

Н. М. Гулієва

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, в який входить 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 у харчовій та промисловій галузях. Випробувана ресурсоощадна 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.

Ключові слова: сапоніт, пористі проникні матеріали, структура, пористість, сухе радіально-ізостатичне пресування, СВС-процес.

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.

Key words: saponite, porous penetrating materials, structure, porosity, dry radial and isostatic pressing, SHS-process.

Постановка проблеми. Основою синтезу існуючих моделей макрокінетики є уявлення про розподіл температури з розігріванням у режимі самопоширювального високотемпературного синтезу. При цьому ігнорується існування мікронеоднорідностей у шихті, пов'язаних з природною руйнацією розмірів частинок тугоплавкого компоненту, що може спричинити неправильну думку про розвиток процесу синтезу. Отже, виникає завдання експериментального виявлення теплових мікронеоднорідностей і динаміки їх розвитку [1]. Найефективнішим методом у цьому напрямку є швидкісна відеозйомка, яка виконує поставлене завдання. Одним з ефективних способів отримання та опрацювання порошкових матеріалів з необхідними функціональними властивостями є самопоширювальний високотемпературний синтез (СВС), який застосовують у гетерогенних, екзотермічних реагуючих порошкових сумішах. Для СВС, в якому традиційно розглядаються чотири зони: зона попереднього прогрівання, зона спалаху, високотемпературна зона екзотермічної реакції, зона догорання. У зоні догорання в основному відбуваються дифузійні процеси, що супроводжуються процесами фазових і структурних перетворень. Розроблення засобів реєстрації та контролю таких явищ важливе для розвитку СВС-технології на новому технологічному рівні, яка полягає в програмно керованому синтезі матеріалів під час візуалізації фронту хвилі горіння.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Методами порошкової металургії отримують пористі проникні матеріали (ППМ), із застосуванням самопоширювального високотемпературного синтезу. ППМ, одержані цим методом, зазвичай, мають переваги: високу механічну міцність, хімічну і термічну стійкість, пористість, проникність, рівномірність пор та інших властивостей. Аналіз літературних джерел свідчить, що застосування цього методу потребує глибшого

теоретичного та експериментального дослідження. Вагомий внесок у розвиток цього напрямку зробили 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. Повстяной, 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, в який входить метод самопоширювального високотемпературного синтезу.

Викладення основного матеріалу дослідження. Отримання пористих проникних матеріалів за допомогою СВС за багатьма операціями подібне до методу порошкової металургії та засноване 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].

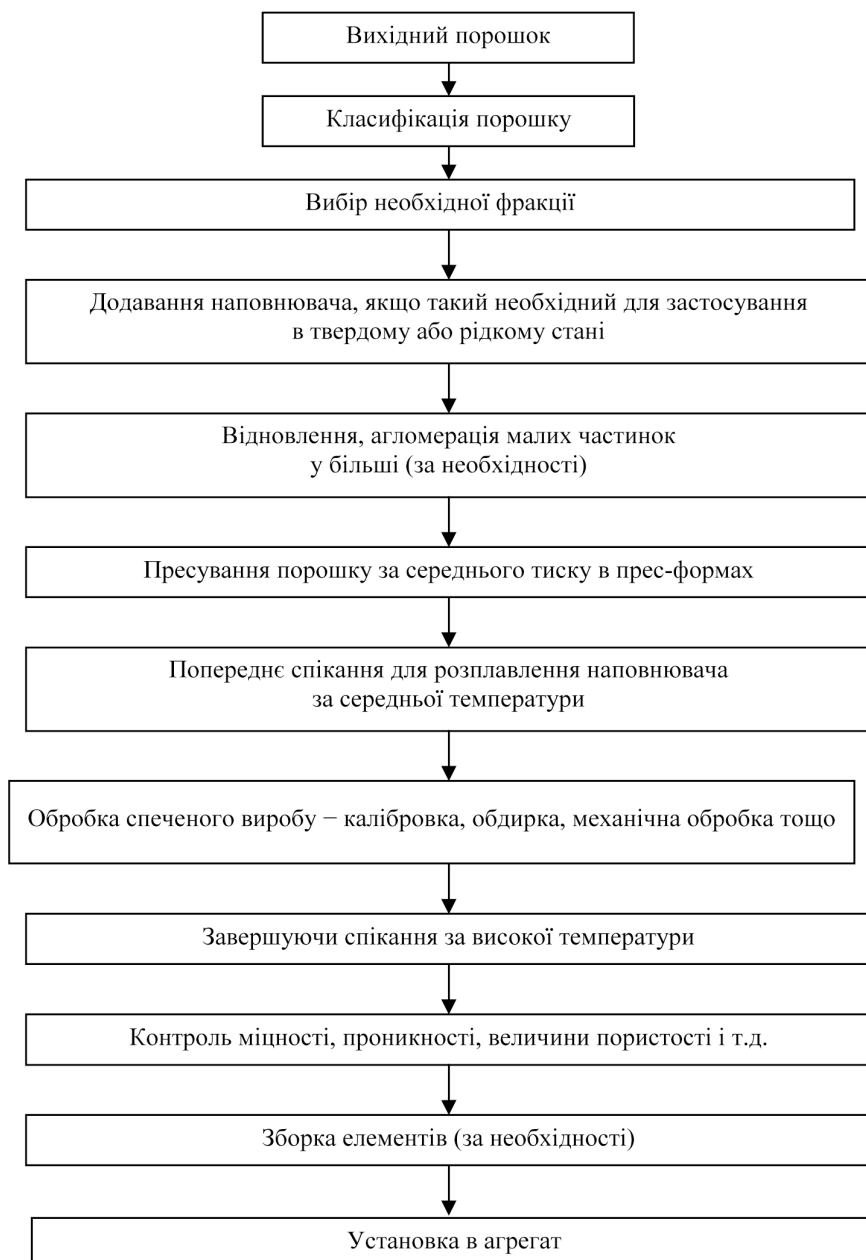


Рис. 1. Технологічна схема отримання пористих проникних матеріалів у порошковій металургії



Рис. 2. Технологічна схема методу СВС Луцького НТУ

Технологічний процес характеризується такими основними параметрами:

- містить 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, за яких відбуваються істотні зміни структури і властивостей матеріалу, нерідко зі зміною його агрегатного стану;
- дає змогу отримувати під час основних операцій готові вироби, придатні до експлуатації, або ж потребує незначного остаточного оброблення;
- передбачає збереження енергетичних витрат на проведення базової операції (операцій) в загальному балансі енергоспоживання.

Отримання фільтрів має три послідовних етапи: приготування екзотермічної суміші, формування та синтезу виробів з необхідною геометрією. На першій стадії вихідні порошки проходять низку 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 подрібнювали, просіювали калібрувальними ситами та зважували на лабораторних терезах з точністю до 0,1 г. Формували суміші композиту сапоніт – титан фракції 0,1 ... +0,063 із різним процентним співвідношенням, 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-ІІІ), рис. 4. Якщо форма з порошком ізольована від робочої рідини еластичним середовищем, то це дає змогу ефективніше механізувати та автоматизувати процес, зменшує енерговитрати за рахунок зменшення об'єму проміжних середовищ. Малі об'єми проміжних середовищ при СР-ІІІ дозволяють зменшити, металомісткість, габарити і вартість обладнання порівняно з гідростатичним пресуванням.



Рис. 3. Нанівпромилова установка СР-ІІІ

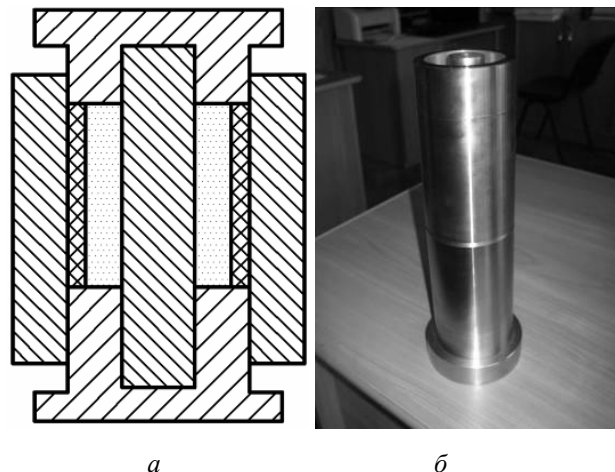


Рис. 4. Прес-форма СР-ІІІ: схематичне зображення (а); фото (б)

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

Спікали зразки СВС за допомогою самопоширювального високотемпературного синтезу. Установка для здійснення СВС – це термоізолювана ємкість із роз'ємною кришкою, яка дає змогу ставити дослідні зразки на предметний столик у 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 подаванням електроімпульсу на спіраль з робочим струмом 10–20 А. Після запалення зразка в ньому формувався фронт горіння, який поширювався зі швидкістю 10 м/с. Контролювали температуру за допомогою вольфрам-ренієвої термопари ВР5 діаметром 100–200 мкм. Комплексна система досліджень передбачає

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 перевіряли 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. Наведена методика дослідження термодинамічних процесів. Інтервал вимірюваних температур 800–2500 °С. Автори [9] розглядали оптичні методи неруйнівного контролю – метод лазерного підсвічування і системи з підсилювачем яскравості, засновані на використанні лазерів на парах броміду міді. Ці методи дозволяють візуалізувати процеси і об'єкти. Наведені 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 обробленні даних відеозапису: СВС-процесу; методом колірної пірометрії зіставленням суцільних спектрів випромінювання конденсованих продуктів реакції; методом еталонної світловимірювальної лампи.

Термопарна методика має два основних недоліки: можливість відведення тепла термопарою уздовж термоелектропроводів від робочої зони спалення і, як наслідок, може виникнути похибка вимірювання температури; наявність теплової інерційності термоелектродів під час вимірювання динаміки розігрівання досліджуваного середовища. Сьогодні для вивчення динаміки горіння успішно застосовують цифрові високошвидкісні відеокамери, а комп'ютерне оброблення 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 деякі недоліки, а саме:

1. Ніхромові спіралі для ініціювання процесу запалення були розташовані на бічній 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. У конструкції реактора була недосконала система відеоспостереження за процесом синтезу і тому зіставлення теоретичних розрахунків з експериментальними результатами здійснювалося тільки на якісному рівні.

3. У конструкції реактора було передбачено тільки один штуцер для підводу захисного середовища. Це збільшувало час на проведення синтезу з різними захисними середовищами. Окрім того, така система підведення різного роду газів не дозволяла якісно відновлювати окислені зразки 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 термоізолюваної ємності, із роз'ємною кришкою 2, яка дозволяє ставити дослідні зразки на підковоподібну підложку 7 всередині реактора. У кришку вмонтований клапан 5, який складається з корпусу, пружини і регулювальної гайки 6. Клапан слугує запобіжником у разі вибухонебезпечної ситуації. Корпус реактора 1 виготовлений з нержавіючої сталі марки 95Х18 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 становить 68 см. Ніхромові спіралі під'єднані до блока живлення. Фронт горіння розповсюджувався від низу зразка догори за допомогою ніхромової спіралі. Температуру нагрівання зразка контролюють за допомогою вольфраменийових термопар 9, 10 марки ВР-5 та ВР-20, під'єднаних до комп'ютера через аналого-цифровий перетворювач моделі В7-35. У термоізолювану 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 бічної сторони розміщено вікно спостереження, в яке вмонтовано кварцове скло 11 товщиною 6 мм. Спостерігали за горінням 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 різевим 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].

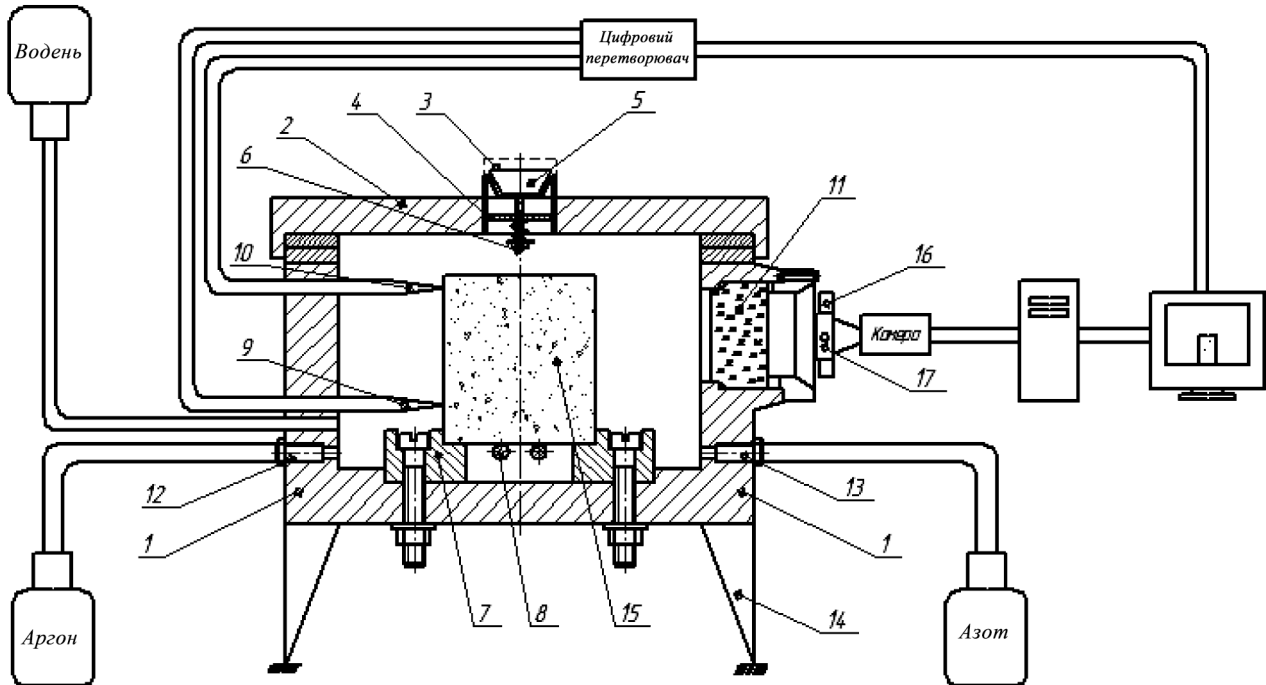


Рис. 5. Модернізоване креслення конструкції реактора для здійснення СВС-процесу (Патент на корисну модель № 91287): 1 – корпус; 2 – роз'ємна кришка; 3, 4 – підкладка; 5 – запобіжний клапан; 6 – регульовальна гайка; 7 – підковоподібна підложка; 8 – ніхромові спіраль; 9, 10 – термопари; 11 – вікно спостереження;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

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

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

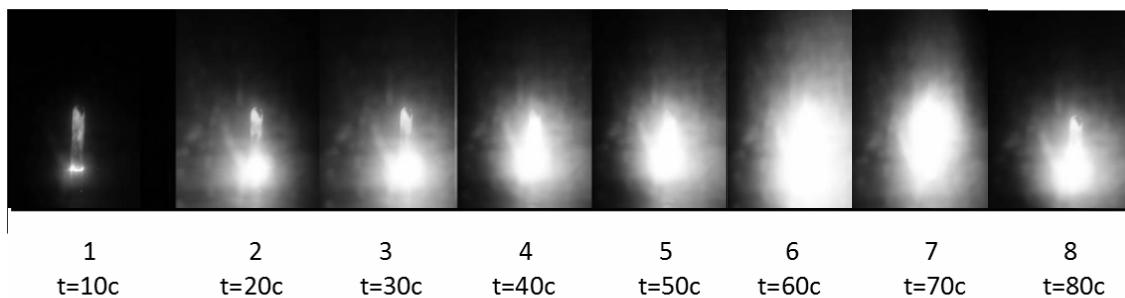


Рис. 6. Фото послідовності горіння зразка № 3 композиту сапоніт – титан

Температуру спікання фіксували за допомогою вбудованих термодатчиків. Залежність зміни температури горіння зразка за певний проміжок часу наведено на рис. 7. Результати вимірювань температури для зразка композиту сапоніт – титан подано у табл. 2.

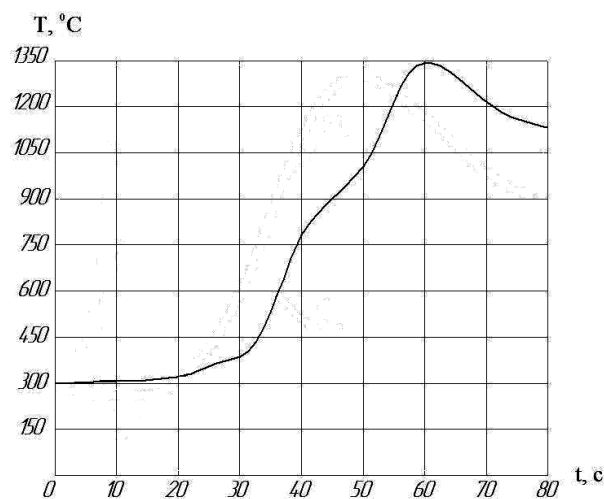


Рис. 7. Поширення хвилі горіння зразка № 3 композиту сапоніт – титан

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

Вимірювали швидкість поширення хвилі горіння на основі відеозапису процесу самопоширювального високотемпературного синтезу. Результати вимірювання для зразків композитів сапоніт – титан наведені у табл. 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 наведено на рис. 8.

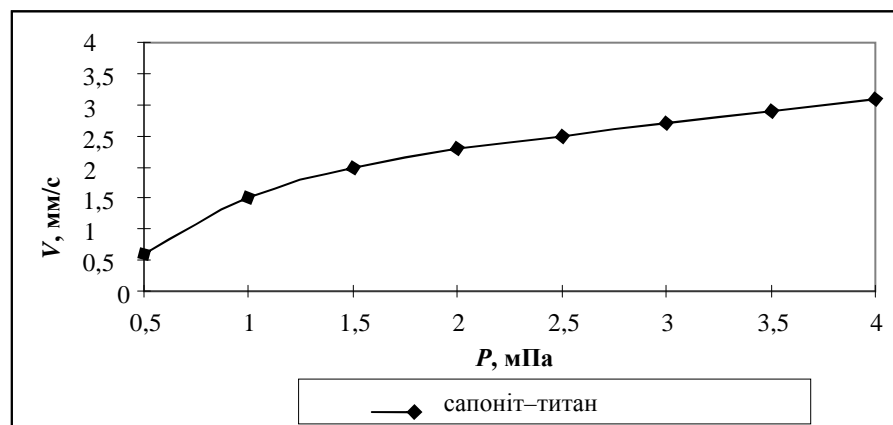


Рис. 8. Залежність швидкості горіння зразка № 3 композиту сапоніт–титан

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

Висновки. У результаті модернізації конструкції реактора для самопоширюваного високо-температурного 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 чинників: розчинності, відношення питомої ваги, розміру реакційної маси, тиску газу. Загальний час спікання в режимі СВС-процесу для композиту сапоніт – титан 80 с за температури 1350 °С. Швидкість горіння отриманого матеріалу в межах 0,46–3,67 мм/с та інтервалі тиску аргону 0,5–4 МПа. Отже, доведено, що запропонована і впроваджена ресурсоощадна 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. Фильтрующие материалы: свойства, области применения, технология изготовления / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, Р. А. Кусин. – 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. ... канд. техн. наук: спец. 05.02.01 “Матеріалознавство” / Н. М. Гулієва. – Луцьк, 2015. – 20 с.