

В.Н. Анциферов, Г.В. Башкирцев

Пермский государственный технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ЖАРОСТОЙКОГО ВПЯМ СПЛАВА ХРОМАЛЬ, КАК НОСИТЕЛЯ НАНОДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА В КЛАСТЕРНОЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Рассмотрены высокопористые проницаемые ячеистые сплавы хромаль, описаны исследования по определению закономерностей образования микроструктуры и гомогенизации ВПЯМ сплавов, представлены способы активации процессов спекания порошковых структур на ранних стадиях.

Создание материалов с высокой удельной поверхностью и контролируемой проницаемостью – актуальная задача порошкового материаловедения. Одним из наиболее эффективных методов получения подобных материалов является суспензионный метод дублирования полимерной матрицы. На основе этого метода получены различные металлические материалы. Использование жаростойких сплавов, таких как нихром и хромаль, позволило улучшить эксплуатационные характеристики металлических высокопористых проницаемых ячеистых материалов (ВПЯМ).

ВПЯМ широко применяются в фильтрах для очистки жидкостей и газов от твердых примесей, разделении парогазовых сред (отделение углеводородов из попутного газа, осушка сжатого воздуха от капельно-жидкой фазы и т.п.), в теплообменных системах, в электрохимии, при экранировании электромагнитных волн, при подавлении шума, как композиционные материалы. И этим области использования ВПЯМ далеко не исчерпаны [1, 2].

Создание материалов на основе сплава хромаль с различными добавками, повышающими прочность, стойкость к окислению при сохранении его уникальных свойств, позволит расширить область применения высокопористых проницаемых ячеистых сплавов и создать уникальные устройства, в частности в области энергетики.

Целью ставилось исследование физико-химических процессов формирования жаростойкого ВПЯМ хромаль из дисперсных порошковых смесей и разработка технологии изготовления ВПЯМ пластин с заданными технологическими параметрами.

По литературным данным [3–10] можно заключить, что для производства высокопористых металлических материалов, которые могли бы работать при температурах 800–1000 °С на воздухе или в атмосферах выхлопных или топоч-

ных газов, наиболее подходящими являются жаростойкие стали класса Fe–Cr–Al или сплавы Ni–Cr–Al. Из экономических соображений, судя по стоимости исходных материалов, более предпочтительна разработка жаростойких сталей.

Для установления основных закономерностей формирования в процессе нагрева в восстановительной атмосфере микро- и макроструктуры, характера протекания диффузионных процессов межчастичного контактообразования, оптимизации режимов нагрева материалов суспензионного формования экспериментально исследовано спекание в интервале температур 300–1250 °С, карбонильного железа и никеля, смесей порошков, соответствующих инвару, нихрому, хромалю.

Спекание проводили в атмосфере осушенного водорода. Усадка материалов суспензионного формования из порошков микронных размеров начинается с температур менее 300 °С, рис. 1 (кривые 1 и 2). Уже при 300 °С за 1 ч спекания у железа объемная усадка составляет 3,1%, у инвара – 4,5%. При 400 °С усадки составляют соответственно 5,1 и 7,5%. После этой температуры спекания относительные плотности материалов – 58,5 и 50,9%, при исходной плотности укладки частиц в заготовках до спекания 55 и 46 об. %. Необходимо особо отметить характерный разрыв непрерывности кривых температурной зависимости усадки и плотности у спекаемого порошка железа при 910 °С и железа, содержащего углерод, при 723 °С, который объясняется существенным снижением коэффициента самодиффузии при феррит-аустенитном превращении, происходящем при этой температуре [11]. Отсюда следует важный практический вывод о том, что материалы с фазовыми переходами выгоднее спекать в области существования фазы, у которой коэффициент самодиффузии больше. В данном конкретном примере чистое железо спекается лучше при (900–910) °С, чем в температурном интервале (915–1200) °С.

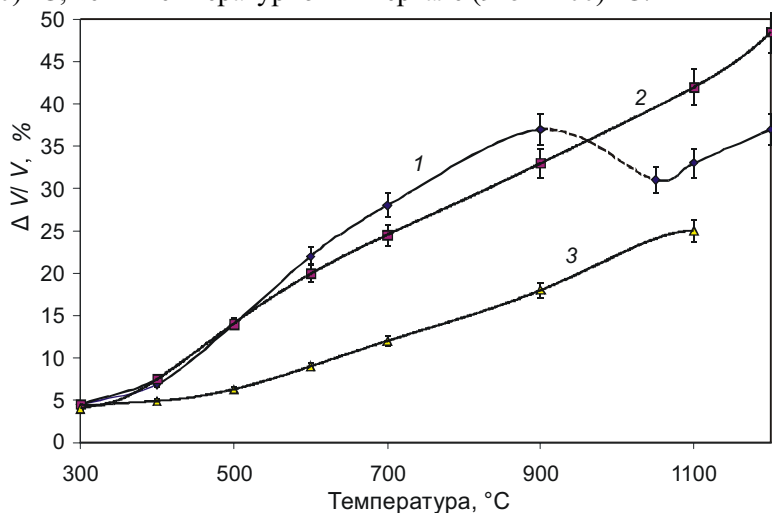


Рис. 1. Температурная зависимость объемной усадки:
1 – карбонильное железо; 2 – (Fe + 36Ni); 3 – (Fe + 36Ni)-припечаемые слои

Наглядное представление о протекании этого процесса дают исследования структуры поверхности и изломов железа и инвара после различных температур спекания на растровом электронном микроскопе (рис. 2).

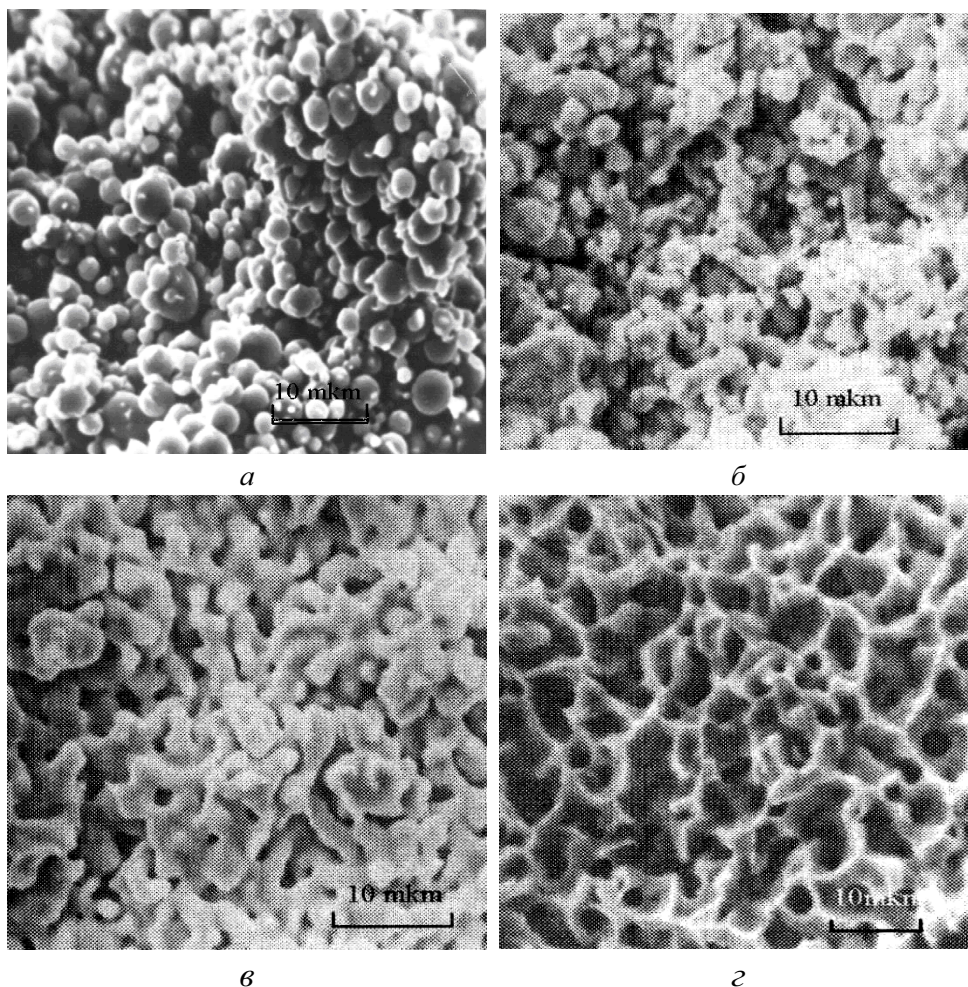


Рис. 2. Структуры спеченных при различных температурах материалов суспензионного формования: *а, г* – карбонильное железо; *б, в* – смесь Fe + 36% Ni; *а* – 500 °C; *б* – 600 °C; *в, г* – 700 °C

При температуре 500 °C (рис. 2, *а*) в изломе видно, что структура представляет совокупность частиц таких же, как до спекания, соединенных контактными перешейками с $\Delta r \sim 0,1\text{--}0,4$ мкм. Характер разрушения свидетельствует о том, что спекание произошло неоднородно, образовались конгломераты частиц размерами по 20–60 мкм, связи между частицами в которых более прочные, чем между конгломератами.

Число связей, приходящихся на одну частицу, весьма различно. Большое количество частиц размерами 0,8–2 мкм связано с соседними одной-двумя перемычками. Разрушение произошло без деформации частиц, по перемычкам. При 600 °С частицы железа сохранили свою форму, только значительно увеличились перемычки $\Delta r \sim 0,5\text{--}1,0$ мкм. На изломе инвара при этой температуре различаются частицы железа и никеля. Важной структурной особенностью инвара после спекания при 600 °С 1 ч является то, что в изломе наблюдаются большие конгломераты, разделенные заметными трещинами шириной до 3 мкм. В конгломератах, в отличие от железа, многие частицы потеряли индивидуальность, слились.

При 700 °С на изломе железа и инвара нет индивидуальных частиц и перешейков, т.е. при переходе от 600 к 700 °С происходит инверсия структуры. Важно отметить то, что при этом относительные плотности у железа возрастают от 71 до 78%, у инвара – от 57 до 61%, т.е. прирастают всего на 7 и 4%.

Существенным структурным отличием железа от инвара после спекания при 700 °С является то, что у инвара при изломе разрушение происходит по точечным, локальным контактам между отдельными конгломератами, а у железа разрушение происходит по протяженным участкам, рис. 2, в, г. В изломе они представляют практически связную сеть гребней, со средними размерами образующихся в изломе чашек 7–10 мкм. Инвар после спекания при 700 °С 4 ч разрушается хрупко, железо – со значительной пластической деформацией. Сопоставление усадок железа и инвара в интервале температур (400–700) °С показывает, что у железа с ростом температур наибольшее приращение усадки наблюдается в интервале температур 480–550 °С, т.е. когда происходит первоначальное контактообразование между частицами и размеры контактов увеличиваются в среднем от 0,15 до 0,45 мкм. При этом $\Delta V/V$ увеличивается от 10 до 18%, и пористость соответственно снижается от 38,5 до 33,5%.

При разработке технологии получения шликерных ВПЯМ возникла необходимость разделения процесса удаления органических компонентов из заготовки и процесса высокотемпературного спекания для предотвращения загрязнения высокотемпературной печи продуктами деструкции. Однако после первой стадии заготовки имеют весьма низкую прочность и могут разрушиться при перезагрузке из одной печи в другую.

Поэтому для интенсификации процесса спекания и повышения прочности заготовок ВПЯМ на ранних стадиях после удаления связующих, повышения плотности матрицы исследована механохимическая активация порошковой поликомпонентной смеси для получения ВПЯМ.

В качестве методов активации были выбраны следующие варианты:

1. Введение в суспензию металлического порошка раствора хлорида никеля, дающего при восстановлении в процессе нагрева высокодисперсный никель.

2. Введение в порошковую смесь оксида никеля, образующего при восстановлении дисперсный порошок.
3. Комбинация этих методов.
4. Введение в порошковую смесь ультрадисперсных порошков.

На основе сплава хромаль проведены исследования по активированию процессов спекания с помощью введения ультрадисперсного порошка кобальта (рис. 3).

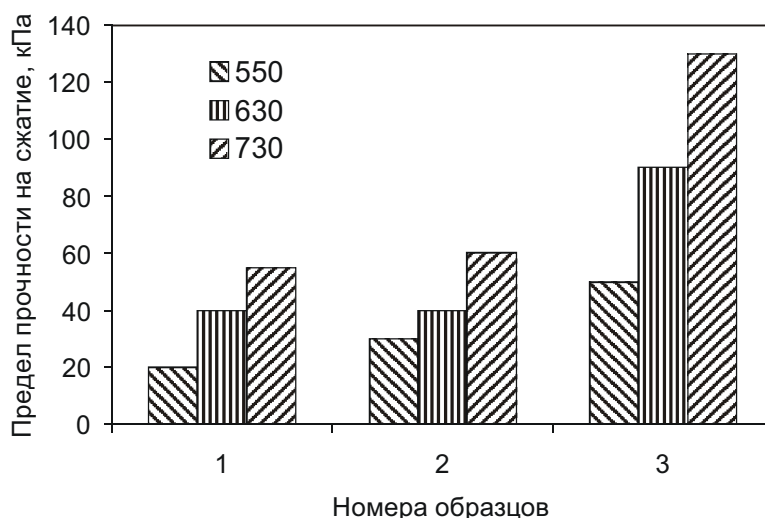


Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие от температуры спекания и состава образцов: 1 – хромаль 7% ПВС; 2 – хромаль + 1% Со 7% ПВС; 3 – хромаль + 2% Со 7% ПВС

Получено повышение прочности на стадии предварительной термообработки, которое обеспечивает возможность перемещения крупногабаритных ВПЯМ из одной печи в другую без разрушения. Порошок кобальта существенно превышает по стоимости остальные порошки, в связи с этим введение ограничивалось до 2%. Проведенные исследования показали, что удовлетворительный рост прочности может быть получен при введении 1,5–2% порошка кобальта.

Из шихты, соответствующей по химическому составу сплаву хромаль, были приготовлены модельные образцы в виде прессовок. Смеси отличались по способу введения легирующих элементов, обработке (механическое легирование), активирующим добавкам. Шихту смешивали с 4%-м раствором ПВС, гранулировали, подсушивали и прессовали при давлении 150–200 МПа. Далее проводили предварительное спекание в водороде в трубчатой печи при температурах 700–750 °С и окончательное в вакууме при 1250 °С.

Заготовки ВПЯМ хромаль также приготовлены из указанных смесей по технологии суспензионного формирования; отгонку органики проводили при температурах 700–720 °С, а окончательное спекание в вакууме – при 1250 °С. На таблетках определяли усадку, остаточную пористость, изучали микро-структуру. Химический состав шихт, состав лигатур и добавок, условия ТО и пористость полученных материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы шихт и характеристики спеченных материалов хромаль

№ п/п	Химический состав, мас. %					Состав лигатур, добавок	Температура отгонки, °С	Пористость образцов, %
	Cr	Al	Co	Fe	Проч.			
1	17,5	6	2	ост	–	Fe50A50	700	26,5
2	17,5	6	2	ост	1	Fe50Al50 + Cr ₂ B(1%)	700	20,5
3	17,5	6	2	ост	–	Fe50A50 Мехактиви- рование шихты в САНДе 2 ч, 1:30	750	31
4	17,4	6,6	2	ост		X52A20	700	20,5
ВПЯМ хромаль								
5	17,5	6	2	ост	–	Fe50Al50	700	86
6	17,4	6,6	–	ост		X52A20	700	86
7	17,5	6	2	ост	–	Fe50Al50	720	84
8	16,4	6,2	2	ост		X52A20	720	93
9	17,4	6,6	–	ост		X52A20	720	84

Как видно из табл. 1, наименьшую пористость имели «компактные» образцы хромаль с комплексной лигатурой X52A20. Образцы с ферроалюминием и мехактивированные обладали повышенной пористостью. Образцы с ферроалюминием имели неоднородную структуру, с грубым зерном и скоплениями пор; на шлифе хромаль с добавками Cr₂B наблюдались обширные области твердой фазы (до 60 мкм). Структура образцов с лигатурой X52A20 отличалась невысокой пористостью, средний размер светлых включений второй фазы не превышал 8 мкм.

Аналогично строение матричного металла и в образцах ВПЯМ хромаль соответствующих способов легирования. По результатам режимов спекания выбран способ легирования ВПЯМ хромаль суспензионного метода формирования, обеспечивающий самую низкую микропористость матрицы. В дальнейшем смеси для шликеров готовили с использованием лигатуры X52A20.

Режим спекания в водороде образцов ВПЯМ хромаль проводили непосредственно после режимов отгонки органики и предварительного спекания в вакууме при 950 °С, 1 ч. Точка росы водорода после заполнения и продувки системы была не более –58 °С, точка инея –65 °С. Спекание шло при скоро-

сти нагрева 100 °С/ч и выдержке на температуре 1250 °С в течение 0,5 ч. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты спекания в осушенном водороде образцов хромаля

№ п/п	Режим спекания	Состав образца	Δm , г	$\Delta m/m$, %	Плотность, г/см ³	ΔV , %	O ₂ , %
1	1240 °С	ВПЯМ-Х20А7К2	0,023	+4,24	0,402	0	4,8
2		Х20А7К2 таблетка (шликерным методом)	0,040	+5,2	4,5	–	–
3	1200 °С	ВПЯМ-Х20А7К2	–	+4,5	0,373	+4,8	2,5
4		Х52А20, таблетка	–	+3,4	2,88	+5,0	3,6

Точке росы –65 °С соответствует содержание влаги 0,007%. Содержание влаги в водороде из баллона со сжатым газом по ГОСТ должно быть 0,2 г/м³.

На режим спекания 1240 °С, 0,5 ч пропущено через печь в течение режима не более 0,2 г воды.

Общий привес образцов ВПЯМ-хромаля на режиме спекания 1240 °С, 0,5 ч составил не менее 0,061 г; с учетом окисления лодочек и компактного образца 0,05 г; сумма привеса составила 0,11 г, т.е. в процессе спекания материалы активно взаимодействуют с парами воды с образованием окислов.

Микроструктура спеченных материалов представлена на рис. 4.

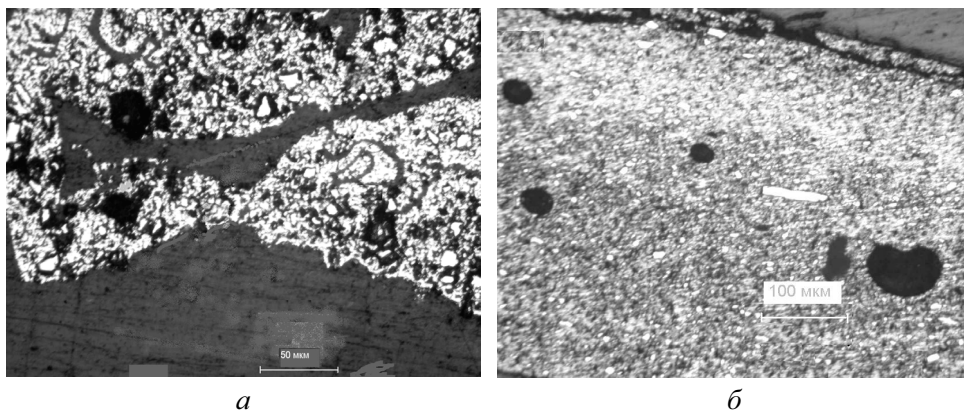


Рис. 4. Микроструктуры материалов, спеченных в водороде с точкой росы –65 °С при 1240 °С: *а* – ВПЯМ хромаль с лигатурой Х52А20; *б* – шликерный образец Х20А7К2

Как видно на рис. 4, *а*, материал после спекания имеет пористую структуру. Светлые включения – остатки крупных частиц нерастворившейся лигатуры. В теле перемычки имеются области, ограниченные вихреобразными прослойками, предположительно окисного состава. Они рыхлые, имеют по-

вышенную хрупкость и препятствуют обменным диффузионным процессам, сопровождающим консолидацию материала. Возможная причина – окисление алюминия, содержащегося в материале, парами воды, образующейся при восстановлении легковосстановимых окислов железа и хрома, а также недостаточная для алюминия осушка водорода при высоком его расходе. Это предположение подтверждается на примере образцов ВПЯМ нихром. Спеченные в тех же режимах, они имели линейную усадку до 16%, а содержание кислорода 0,52% (против начального 1,8%). Следовательно, осушка была достаточной для частичного восстановления окислов хрома.

Технология получения высокопористых материалов типа хромаль относится к пограничным. Даже если будет достигнута осушка водорода до $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, относительная влажность газа составит 0,0003% и понадобится применение геттеров для доочистки атмосферы спекания.

Микроструктура матрицы ВПЯМ хромаль представляет собой трехфазную систему. Основу составляет твердый раствор на основе железа, второй составляющей является твердый раствор на основе хрома, а третья фаза – микропоры (рис. 5). Микротвердость в ВПЯМ хромаль: у матрицы на основе железа 200–270, белые включения 430–800 $HV_{0,02}$. Микропористость составляет порядка 5–10%.

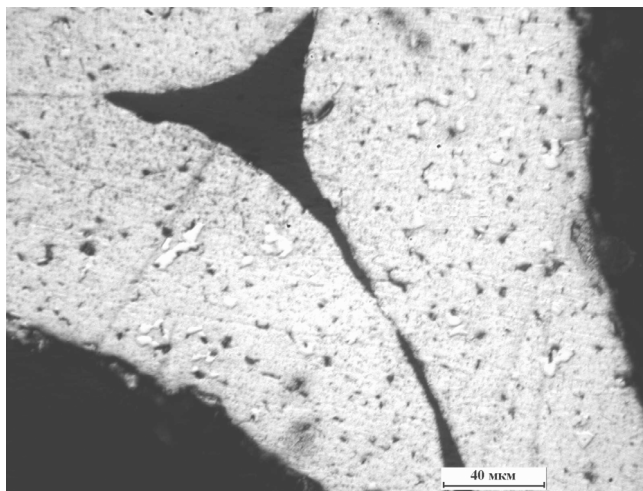


Рис. 5. Микроструктура матрицы ВПЯМ хромаль

Прочность на сжатие ВПЯМ хромаль с плотностью 0,55–0,6 г/см³, соответственно с относительной плотностью 7,6–8,3%, составляет 3,5–5 МПа. Средний диаметр ячеек у испытанных образцов 1,22, или 34 поры на линейный дюйм.

У полученных ВПЯМ произведен анализ окалинстойкости при нагреве образцов на воздухе в дериватографе. Скорость нагрева 5 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Установлено, что активное окисление хромаль начинается в интервале 920–950 °С, при 1000 °С привес 1,65 и 3,5–4% при 1200 °С. Следует отметить, что при одинаковых условиях стойкость ВПЯМ существенным образом зависит от его удельной поверхности и возрастает с увеличением относительной плотности и среднего диаметра ячеек.

Сравнительные испытания окалинстойкости различных металлических ВПЯМ проведены в муфельной печи при температуре 850 °С (рис. 6).

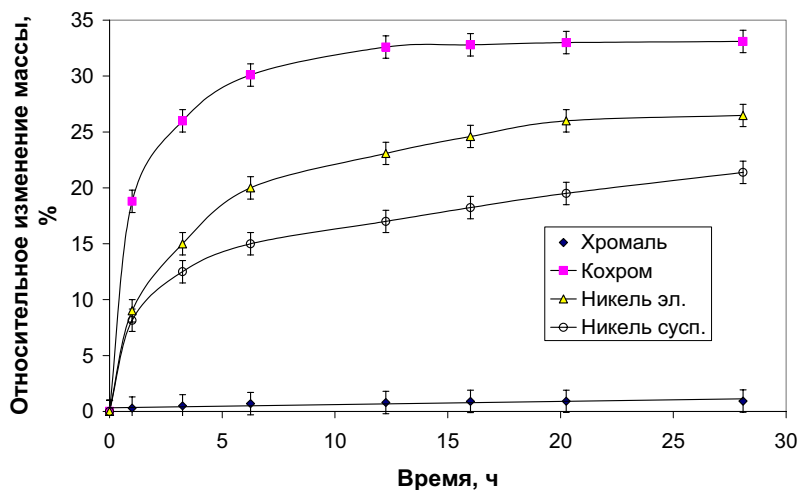


Рис. 6. Кинетика окисления ВПЯМ сплавов на воздухе

Окисление ВПЯМ хромаль аппроксимировано следующей зависимостью:

$$\Delta m/m = 0,158 + 0,159t^{1/2},$$

где $\Delta m/m$ — в %, t — время, ч.

Согласно нашим экспериментам, образцы никеля электрохимического способа изготовления практически достигли насыщения по кислороду (26,8%), а образцы никеля суспензионного окисляются более медленно. У материалов ВПЯМ кохром и никель при значениях привеса свыше 4–7% нарушается параболическая зависимость кинетики окисления, что свидетельствует о начале межзеренного окисления. Оно сопровождается охрупчиванием матрицы и объемными изменениями ВПЯМ. Объем образца хромаль фактически не растет, в то время как другие материалы изменяют свои размеры. Наблюдается частичное разрушение образцов ВПЯМ никель и кохром при длительности испытаний свыше 12 ч.

Кроме хромаль другие исследованные металлические ВПЯМ с близкими структурными характеристиками не пригодны для длительной эксплуатации на воздухе при температуре 850 °С.

Итак, в процессе исследований были получены закономерности образования микроструктуры и гомогенизации ВПЯМ сплавов, разработаны способы активации процессов спекания порошковых структур на ранних стадиях, определены физико-механические, эксплуатационные характеристики ВПЯМ сплава хромаль.

Данные исследования позволили разработать технологию и изготовить опытные образцы ВПЯМ сплава хромаль размерами 250×250 мм для применения их как носителя катализатора при проведении процессов конверсии метана.

Список литературы

1. Макаров А.М. О применении высокопористых ячеистых металлов в плазмокаталитической технологии // Успехи современного естествознания. – 2006. – № 8. – С. 91–93.
2. Анциферов В.Н. От египетских пирамид до космоса // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 5. – С. 109–114.
3. Современные жаростойкие материалы: справ. изд. / С. Мровец, Т. Вербер; пер. с польского под ред. С.Б. Масленкова. – М.: Металлургия, 1986. – 359 с.
4. Rahmel A. Werkstoffe und Korrosion. – 1965. – № 16. – 776 с.
5. Материалы в машиностроении. Выбор и применение. Т. 3 / под ред. И.В. Кудрявцева. – М.: Машиностроение, 1968. – 240 с.
6. Популярная библиотека химических элементов / под ред. И.В. Петрянова-Соколова. – М.: Наука, 1983. – 575 с.
7. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я. Кобальт и никель. – М.: Наука, 1975. – 216 с.
8. Диомидовский Д.А., Онишин Б.И., Линев В.Д. Металлургия ферро-никеля. – М.: Металлургия, 1983. – 334 с.
9. Тугоплавкие материалы в машиностроении: справочник. – М.: Машиностроение, 1967. – 392 с.
10. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. – 2-е изд. – М.: Наука, 1971. – 215 с.
11. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справ. изд. / О.А. Банных [и др.]. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.

Получено 2.03.2010