин Р. А. Фильтрующие материалы: свойства, области применения, технология изготовления. – Мн.: НИИ ПМ с ОП, 1999. – 304 с. 4. Похмурський В. І. Вплив водню на дифузійні процеси в металах / В. І. Похмурський, В. В. Федоров. – Львів: ФМІНАНУ, 1998. – 207 с. 5. Заболотний О. В. Розвиток процесів ізостатичного пресування ущільнювальних порошкових середовищ / О. В. Заболотний, О. Ю. Повстяной, В. Д. Рудь // *Наукові нотатки: зб. наук. праць*. – Луцьк: ЛДТУ, 2001. – Вип. 9. – С. 152-156. 6. Самчук Л. М. Розрахунок теплового балансу для СВС-реактора / Л. М. Самчук // *Матеріалознавство і розробка електронної техніки*. – *Науковий вісник КУЕІТУ: Нові технології* – Кременчук, 2013. – № 1-2 (39-40) – С. 33–38. 7. Рудь В.Д. Использование СВС-процесса для получения композиционных материалов / В. Д. Рудь, Л. М. Самчук, Н. М. Гулієва // *Порошковая металлургия: Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сборник докл. 8-го Международного симпозиума: (10-12 апреля 2013 г.)*. – Минск, В 2 ч. Ч. 1, 2013. – С. 496–500. 8. Горелик С. С. Рентгенография и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с. 9. Лушпа А. И. Основы химической термодинамики и кинетики химических реакций / А. И. Лушпа. – М.: Машиностроение, 1981. – 240 с. 10. Патент України 91287, МПК В22F 3/23 (2006.01) С01G 1/00 (2014.01). Реактор для проведення самопоширюючого високотемпературного синтезу (СВС-процесу) / заявник: Л. М. Самчук, Н. М. Гулієва, В. Д. Рудь, О. Ю. Повстяной, І. В. Савюк, Ю. В. Воробей, М. М. Заїкін; власник: Луцький національний технічний університет, Луцьк; заявл. 11.02.2014; опубл. 25.06.14, Бюл. № 12. 11. Гулієва Н.М. Отримання пористих проникних матеріалів з використанням природного мінералу – сапоніту в режимі самопоширюючого високотемпературного синтезу: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.02.01 «Матеріалознавство» / Н.М. Гулієва. – Луцьк, 2015. – 20 с.