

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕН

*Н. В. Анфилов, А. А. Кузнецов, П. Г. Бережко, А. И. Тарасова, И. А. Царева,
В. В. Мокрушин, М. В. Царев, И. Л. Малков*

РФЯЦ – Всероссийский НИИ Экспериментальной Физики,
г. Саров, Нижегородская область, Россия
tsarev@dep19.vniief.ru

Одними из наиболее перспективных конструкционных материалов, сферы применения и объемы промышленного производства которых постоянно расширяются, являются металлические пены (см., например, [1, 2]). Уникальное сочетание свойств данных материалов: малая плотность, низкая теплопроводность, хорошее звукопоглощение при достаточной механической прочности обуславливает их широкое применение в автомобильной промышленности, строительстве, системах звукоизоляции, а также предопределяет использование в качестве электродов, фильтров, носителей для катализаторов и так далее [2]. В качестве примеров практического применения на рис. 1, 2 представлены образцы деталей, изготовленных из конструкционных материалов, полученных на основе металлических пен (рисунки заимствованы из работы [2]).

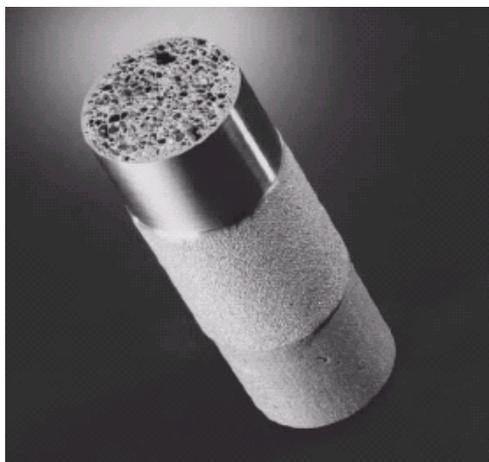


Рис. 1. Деталь, изготовленная из алюминиевой пены, и покрытая сверху компактным алюминием [2]. Нижняя часть: до покрытия, средняя часть: после напыления алюминия, верхняя часть: после чистовой обработки (источник: Fraunhofer – Institute и RWTH Aachen, Germany)



Рис. 2. Образцы деталей, изготовленных с использованием алюминиевых пен [2]. Компактные части деталей образуют композитную конструкцию, содержащую детали из пеноматериала. Высота самой длинной из представленных деталей ~130 мм (источник: Fraunhofer – Institute, Germany)

Различные методы получения металлических пен обычно классифицируют по состоянию металла, в котором происходит его обработка [2,3]. В этой связи выделяют четыре вида процессов, соответствующих одному из состояний обрабатываемого вещества (см. рис. 3) [2]. При этом, в зависимости от способа получения пены, можно получать материалы с различной структурой как открытых, так и закрытых пор, и, в зависимости от поставленной задачи, изменять пористость конечного продукта в широких диапазонах (от 0 до ~99 % и даже более) [2, 3]. Примеры структуры металлических пен, полученных различными методами, представлены на рис. 4 [3].



Рис. 3. Классификация различных методов получения металлических пен по состоянию металла, в котором происходит его обработка (схема заимствована из [2])

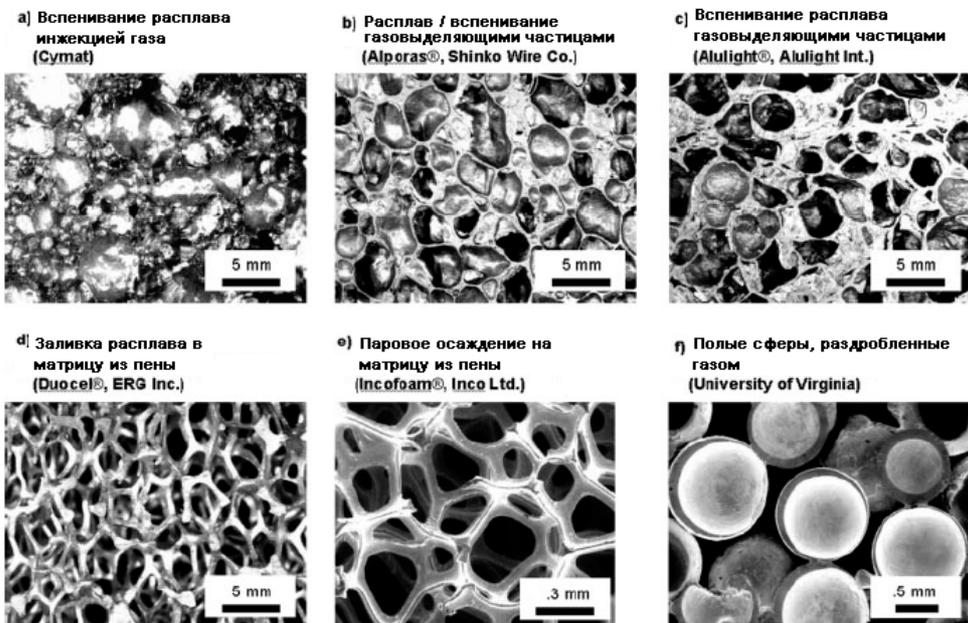


Рис. 4. Примеры структуры стохастических металлических пен, изготовленных различными методами (рисунок заимствован из [3])

Один из способов вспенивания металла (см. рис. 3) заключается в добавлении в его расплав порообразователей, активно разлагающихся при этой температуре с выделением газообразных продуктов распада, за счет которых достигается вспенивание расплавленной массы [1–3]. Последующее охлаждение расплава позволяет получать металлические пены, которые, в случае правильного выбора параметров проведения процесса, характеризуются относительно высокой однородностью пространственной структуры [2] (см. рис. 4, b, 4, c). Для успешной реализации данного метода необходимо скоординировать температуру плавления металла и температурный интервал выделения газа из порообразователя [2, 4]. Если вспенивающий агент будет выделять газ при температуре, которая существенно ниже температуры плавления, то металл начнет расширяться еще в твердом состоянии, в результате чего будут образовываться трещинообразные поры и неравномерная пористая структура. Если же температура разложения вспенивателя будет существенно выше точки плавления, то плотность расплава будет слишком низкой, чтобы обеспечить образование стабильной пены [2, 4].

Наибольшую практическую значимость имеют алюминиевые пены, в первую очередь, благодаря сравнительно низкой температуре плавления данного металла и его доступности [2]. Кроме того, современные технологии получения изделий из алюминиевых пен исключают стадию механической обработки образцов, что значительно удешевляет стоимость конечного продукта. Это достигается тем, что в расплавленный алюминий (или сплав на его основе) каким-либо образом вводят порошок порообразователя, после чего перемешивают смесь, и далее быстро охлаждают, не допуская активного пенообразования. После этого необходимое количество полученного полуфабриката помещают в форму для изготовления требуемой детали, которую впоследствии нагревают, и, затем, охлаждают уже до получения готовой пены (см, например, [5]). Более легким способом введения порообразователя является его смешение с порошком алюминия [6, 7], однако, данный вариант исключает использование дешевого исходного сырья, что приводит к значительному удорожанию технологии производства пены.

Для расплава алюминия в качестве вспенивающего агента наиболее часто используется порошок гидрида титана как наиболее доступный и дешевый материал, имеющий также и наибольшее удельное содержание газа среди других возможных порообразователей (см., например, [2, 4]). При этом, однако, наиболее существенным недостатком данного материала является его склонность к быстрому разложению при нагреве, в то время как для однородного распределения вспенивателя в расплаве алюминия необходимо затратить некоторое время, в течение которого выделение водорода является нежелатель-

ным [4, 5]. Целью данной работы являлся поиск путей повышения термостойкости гидрида титана, а также способов его введения в расплав алюминия, позволяющих добиться получения образцов алюминиевых пен, обладающих достаточно однородной структурой пор.

В данной работе в качестве основного пути повышения термостойкости порошка гидрида титана рассматривалось создание на поверхности частиц экранирующего покрытия, которое бы препятствовало выделению водорода при нагреве, и, тем самым, способствовало бы повышению температуры начала его разложения. В качестве такого покрытия рассматривалось создание оксидных и оксогидридных слоев, образующихся на поверхности частиц гидрида при его предварительном окислении кислородом воздуха [4, 8–10]. Согласно данным термогравиметрического анализа [4, 8, 9], величины смещения температурных пиков максимальной скорости термического разложения предварительно окисленных воздухом в интервале 480–520 °С порошков гидрида титана, могут достигать ~50 градусов по сравнению с исходным порошком. При этом из литературы также известно, что термообработка может сопровождаться значительными потерями водорода из гидрида титана [4, 8, 9]. Поэтому в ходе работы предстояло установить оптимальные режимы проведения окисления гидрида, позволяющие увеличить термостойкость порошка с максимальным сохранением его газосодержания.

Объектом исследования являлся порошок гидрида титана марки «ГТ», изготовленный из титановой губки. Средний размер частиц порошка, определенный микроскопическим методом, составлял ~7 микрон. Термообработка гидрида титана заключалась в прогреве тонких слоев порошка в атмосфере воздуха. Температура окисления для разных партий порошка задавалась в интервале от 440 до 540 °С с шагом 20 градусов. Время выдержки порошка при заданной температуре, выбранное с учетом рекомендаций, данных в работе [8], составляло от одного до трех часов. Более подробно технологические аспекты проведения процесса окисления описаны в работах [11, 12].

Сравнение термостойкости порошков, прогретых на воздухе в различных температурных режимах, проводили волюмометрическим методом путем измерения скорости выделения водорода из навески порошка при заданной температуре разложения (700 °С). Полученные зависимости давления в системе от времени наблюдения представлены на рис. 5. Кроме того, проводилось определение удельного содержания водорода в исследуемых образцах порошка после их окисления, а также количественная оценка объемного содержания непроводящих фаз, находящихся на поверхности частиц гидрида титана, с использованием метода резистометрии. Эти результаты приведены на рис. 6.

Как видно из рис. 5, скорость выделения водорода из гидрида титана,

предварительно окисленного в любом из указанных выше температурных режимах, заметно снижается по сравнению с исходным порошком. При этом значительное увеличение содержания непроводящей фазы на поверхности частиц гидроксида начинается при проведении процесса окисления при температуре ~ 520 °С и выше (см. рис. 6). Кроме того, согласно данным, приведенным на рис.6, увеличение температуры окисления выше ~ 500 °С приводит к заметному уменьшению удельного газосодержания гидроксида после обработки за счет его термического разложения. Как показывают результаты проведенных экспериментов, потери водорода в процессе окисления также значительно возрастают и при увеличении времени прогрева порошка с одного до трех часов при одной и той же температуре, вследствие чего увеличение времени прогрева также является нежелательным. Дальнейшая отработка условий проведения процесса окисления порошка гидроксида титана кислородом воздуха показала, что наилучшей воспроизводимости результатов удается достичь при окислении порошка при температуре ~ 440 °С в течение одного часа. Данный режим окисления, являющийся также наиболее экономичным из всех опробованных режимов, был выбран в качестве оптимального. Более подробный анализ полученных нами результатов исследования процесса окисления порошка гидроксида титана кислородом воздуха сделан в работах [11–13].

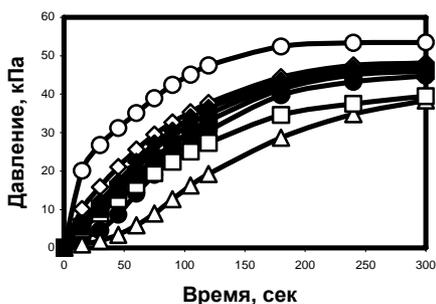


Рис. 5. Зависимости давления водорода от времени в процессе термического разложения при 700°С образцов TiH_2 , окисленных в различных режимах: \circ – исходный TiH_2 ; \square – 540°С, 1 час; Δ – 520°С, 3 часа; \bullet – 520°С, 1 час; \blacksquare – 500°С, 1 час; \blacklozenge – 480°С, 1 час; \blacktriangle – 460°С, 1 час; \blacklozenge – 440°С, 1 час

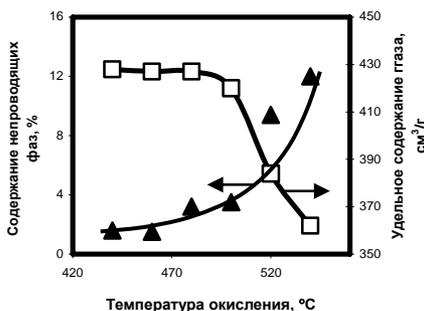


Рис. 6. Зависимости объемного содержания непроводящих фаз (\blacktriangle) и удельного содержания газа в окисленных образцах TiH_2 (\square) от температуры их окисления

Следует упомянуть, что в качестве альтернативного пути повышению термостойкости порошка гидроксида титана рассматривался также вариант использования в качестве потенциального порообразователя более термостойко-

го порошка гидрида циркония [4]. Однако, как показали проведенные эксперименты по получению алюминиевых пен с использованием данного порошка, такой путь не позволяет в полной мере добиться желаемого результата. Это обусловлено тем, что нагрев расплава алюминия до более высокой температуры, требуемой для достижения интенсивного разложения гидрида циркония, приводит к тому, что расплав становится слабовязким, вследствие чего выделяющийся водород свободно уходит из него в окружающую среду, не образуя требуемую пористую систему. Таким образом, наиболее оптимальным порообразователем для получения алюминиевых пен по результатам данной работы следует считать порошок гидрида титана, предварительно окисленный прогревом на воздухе в указанном выше режиме.

Дальнейшим этапом работы являлась экспериментальная проверка возможности замешивания предварительно окисленного порошка гидрида титана в жидкий алюминий с получением гомогенной системы. Проведенные на специально созданной установке опыты по засыпанию данного материала в жидкий алюминий в количестве ~1,0 % масс. показали, что выбранный порообразователь удается замешать в расплав с использованием механического перемешивания в течение 2–3 минут с сохранением достаточного количества неразложившегося гидрида, необходимого для дальнейшего вспенивания металла. Аналогичные опыты были проведены нами также и с замешиванием в расплав алюминия твердых тугоплавких частиц (оксидов, боридов и карбидов металлов), необходимых для формирования прочного каркаса ячеек пористой структуры пены [1, 2]. Полученные результаты подтвердили возможность получения достаточно однородного распределения данных материалов в объеме расплава за аналогичное время, вследствие чего был сделан вывод о том, что замешивание порообразователя и тугоплавкого армирующего компонента в расплав алюминия (или сплава на его основе) целесообразно проводить в одну стадию.

Следующей технологической операцией являлось получение гранул из расплава металла с замешанным в него порообразователем путем продавливания расплава под давлением через отверстия в специальном аппарате – грануляторе, с последующим охлаждением и кристаллизацией гранул в водяной ванне (см. рис. 7). Проведенное гранулирование расплава алюминия с замешанным в него предварительно окисленным гидридом титана в количестве ~1,0 % масс. позволило получить плотные металлические гранулы, содержащие ~0,34 % масс. гидрида титана (см. рис. 8, слева). Это свидетельствовало

о том, что предварительная термообработка позволила сохранить от разложения и распределить в объеме металлического сплава примерно третью часть порообразователя от изначально введенного количества. Металлографические исследования срезов полученных гранул показали, что твердость включений в металлической матрице соответствовала твердости гидрида титана, который был достаточно равномерно распределен в объеме металла (см. рис. 9).



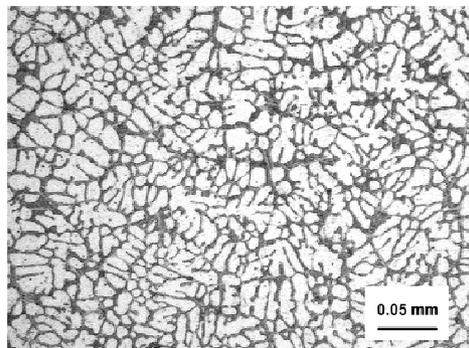
Рис. 7. Формирование капель расплава алюминия, содержащего порообразователь, на выходе из гранулятора (источник: ОАО «ВИЛС», Россия)



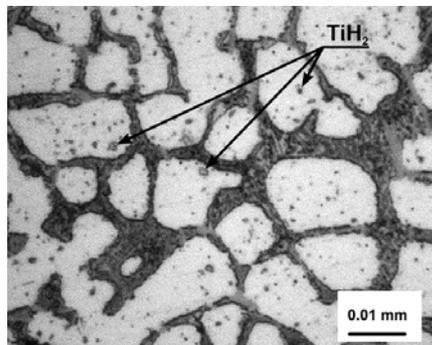
Рис. 8. Гранулы алюминия, содержащие порообразователь, после их охлаждения: слева – плотные, до вспенивания, справа – пористые, после вспенивания

Заключительной операцией получения образцов алюминиевой пены являлось расплавление полученных на предыдущей стадии гранул, вспенивающихся за счет разложения остатков содержащегося в них порообразователя [2, 5]. Вспенивание гранул, полученных в нашей работе, приводило к увеличению их объема в 2–4 раза, и получению образцов металлической пены с плотностью (0,7–1,4) г/см³ (см. рис. 8, справа).

В процессе выполнения работы были получены различные образцы пеноалюминия, некоторые из которых представлены на рис. 10. Проведенные эксперименты показали, что направленное изменение различных технологических факторов позволяет в широких пределах варьировать структуру, а также размеры и морфологию пор получающихся образцов (см. рис. 10–12).



а)



б)

Рис. 9. Микроструктура алюминиевых гранул, содержащих включения окисленного гидрида титана, до их вспенивания (при различных степенях увеличения)

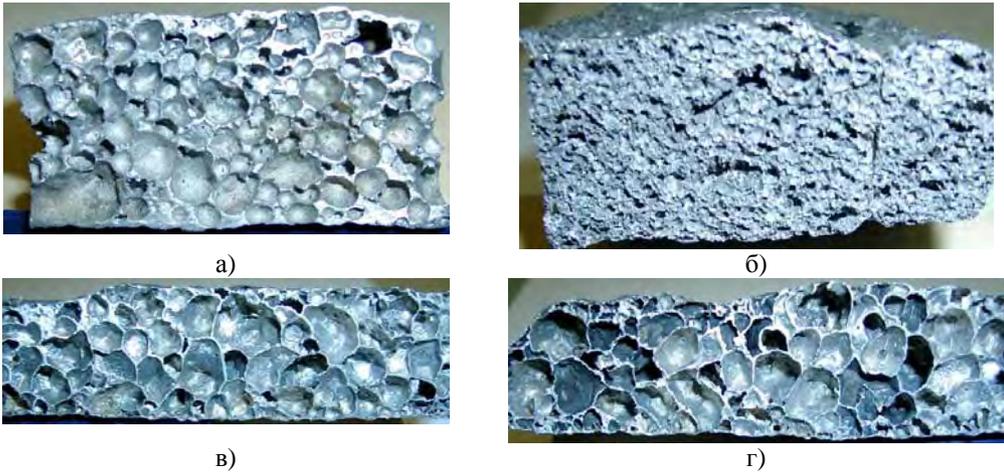


Рис. 10. Поперечные срезы образцов алюминиевых пен, полученных в данной работе, имеющих различную структуру и морфологию пор

Экспериментальная отработка также показала, что одним из наиболее важных факторов, влияющим на успешное прохождение всей технологической цепочки получения алюминиевой пены, является внешнее давление над расплавом, создаваемое водородом или инертным газом. Наряду с предварительным окислением гидрида, замешивание порообразователя в расплав алюминия при повышенном внешнем давлении также способствует дополнительному замедлению процесса разложения вспенивающего агента. Кроме того, дальнейшее гранулирование расплава при повышенном внешнем давлении позволяет зафиксировать частицы порообразователя в диспергируемых каплях, а проведение заключительной операции вспенивания образовавшихся гранул при повышенном давлении снижает вероятность коагуляции образующихся пор, и способствует получению наиболее однородной пористой структуры пеноалюминия.

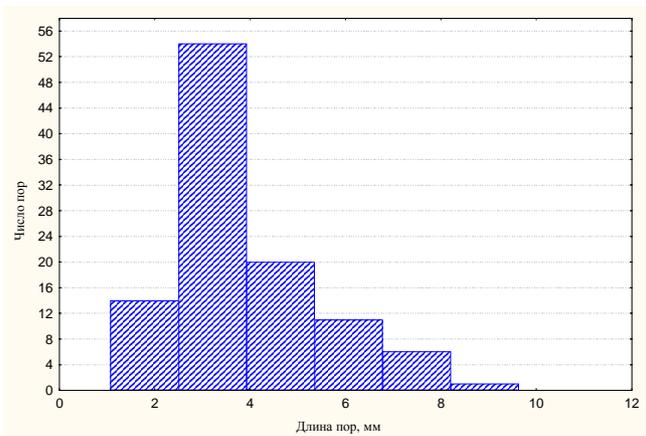


Рис. 11. Распределение по размеру пор образца, изображенного на рис. 10,а

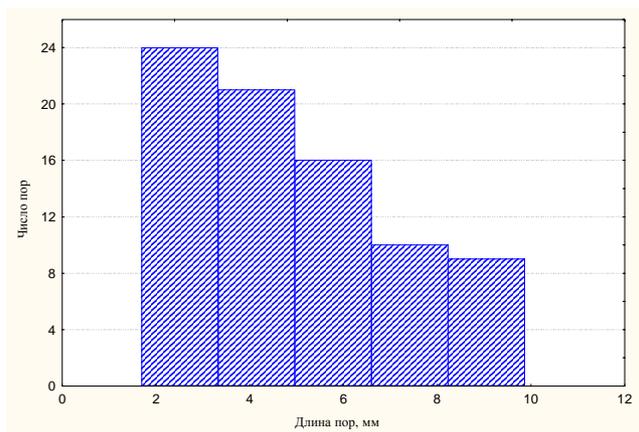


Рис. 12. Распределение по размеру пор образца, изображенного на рис. 10,г

Таким образом, в ходе работы показана возможность получения алюминиевых пен с различной структурой и морфологией перспективным способом. Данный способ включает в себя расплавление исходного металлического алюминия (или сплава на его основе), введение в него порошка предварительно модифицированного порообразователя и (при необходимости) тугоплавких армирующих компонентов, механическое перемешивание полученной системы, гранулирование частиц расплава с их последующим охлаждением и кристаллизацией в воде и завершающую стадию вспенивания полученных гранул, предварительно помещенных в форму заданной геометрии. При этом основное преимущество предлагаемого способа заключается в решении одной из наиболее значимых технологических проблем получения алюминиевых пен, связанных с преждевременной потерей газа порообразователем в процессе его введения в расплавленную металлическую матрицу. На способ получения полуфабриката для изготовления изделий из пенометаллов получен патент [14].

Представленная работа получила Золотую медаль и диплом 37-го Международного салона изобретений, новых технологий и продукции «Женева-2009», Швейцария, 1–5 апреля 2009 года. Результаты данной работы могут быть использованы в будущем для оптимизации отдельных стадий промышленного производства алюминиевых пен. При этом целесообразным является продолжение исследований в данном направлении с целью установления четких взаимосвязей между отдельными технологическими факторами производственного процесса и структурой и эксплуатационными свойствами получаемых алюминиевых пен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что наиболее подходящим порошковым порообразователем для использования в процессах получения пен из алюминия или сплавов на его основе является порошок гидрида титана, предварительно окисленный кислородом воздуха в выбранных режимах с целью повышения его термической стабильности.

2. С использованием предварительно окисленного порошка гидрида титана предложен перспективный способ получения металлической пены из алюминия или сплавов на его основе, позволяющий равномерно распределить порообразователь в объеме металла и значительно уменьшить его преждевременное разложение, что благоприятно сказывается на качестве получающейся пены.

Авторы выражают благодарность сотрудникам РФЯЦ-ВНИИЭФ А. В. Стеньгачу, А. А. Шнягину, И. М. Мироновой, И. К. Кремзукову, Г. Ю. Семикову, К. В. Коршунову; сотрудникам Открытого Акционерного Общества – Всероссийского института легких сплавов (ОАО «ВИЛС», г. Москва, Россия) Е. И. Старовойтенко, Л. А. Арбузовой, В. И. Комову, а также коллегам работы David C. Dunand (Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Illinois, USA) и John Banhart (Hahn-Meitner-Institute, Berlin, Germany).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра по проекту МНТЦ №2272.

Список литературы

1. Ashby M. F., Evans A. G., Fleck N. A. et al. Metal foams: a design guide. Boston: Butterworth-Heinemann, 2000.
2. Banhart J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams. Progress in Materials Science, N 46, 2001, p. 559–632.
3. Wadley H. N. G. Cellular metals manufacturing. Advanced Engineering Materials. 2002. Vol. 4, № 10. P. 726–733.
4. von Zeppelin F., Hirscher M., Stanzick H. Composites Science and Technology. 2003, № 63. P. 2293–2300.
5. Simancik F., Schorghuber F. Complex-Shaped Foamed Aluminium Parts as Permanent Cores in Aluminium Castings, in Porous and Cellular Materials for Structural Application. Vol. 521 (Eds. D. S. Schwartz, D. S. Shih, A. G. Evans, H. N. G. Wadley). MRS. San Francisco. CA. 1998, p. 151–157.
6. Baumgärther F., Duarte I. and Banhart J. Industrialization of Powder Compact Foaming Process. Advanced engineering materials. 2000. 2. N 4, p. 168–174.
7. Duarte I. and Banhart J. A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure. Acta Materialia. 2000. N 48, p. 2349–2362.

8. Matijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. et al. Modification of titanium hydride for improved aluminium foam manufacture. *Acta Materialia*. 2006. N 54, p. 1887–1900.
9. Kennedy A. R., Lopez V. H. *Materials Science and Engineering A*. 2003. Vol. 357, N 1–2, p. 258–263.
10. Gromov A. R., Kouznetsova N. N., Yudina S. L., Lunin V. V. The investigation of titanium hydride oxidation process. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 261, Issues 1–2. 1997. P. 269–274.
11. Mokrushin V. V., Tsarev M. V., Sten'gach A. V. et al. A study of the oxidation of titanium hydride powder by measurements of its electrical resistance. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010. Vol. 84, N 4, p. 679–68.
12. Tsarev M. V., Mokrushin V. V., Sten'gach A. V. et al. Investigation of the oxidation process of titanium hydride powder by control of its electrical resistance. Proceeding of the Fourth International School for young scientists and specialists «Interaction of hydrogen isotopes with structural materials» (IHISM-08 Junior). Russia. Nizhniy Novgorod. July 04–08, 2008, p. 339–343.
13. Tsarev M. V., Korshunov K. V., Mokrushin V. V. et al. Working out of a method of powder materials' impedance spectroscopy with reference to metal hydrides studies. Book of abstracts of the Eight International School for young scientists and specialists «Interaction of hydrogen isotopes with structural materials» (IHISM-12 Junior). Russia. Nizhniy Novgorod. September 17–21, 2012, p. 122–123.
14. Бережко П. Г., Тарасова А. И., Кузнецов А. А., Анфилов Н. В. Способ получения полуфабриката для изготовления пенометалла. Патент РФ № 2312913, 2006; Бюллетень изобретений и товарных знаков, 2007, № 35.