

УДК 54.055; 669

# 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**

*Один из способов получения металлической пены заключается в добавлении в расплав металла порошков металлических гидридов, активно выделяющих при этой температуре газообразные продукты, вспенивающие расплавленную массу. При получении алюминиевых пен наиболее часто используется порошок гидроксида титана, главным недостатком которого является нехватка термической стабильности, приводящая к преждевременной потере газа в процессе введения порошка в расплавленный металл. В работе предложен способ подавления нежелательного процесса преждевременного разложения гидроксида титана, позволяющий получать алюминиевую пену с различной структурой пор.*

## *Введение*

Весьма перспективными конструкционными материалами, 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].

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: пары металла, расплав металла, порошок металла, ионы металла [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 пределах [2, 3].

Один из способов вспенивания металла заключается в добавлении в его расплав порообразователей, активно разлагающихся при этой температуре с выделением газообразных продуктов распада, за счет которых достигается вспенивание расплавленной массы [1–4]. Последующее охлаждение расплава позволяет получать металлические пены, которые в случае правильного выбора параметров проведения процесса характеризуются относительно высокой однородностью пространственной структуры [2]. Для успешной реализации данного метода необходимо скоординировать температуру плавления металла и температурный интервал выделения газа из порообра-

зователя [2, 5]. 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, 5].

Наибольшую практическую значимость имеют алюминиевые пены, в первую очередь, благодаря сравнительно низкой температуре плавления данного металла и его доступности [2, 4]. 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 затем быстро охлаждают, не допуская активного пенообразования. После этого необходимое количество полученного полуфабриката помещают в форму необходимой детали, которую впоследствии нагревают уже до получения готовой пены (см., например, [6]). Более легким способом введения порообразователя является его смешение с порошком алюминия [7, 8], однако данный вариант исключает использование дешевого исходного сырья, что приводит к значительному удорожанию технологии производства пены.

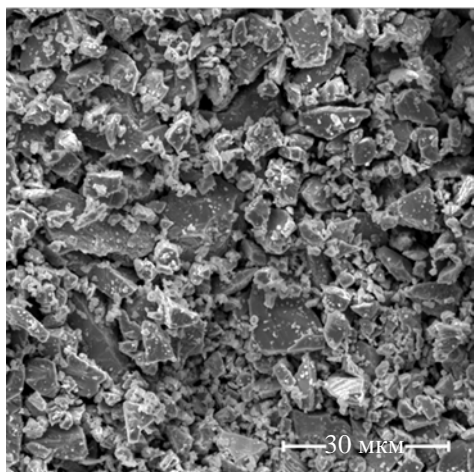
Для расплава алюминия в качестве вспенивающего агента наиболее часто используется порошок гидрида титана как наиболее доступный и дешевый материал, имеющий также и наибольшее удельное содержание газа среди других возможных порообразователей (см., например, [2, 4, 5]). Наиболее существенным недостатком 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 нежелательным [4–6].

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.

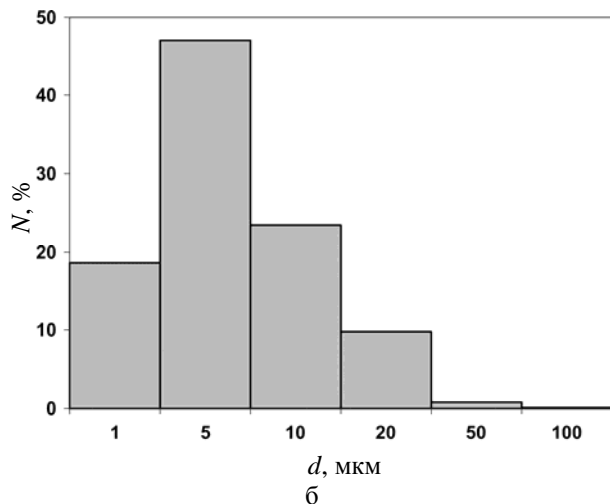
## *Материалы и методы*

В данной работе в качестве основного пути повышения термостойкости порошка гидрида титана рассматривалось создание на поверхности частиц экранирующего покрытия, которое препятствовало бы выделению водорода при нагреве и тем самым способствовало повышению температуры начала разложения. Анализ литературных данных показал, что в качестве такого покрытия могут выступать оксидные и оксогидридные слои, образующиеся на поверхности частиц гидрида при его предварительном окислении кислородом воздуха [5, 9–11]. Согласно данным термогравиметрического анализа [5, 9, 10] смещения температурных пиков максимальной скорости термического разложения предварительно окисленных воздухом в интервале 480–520 °С порошков гидрида титана могут достигать ~50 °С по сравнению с исходным порошком. Из литературы также известно, что термообработка может сопровождаться значительными потерями водорода из гидрида титана [5, 9, 10], что нежелательно с точки зрения дальнейшего использования порошка в качестве порообразователя. 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 (рис. 1,а). Числовое распределение частиц гидрида по размерам, полученное методом оптической микроскопии, показано на рис. 1,б; средний размер частиц, определенный данным методом, составляет  $\sim 7$  мкм.



а



б

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение порошка гидрида титана (а) и распределение частиц по размерам, полученное методом оптической микроскопии (б)

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 °С. Время выдержки порошка при заданной температуре, выбранное с учетом рекомендаций [9], составляло 1–3 ч. Подробнее технологические аспекты проведения процесса окисления описаны в работе [12].

## Результаты и обсуждение

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. 2. Кроме того, определялось удельное содержание водорода  $V$  в исследуемых образцах порошка после их окисления, а также количественно оценивалось объемное содержание непроводящих фаз  $C$  на поверхности частиц гидрида титана с помощью метода резистометрии (см., например, [12, 13]). Эти результаты приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 2, скорость выделения водорода из гидрида титана, предварительно окисленного в любом из вышеуказанных температурных режимов, заметно снижается по сравнению с исходным порошком. При этом значительное увеличение содержания непроводящей фазы на поверхности частиц гидрида начинается при проведении процесса окисления при температуре  $\sim 520$  °С и выше (см. рис. 3). Кроме того, согласно данным, приведенным на рис. 2, увеличение температуры окисления выше  $\sim 500$  °С приводит к заметному уменьшению удельного газосодержания гидрида после обработки за счет его термического разложения. В то же время потери водо-

рода в процессе окисления 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  $\sim 440$  °С в течение часа. Данный режим окисления, оказавшийся также наиболее экономичным из всех опробованных режимов, был, в конечном итоге, выбран в качестве оптимального. Подробный анализ полученных результатов исследования процесса окисления порошка гидроксида титана кислородом воздуха с помощью методов, указанных в данной работе, проведен в статье [12].

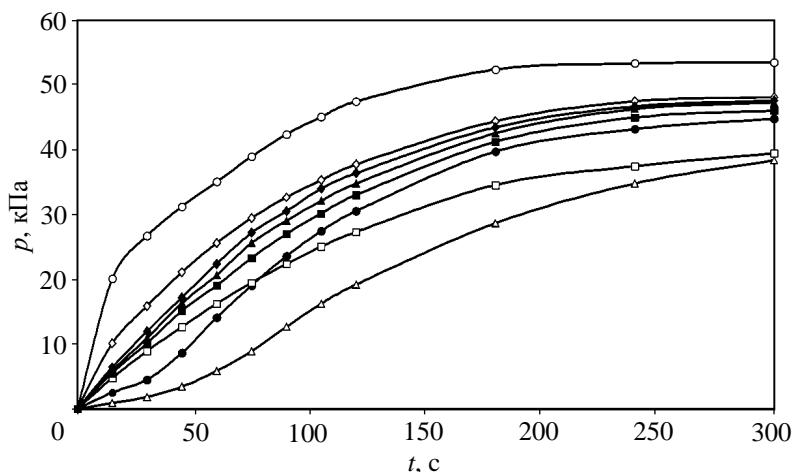


Рис. 2. Зависимости давления водорода в системе от времени в процессе термического разложения при 700 °С образцов гидроксида титана, окисленных в различных режимах:  $\circ$  – исходный порошок;  $\diamond$  – 440 °С, 1 ч;  $\blacktriangle$  – 460 °С, 1 ч;  $\blacklozenge$  – 480 °С, 1 ч;  $\blacksquare$  – 500 °С, 1 ч;  $\bullet$  – 520 °С, 1 ч;  $\triangle$  – 520 °С, 3 ч;  $\square$  – 540 °С, 1 ч

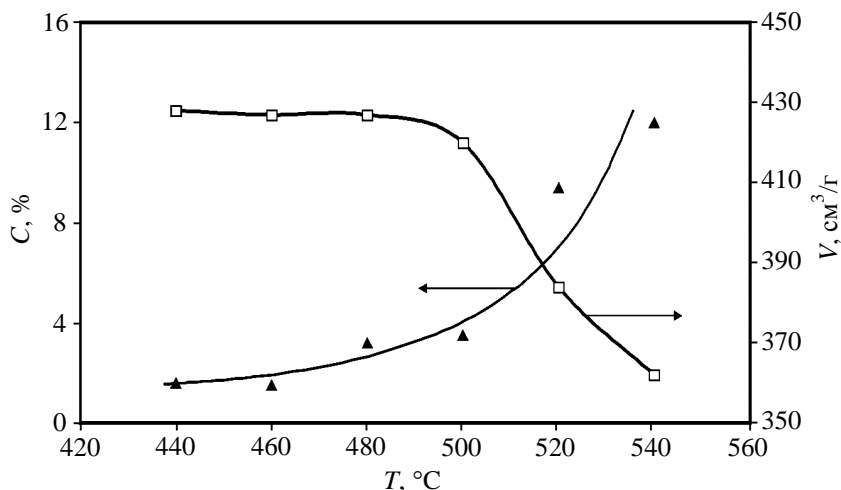


Рис. 3. Зависимости объемного содержания непроводящих фаз  $C$  ( $\blacktriangle$ ) и удельного содержания газа  $V$  ( $\square$ ) в окисленных образцах гидроксида титана от температуры окисления

Следует упомянуть, что в качестве альтернативного пути повышения термостойкости порошка гидрида титана рассматривался вариант использования в качестве потенциального порообразователя более термостойкого порошка гидрида циркония [5]. Однако, как показали проведенные авторами 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 слабвязким, 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 однородной системы. Проведенные на специально созданной установке опыты по засыпанию данного материала (массовое содержание  $\sim 1,0\%$ ) в расплав металла показали, что выбранный порообразователь удается замешать с использованием механического перемешивания в течение 2–3 минут с сохранением достаточного количества неразложившегося гидрида, необходимого для дальнейшего вспенивания металла. Были проведены аналогичные опыты по замешиванию 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 сплав 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. Проведенное сотрудниками ОАО «Всероссийский институт легких сплавов» гранулирование расплава алюминия с замешанным в него предварительно окисленным гидридом титана (массовое содержание  $\sim 1,0\%$ ) позволило получить плотные металлические каплеобразные гранулы размером в несколько миллиметров, в которых, согласно проведенному анализу, массовое содержание гидрида титана составляло  $\sim 0,34\%$ . 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. Проведенные нами металлографические исследования срезов полученных гранул показали, что твердость включений в металлической матрице соответствовала твердости гидрида титана, который был достаточно равномерно распределен в объеме металла (рис. 4).

Заключительной операцией получения образцов алюминиевой пены являлось расплавление полученных на предыдущей стадии гранул, вспенивающихся за счет разложения остатков содержащегося в них порообразователя [2, 6]. Вспенивание гранул, полученных в данной работе, приводило к увеличению их объема в 2–4 раза и получению образцов металлической пены с плотностью  $0,7–1,4 \text{ г/см}^3$ . В процессе выполнения работы были получены различные образцы пеноалюминия, некоторые из которых представлены на рис. 5. Проведенные эксперименты показали, что направленное изменение различных технологических факторов позволяет в широких пределах варьировать структуру, а также размеры и морфологию пор образцов.



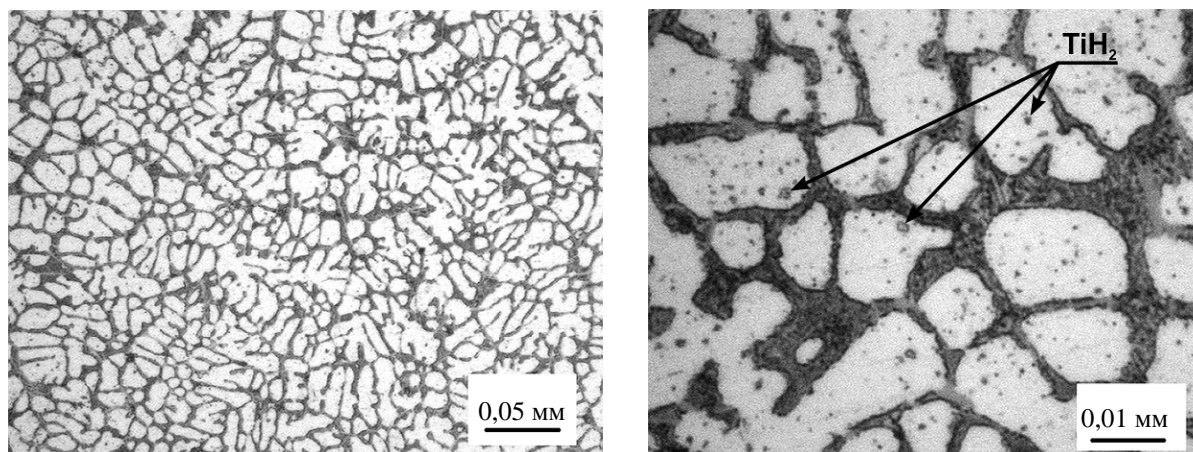


Рис. 4. Микроструктура алюминиевых гранул, содержащих включения окисленного гидрида титана, до их вспенивания при различных степенях увеличения

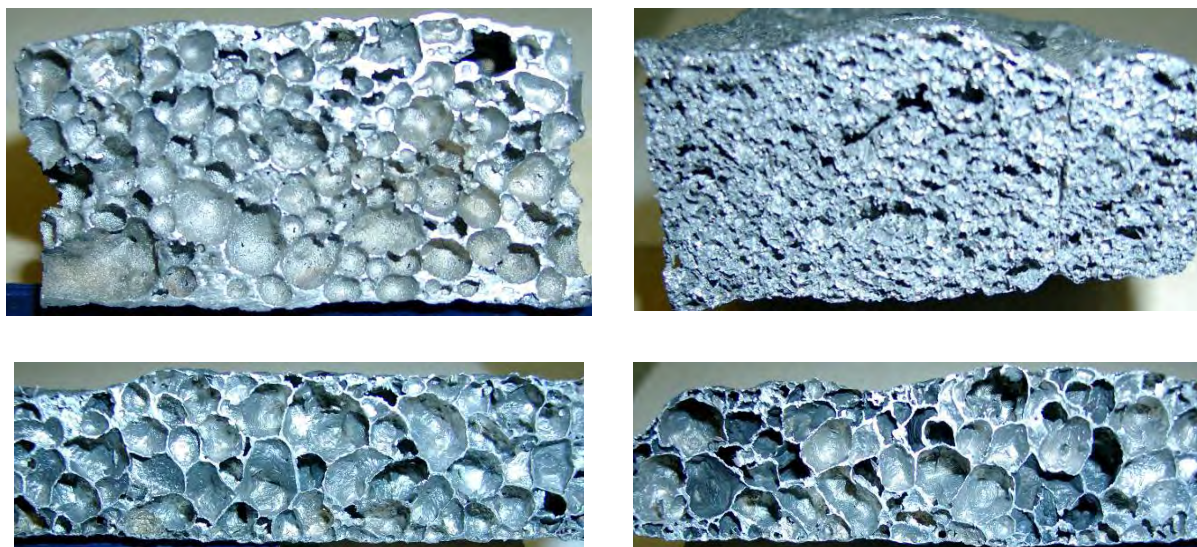


Рис. 5. Поперечные срезы полученных в данной работе образцов алюминиевых пен, имеющих различную структуру и морфологию пор

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.

Таким образом, в ходе работы продемонстрирована возможность получения алюминиевых пен с различной структурой и морфологией пор перспективным способом. Данный способ включает в себя следующие стадии: расплавление исходного металлического алюминия (или сплава на его основе); введение в него порошка предварительно модифицированного порообразователя и (при необходимости) тугоплавких армирующих компонентов; механическое перемешивание системы; гранулирование частиц расплава с их последующим охлаждением и кристаллизацией в воде; вспенивание полученных гранул, предварительно помещенных в форму требуемой геометрии. 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].

### ***Заключение***

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 при температуре  $\sim 440$  °С в течение часа с целью повышения его термической стабильности.

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

### ***Благодарности***

Авторы выражают благодарность сотрудникам РФЯЦ-ВНИИЭФ А. В. Стеньгачу, А. А. Шнягину, В. Н. Тараканову, И. М. Мироновой, И. К. Кремзукову, Г. Ю. Семикову; сотрудникам ОАО «Всероссийский институт легких сплавов» Е. И. Старовойтенко, Л. А. Арбузовой и 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 Mater. Sci. 2001. N 46. P. 559–632.

3. Wadley H.N.G. Cellular metals manufacturing // Adv. Engin. Mater. 2002. Vol. 4, N 10. P. 726–733.
4. Анфилов Н. В., Кузнецов А. А. Применение гидридов металлов в процессе получения алюминиевых пен // Альтернативная энергетика и экология. 2003. Спец. вып. С. 104.
5. Zeppelin F. von, Hirscher M., Stanzick H. Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals // Composites Sci. and Techn. 2003. N 63. P. 2293–2300.
6. Simancik F., Schorghuber F. Complex-shaped foamed aluminum parts as permanent cores in aluminum castings, in porous and cellular materials for structural application / Eds. D. S. Schwartz, D. S. Shih, A. G. Evans, H. N. G. Wadley. – San Francisco: MRS, 1998. P. 151–157.
7. Baumgärther F., Duarte I., Banhart J. Industrialization of powder compact foaming process // Adv. Engin. Mater. 2000. Vol. 2, N 4. P. 168–174.
8. Duarte I., Banhart J. A study of aluminium foam formation – kinetics and microstructure // Acta Mater. 2000. N 48. P. 2349–2362.
9. Matijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. et al. Modification of titanium hydride for improved aluminum foam manufacture // Acta Mater. 2006. N 54. P. 1887–1900.
10. Kennedy A. R., Lopez V. H. The decomposition behavior of as-received and oxidized TiH<sub>2</sub> foaming-agent powder // Mater. Sci. and Engin. A. 2003. Vol. 357, N 1–2. P. 258–263.
11. Gromov A. R., Kouznetsova N. N., Yudina S. L., Lunin V. V. The investigation of titanium hydride oxidation process // J. of Alloys and Comp. 1997. Vol. 261, Iss. 1–2. P. 269–274.
12. Царев М. В., Мокрушин В. В., Стеньгач А. В. и др. Исследование процесса окисления порошка гидрида титана методом измерения его электрического сопротивления // Журнал физ. химии. 2010. Т. 84, № 4. С. 767–772.
13. Mokrushin V. V., Tsarev M. V. Resistivity measurements for characterization of SHS powders // Int. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2007. Vol. 16, N 2. P. 96–104.
14. Пат. 2312913 РФ, МПК С22С1/08, В22F9/08. Способ получения полуфабриката для изготовления пенометалла / П. Г. Бережко, А. И. Тарасова, А. А. Кузнецов, Н. В. Анфилов // Бюллетень изобретений и товарных знаков. 2007. № 35.

## **The Use of Metal Hydrides as Pore-Forming Materials at Metal Foaming**

N. V. Anfilov, A. A. Kuznetsov, P. G. Berezhko, A. I. Tarasova, I. A. Tsareva,  
V. V. Mokrushin, M. V. Tsarev, I. L. Malkov

*One of the ways of metal foam producing is to add into the melted metal pore-formers which are actively emit gaseous products at this temperature and are responsible for melt foaming. When producing aluminum foams, titanium hydride powder is used most frequently, but its main disadvantage is insufficient thermal stability which results in early gas loss during the introduction of powder into the melted metal. One of the possible ways of suppression of early titanium hydride decomposition during foam formation which can leads to produce aluminum foam with regular structure is proposed.*