

И.В. Анциферова, А.А. Поносова, Р.А. Алексеев
I.V. Anciverova, A.A. Ponosova, R.A. Alekseev

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Perm National Research Polytechnic University

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТОДОМ
ШЛИКЕРНОГО ФОРМОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА**

**DEVELOPMENT OF PRODUCING TECHNOLOGY OF METAL
FOAMS BASED ON COPPER-NICKEL ALLOY BY SLURRY
FORMING AND RESEARCHING ITS PROPERTIES**

Изготовлен высокопористый ячеистый материал на основе медно-никелевого сплава методом шликерного формования. Оптимизирован режим спекания высокопористого ячеистого материала, исследованы его основные свойства.

Metal foam from copper-nickel alloy based on slurry coating of polyurethane is produced. Mode of sintering of metal foam from copper-nickel alloy is optimized. Fundamental properties of metal foam from copper-nickel alloy are investigated.

Ключевые слова: высокопористые ячеистые материалы, шликерное формование, свойства ВПЯМ, медно-никелевый сплав, твердофазное спекание.

Keywords: metal foams, slurry coating of polyurethane foams, properties of metal foams, alloy of copper and nickel, solid-phase sintering.

Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) на основе металлов и сплавов находят широкое применение в качестве фильтрующих элементов, так как только ВПЯМ способны обеспечить весь комплекс предъявляемых к ним противоречивых требований: предельно высокую пористость, газопроницаемость, термостойкость, пылеемкость, фильтрующую способность, коррозионную стойкость, низкое гидравлическое сопротивление, высокую для данного уровня пористости конструкционную прочность и жесткость [1].

Фильтры из высокопористых ячеистых материалов на медно-никелевой основе (ВПЯМ-МН), полученные электрохимическим методом, могут быть

использованы для очистки и осушки сжатого воздуха, для тонкой фильтрации и биологической очистки воздуха, а также для отчистки воздуха, поступающего в отсек космического корабля «Буран» при посадке, и т.д. [2]. Однако электрохимическая технология сложна для реализации ввиду ее многостадийности, возможности получения брака на каждом этапе технологического процесса, использования опасных и дорогостоящих химических реактивов.

Помимо электрохимической технологии существует еще несколько способов изготовления ВПЯМ, заключающихся в дублировании структуры пенополиуретана (ППУ): шликерный, литейный, газофазовое осаждение, химический и комбинированные методы. Из перечисленных технологий изготовления предпочтительной является шликерная, так как она не требует использования опасных химических реактивов, дорогостоящего специфического оборудования.

В то же время при получении одних и тех же материалов различными способами их свойства и эксплуатационные характеристики могут значительно отличаться. Целью данной работы является исследование свойств ВПЯМ-МН, полученного шликерным методом, и сопоставление их со свойствами аналогичного материала, полученного электрохимическим методом.

Схема изготовления ВПЯМ методом шликерного формования представлена на рис. 1 [3, 4].

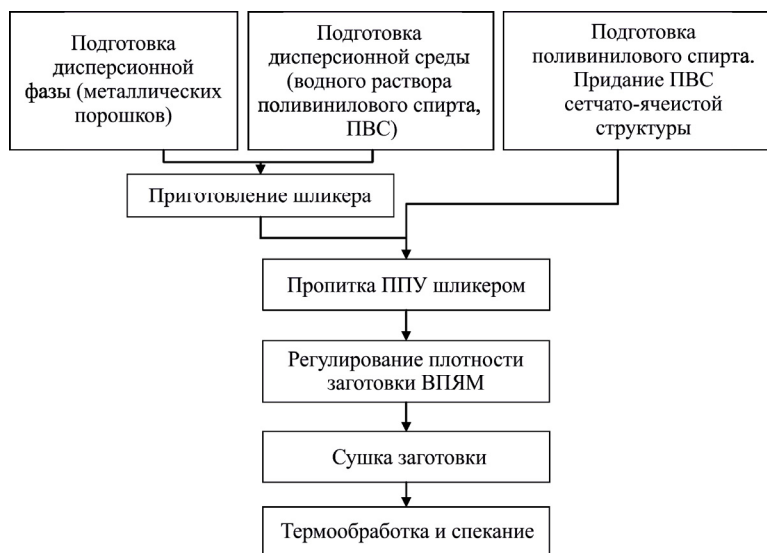


Рис. 1. Изготовление ВПЯМ методом шликерного формования

Нами был использован ППУ с размером ячейки 1,2 мм, обработанный в 20%-ном растворе гидроксида натрия согласно технологии, описанной в работах [5, 6].

Оптимальное время выщелачивания ППУ τ_{opt} , мин, было рассчитано из экспериментальной зависимости [5, 6]:

$$\tau_{\text{opt}} = (6...9)d_{\text{яч}} e^{\left(\frac{9125}{273+t} - 28,9\right)},$$

где $d_{\text{яч}}$ – средний диаметр ячеек ППУ, мм; t – температура 20%-ного раствора гидроксида натрия, °С.

Для получения медно-никелевых ВПЯМ шликерным методом была приготовлена шихта состава 50 % Cu, 50 % Ni.

В данной технологии требуются порошки с высокой плотностью укладки частиц для обеспечения высокой концентрированности их суспензий и снижения усадки заготовок при спекании. Наиболее точно плотность укладки частиц микронных размеров характеризует относительная плотность после утряски. В шликерной технологии формования она должна составлять 50 % и более от плотности компактного материала [7]. Относительная плотность после утряски была рассчитана в соответствии с ГОСТ 25279–93 [8].

Для достижения необходимой плотности укладки частиц порошки меди и никеля были обработаны в смесителе с добавлением Г-образных металлических пластин [7].

Пропитка высокопористой органической матрицы суспензией была осуществлена погружением в шликер с применением механического воздействия (циклы сжатие – растяжение) [9]. Для наиболее равномерного распределения суспензии в пластинах ППУ их пропускали с постоянной скоростью через валки с регулируемым зазором (рис. 2) [10].

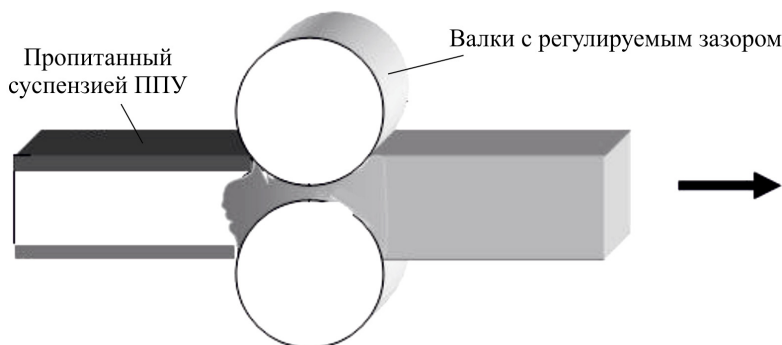


Рис. 2. Регулирование плотности ППУ, пропитанного суспензией

Термообработка и спекание – конечные операции производства ВПЯМ-МН. Несмотря на то что для процесса образования сплава при изготовлении ВПЯМ характерны общие закономерности спекания порошковых материа-

лов, существует ряд отличий, делающих оптимизацию режима спекания трудоемкой и сложной задачей.

Для спекания ВПЯМ-МН была выбрана газовая защитная среда водорода, так как порошки меди и никеля подвержены окислению.

Важной технологической стадией является удаление структурообразующего ППУ и органического связующего ПВС из заготовок ВПЯМ [6, 11]. Полученные авторами работы данные [11] позволили оптимизировать процесс удаления пенополиуретановой матрицы. Для предотвращения возможного появления трещин в заготовках высокопористых ячеистых металлов в момент интенсивного газовыделения удаление ППУ рекомендуется осуществлять при скорости нагрева от 200 до 600 °С не более 100 °С/ч.

Для шликерного формования ВПЯМ – характерна значительная усадка при спекании, прежде всего из-за невысокой плотности укладки частиц порошка на поверхности ППУ [6]. Для предотвращения трещинообразования и коробления при спекании кроме обеспечения неприпекания изделия к подложке и скольжения по ней в процессе усадки необходимо провести изотермическую выдержку, при которой происходит образование межчастичных металлических контактов, незначительная усадка образца и удаление остатков органики.

Из результатов термомеханического анализа (рис. 3) видно, что диффузионные процессы начинаются еще при относительно низких температурах, порядка 300 °С, однако наиболее интенсивно они протекают в интервале температур от 800 °С до температуры выдержки.

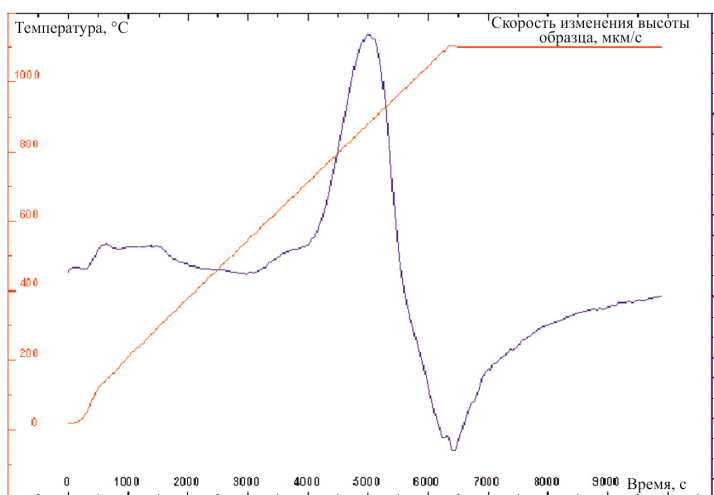


Рис. 3. Термомеханический анализ системы 50 % Cu, 50 % Ni (скорость нагрева 10 °С/мин)

Положительная скорость изменения линейных размеров образца свидетельствует о проявлении эффекта Френкеля, характерного для систем с полной взаимной растворимостью компонентов.

Как правило, для спекания частиц металлического порошка требуются высокие температуры (0,7–0,9 от температуры плавления металла), что составляет для нашей системы 875–1125 °С.

Для оптимизации спекания было проведено несколько пробных режимов. Фазовый состав образцов ВПЯМ-МН был определен с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4-13 в излучении α -Co. Расшифровка дифрактограмм проводилась с использованием картотеки ICDD PDF-2.

Синтезированные твердые растворы изменяют параметр кристаллической решетки a линейно (по закону Вегарда) от 0,361 40 нм для чистой меди до 0,352 63 нм для никеля (рис. 4) [12]. В качестве контрольного образца была взята шихта, не прошедшая термообработку. На рентгенограмме контрольного образца каждой отражающей плоскости соответствуют два пика, меди и никеля (рис. 5).

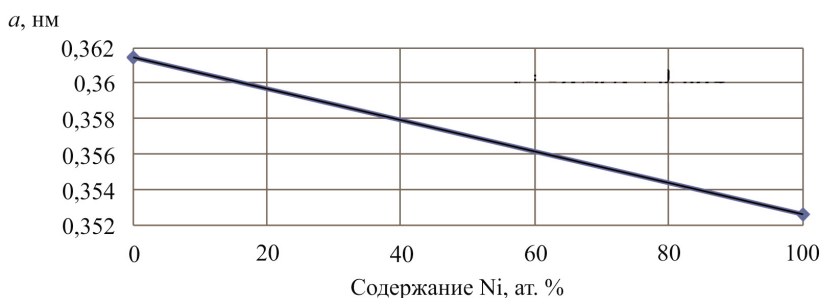


Рис. 4. Закон Вегарда для медно-никелевых сплавов: $y = -9E - 0,5x + 0,3614$

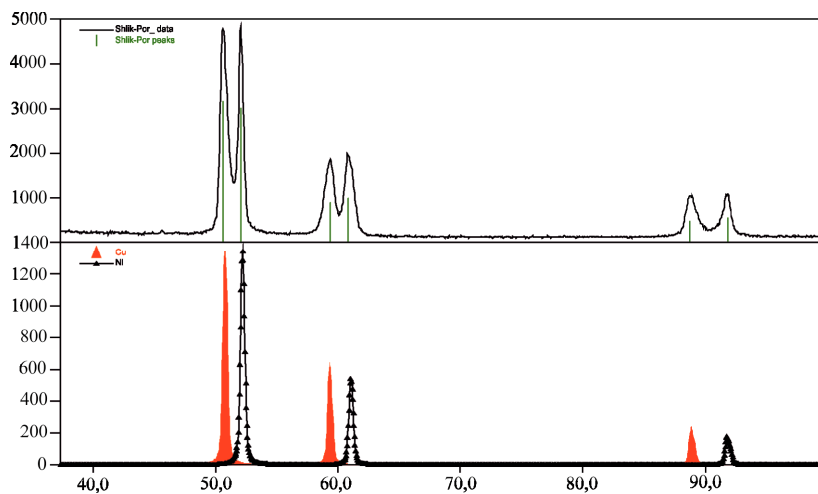


Рис. 5. Рентгенограмма смеси порошков меди и никеля

Как показывают результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 6), полностью образование твердой фазы Cu–Ni происходит при конечной температуре спекания 1150 °С. Остальные режимы, описанные в работе, не приводят к гомогенизации сплава и образованию прочного металлического каркаса.

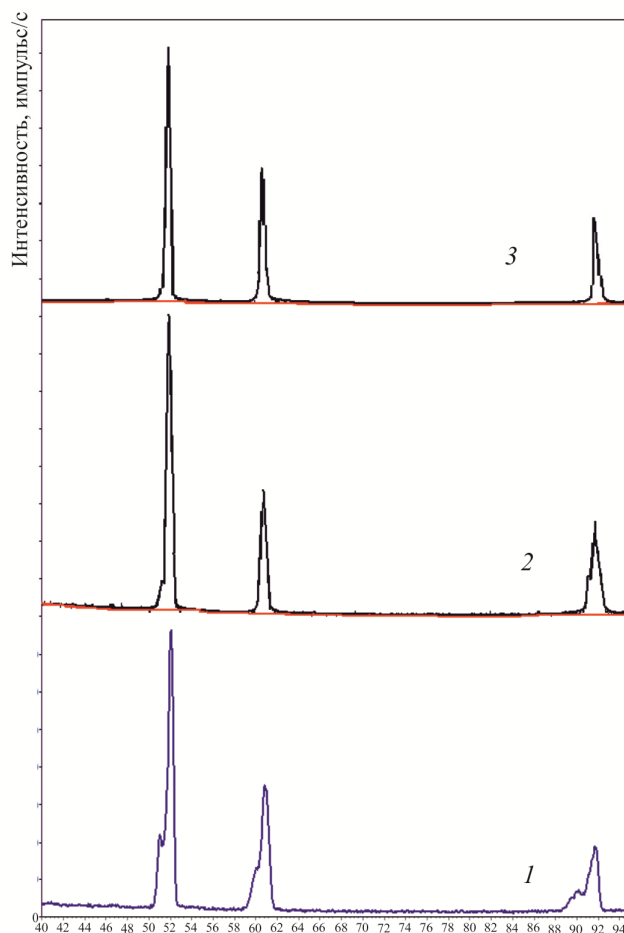


Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм ВПЯМ-МН, спеченных по различным режимам: 1 – выдержки при 400, 600, 900 °С; 2 – выдержки при 400, 600, 800, 1050 °С; 3 – выдержки при 400, 600, 800, 1050, 1100 °С

Были исследованы важнейшие характеристики ВПЯМ: средний размер пор, пористость, кажущаяся плотность, проницаемость, поведение (трещиностойкость) при испытании на изгиб на стержне диаметром 10 мм.

Средний диаметр ячейки определяли согласно работе [6]. Методика заключается в последовательном измерении диаметров ячеек на образце ВПЯМ. Для получения достоверных результатов проводят не менее 20 изме-

рений на каждом образце. Значения диаметра ячейки считывают с микроскопа МБС-10 по имеющейся шкале, учитывая увеличение. Микроскоп позволяет производить вычисления при увеличении от 0,6 до 7 крат.

Средний диаметр ячейки определяют по формуле

$$d = \Sigma i / n,$$

где Σi – сумма полученных измерений диаметров ячейки; n – количество измерений.

Общая пористость образца ВПЯМ была определена через измерение его объема и массы. Коэффициент проницаемости определялся по методике согласно ГОСТ 25283–82. Метод заключается в пропускании газа через пористый элемент определенных размеров, определении расхода газа и перепада давления на пористой перегородке. Обработка результатов проводится по формуле [1]:

$$K = \frac{W_{\phi} \mu l}{\Delta P S},$$

где W_{ϕ} – линейная скорость фильтрации; μ – вязкость фильтруемой среды; l – толщина пористой перегородки; ΔP – перепад давления на пористой перегородке.

Изучение гидравлических характеристик осуществляют с целью выявления взаимосвязи между параметрами структуры фильтрующих материалов и их сопротивления потоку жидкости или газа.

Микроструктуру образцов и проб оптически исследовали на оптическом микроскопе МЕТАМ-ЛВ.

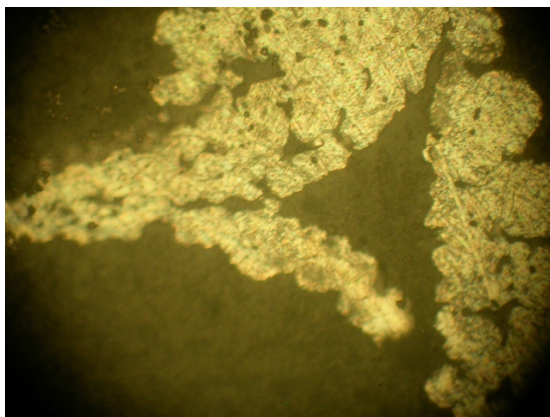


Рис. 7. Микроструктура ВПЯМ-МН. $\times 517$

На рис. 7 представлена микроструктура ВПЯМ-МН, на которой можно наблюдать канальную пору и микропористость.

Приведем сравнение эксплуатационных характеристик ВПЯМ-МН, полученных методом шликерного формования и электрохимическим методом.

Сопоставление свойств материалов, полученных различными методами

Характеристики	Электрохимический метод	Шликерный метод
Пористость, %	97	88–95
Распределение плотности по объему	Градиент плотности имеет параболический вид	Равномерное
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,3 (градиент от 0,5 на поверхности до 0,15 в срединной части, толщина срединного слоя 3–5 мм)	0,63
Максимальный размер, мм	700×500×30	300×300×7
Коэффициент проницаемости, м ²	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$1,504 \cdot 10^{-8}$
Температура спекания, °С	920±20	1100
Химический состав	Cu _{0,5} Ni _{0,5}	»
Поведение при испытании на изгиб на стержне диаметром 10 мм	Трещины отсутствуют	Наблюдается образование трещин

Таким образом, использование метода шликерного формования для изготовления ВПЯМ-МН целесообразно ввиду его простоты по сравнению с электрохимическим методом. Полученные ВПЯМ-пластины имеют ряд недостатков, которые не являются критическими.

В то же время огромным недостатком разработанного метода является высокая себестоимость пластин ВПЯМ-МН из-за использования дорогостоящего газа и высоких температур при спекании по сравнению с температурами, необходимыми для гомогенизации сплава в электрохимической технологии изготовления ВПЯМ-МН. Из результатов рентгеноструктурного анализа можно сделать заключение о том, что диффузионные процессы, приводящие к образованию твердого раствора Cu_{0,5}Ni_{0,5} при спекании ВПЯМ-МН, изготовленного методом шликерного формования, протекают полностью при 1100 °С. Для снижения температуры спекания необходимо введение вещества, активирующего диффузионные процессы (нанодисперсного порошка, йода или фтора).

Максимальный размер получаемых пластин вдвое меньше, чем пластин, полученных электрохимическим методом. Коэффициент проницаемости ВПЯМ удовлетворяет необходимым требованиям. Для получения высококачественных образцов ВПЯМ необходимо использование мелкодисперсных

порошков (со средним размером частиц порядка 3,94 мкм), с плотностью после утряски порядка 0,5–0,6 от плотности компактного материала.

Список литературы

1. Анциферов В.Н. От египетских пирамид до космоса // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 5. – С. 109–114.
2. Беклемышев А.М. Структурные и гидравлические свойства высокопористых ячеистых материалов на металлической основе / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 1998. – 225 с.
3. Егоров А.А. Высокопористые ячеистые стекловидные и стеклокристаллические материалы для каталитических и массообменных процессов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2008. – 19 с.
4. Пористые проницаемые материалы: справочник / под ред. С.В. Белова. – М.: Metallurgy, 1987. – 335 с.
5. Храмов В.Д. Получение сетчато-ячеистого пенополиуретана // Материалы современной техники: межвуз. сб. науч. тр. / Перм. политехн. ин-т. – Пермь, 1986. – С. 33–38.
6. Башкирцев Г.В. Разработка и получение шликерным методом высокопористого ячеистого жаростойкого сплава: дис. ... канд. техн. наук. – Пермь, 2009. – 103 с.
7. Храмов В.Д. О плотности укладки частиц в смесях порошков разной дисперсности // Проблемы современных материалов и технологий / под ред. В.Н. Анциферова. – Пермь, 1995. – С. 97–104.
8. ГОСТ 25279–93 (ИСО 3953–85). Порошки металлические. Определение плотности после утряски [Электронный ресурс]. – URL: <http://russgost.ru/catalog/item38719>.
9. Бальшин М.Ю., Кипарисов С.С. Основы порошковой металлургии. – М.: Metallurgy, 1978. – 184 с.
10. Пат. 1377691 Великобритании. МКИ С 04 В 21/00, С 01 F 7/02. Porous ceramic materials / В.В. Edwards; Foseco International Ltd. – опубл. 18.12.74.
11. Особенности деструкции полимерных композиций / В.Н. Анциферов, Э.Г. Юфарева, В.А. Щуров [и др.]. – Свердловск: Препринт, 1989. – 272 с.
12. Богданов С.П. Использование йодотранспорта для синтеза твердых растворов металлов // Актуальные проблемы рудной и химической электротермии (Электротермия-2012): тр. Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием / сост. Ю.П. Удалов. – СПб.: Проспект науки, 2012. – С. 192–203.

Получено 2.10.2013

Анциферова Ирина Владимировна – доктор технических наук, профессор, ПНИПУ, МТФ, e-mail: iranciverova@yandex.ru.

Поносова Анастасия Александровна – магистрант, ПНИПУ, МТФ, гр. МТН-13м, e-mail: nastya-aleksi@mail.ru.

Алексеев Рустам Александрович – магистрант, ПНИПУ, МТФ, гр. МНТ-13м, e-mail: rustam.alekseev.91@mail.ru.