

ВЫСОКОПОРИСТЫЙ НИКЕЛЬ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ-ИСПАРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОПОРОШКА И ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ

А. Г. Гнедовец, В. А. Зеленский, А. Б. Анкудинов,
член-корреспондент РАН М. И. Алымов*

Поступило 18.07.2018 г.

Сообщается о создании методами порошковой металлургии высокопористого материала с иерархической структурой на основе нанопорошка никеля и бикарбоната аммония NH_4HCO_3 в качестве порообразователя.

Ключевые слова: иерархическая пористость, порошковая металлургия, процесс спекания-испарения, нанопорошок никеля, бикарбонат аммония, порообразователь, проницаемость, механические свойства.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844436-440>

Пористый никель применяется во многих технических приложениях, таких как гетерогенный катализ, в теплообменных аппаратах, твёрдотельных топливных элементах. Недавно опубликовано несколько обширных обзоров [1–3], в которых проведён подробный анализ современного состояния исследований в области создания высокопористых металлических материалов, включая никелевые. В последние годы активно развиваются методы их получения способами порошковой металлургии с использованием временных наполнителей пор — порообразователей. При этом последовательно проводятся процессы прессования смесей порошков металла и порообразователя, удаления порообразователя и спекания металлических порошков. Здесь можно выделить два основных направления в порошковой технологии. Это получение высокопористых металлов в результате проведения процесса спекания-испарения (ПСИ, или SEP — sintering-evaporation process) с использованием термически нестойких порообразователей [4] и процесса спекания-растворения (ПСП, или SDP — sintering-dissolution process) при использовании порообразователей, вымываемых водой или другими растворителями [5].

Особый интерес представляют материалы, имеющие мультимодальное распределение пор по размерам, иначе — материалы с

иерархической пористостью [6, 7]. Улучшенные транспортные свойства в таких материалах обусловлены наличием соединённых между собой окнами-перешейками пор большого размера (макропор). Поры малых размеров (микро- и нанопоры) совместно с микрорельефом, создаваемым частично спечёнными металлическими частицами, обеспечивают большую удельную поверхность, что важно для практического использования в катализе, так как на поверхности происходят адсорбция и химические превращения реагентов. Технология порошковой металлургии позволяет получать макропоры за счёт крупных частиц порообразователя, при этом микро- и нанопоры создаются благодаря использованию высокодисперсных металлических порошков.

Насколько известно авторам, синтез высокопористых объёмных материалов с использованием нанопорошков Ni ранее не проводился.

При изготовлении пористых образцов осуществлялся ПСИ. Чтобы получить образцы с заданной пористостью ϵ , в экспериментах готовили смеси нанопорошка никеля и микронного порошка бикарбоната аммония, объёмное соотношение которых определяли, исходя из допущения о том, что пористость создаётся главным образом частицами порообразователя.

Прогнозируемые структурные, гидродинамические и механические свойства материалов, получаемых с использованием порообразователей, могут быть оценены на основании классических моделей [8, 9]. Проницаемость K таких материалов

Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова
Российской Академии наук, Москва

* E-mail: alymov.mi@gmail.com

главным образом определяется “узкими местами” (bottlenecks), оказывающими основное сопротивление проходящему потоку жидкости, – окнами, соединяющими друг с другом соседние макропоры:

$$K = \frac{\delta}{\pi R_{sh}} \left(\frac{S_w}{\pi} \right)^{3/2}. \quad (1)$$

Здесь δ – объёмная доля порообразователя (ожидаемая пористость ϵ), R_{sh} – эффективный радиус частиц порообразователя, а площадь окон S_w рассчитывается как

$$S_w = \frac{\pi}{3} \left(\frac{\delta - \delta_0}{1 - \delta_0} \right) R_{sh}^2, \quad (2)$$

где δ_0 – плотность упаковки частиц порообразователя в исходной порошковой смеси ($\delta_0 = 0,64$ для случайной плотной упаковки сферических частиц).

Напряжение начала пластической деформации σ_{pl} металлов с открытой пористостью определяется следующим образом:

$$\sigma_{pl} = C_\sigma \sigma_{ys} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{3/2}, \quad (3)$$

где безразмерный коэффициент $C_\sigma = 0,3$, σ_y – предел текучести, ρ – плотность, индексом s обозначены свойства твёрдого беспористого металла. Для никеля по разным источникам [10] $\sigma_{ys} = 159\text{--}400$ МПа.

Оценки, выполненные по приведённым соотношениям для порообразователя с объёмной долей $\delta = 0,7$ и эффективным радиусом частиц $R_{sh} = 20$ мкм, показывают, что характерный радиус соединяющих макропоры окон равен $R_w = (S_w/\pi)^{1/2} = 4,7$ мкм, а проницаемость и напряжение начала пластической деформации пористого никеля составляют соответственно $K = 1,2 \cdot 10^{-12}$ м² (1,2 Д) и $\sigma_{pl} = 10\text{--}26$ МПа.

Выбор режимов холодного прессования и спекания порошков и исследования свойств пористого никеля проводили в экспериментах с коммерческим нанопорошком никеля со средним размером частиц 68 нм, полученным взрывом проводника (порошок НП1). Этот порошок содержит заметное количество частиц микронных размеров. Для создания бездефектных пористых образцов был синтезирован нанопорошок никеля узкого фракционного состава 110–145 нм (порошок НП2) методом термического разложения формиата никеля [11].

Для получения воспроизводимых результатов измельчённый порошок бикарбоната аммония

просеивали на ситах и выделяли фракцию ~20–40 мкм. Приготовленные порошки металла и порообразователя в заданной пропорции тщательно перемешивали и прессовали под давлением 300 МПа в стальных цилиндрических матрицах с внутренними диаметрами 12 и 27 мм. Высота таких прессовок составляла соответственно ~20 и 10 мм. Полученные “зелёные” прессовки помещали в кварцевую реторту и подвергали химико-термической обработке в печи в потоке газов. Стадии разложения и отгонки порообразователя и последующего спекания проводили без выемки из печи путем переключения газового потока (с Ar на H₂) и изменения температуры обработки (от 120 до 700°C).

Порообразователь (бикарбонат аммония) отгонялся из спрессованных “зелёных” образцов в потоке аргона при температуре 120°C с выдержкой 120 мин. Бикарбонат аммония термически неустоек и при нагревании до температур выше 100°C разлагается на газообразные аммиак, углекислый газ и воду и полностью удаляется из прессовок в процессе термообработки. Спекание нанопорошков проводили в потоке водорода при температуре 700°C (973 К), что составляет $0,6T_m$, где T_m – температура плавления металла, для никеля $T_m = 1728$ К. Время спекания во всех экспериментах составляло 120 мин. При таких режимах пористые образцы из никеля приобретали достаточную механическую прочность и оставались проницаемыми, т.е. сохраняли сквозную пористость.

Плотность и пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Соответствующие данные для разных составов исходных порошковых смесей представлены в табл. 1. Пористость оказалась ниже ожидаемой, которая задаётся объёмной долей порообразователя в порошковой смеси. Это является следствием усадки образцов (порядка ~9% объёму) в процессе спекания объёмной структуры из металлических частиц, из которой удалён порообразователь на предварительной стадии отгонки. Незначительная закрытая пористость

Таблица 1. Плотность и пористость никелевых образцов, спечённых при разных содержаниях нанопорошка (НП) и порообразователя (ПО)

НП/ПО, об.%	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Закрытая пористость, %
40/60	3,99	52,0	3,2
30/70	2,93	66,0	1,0
20/80	2,82	65,8	2,6

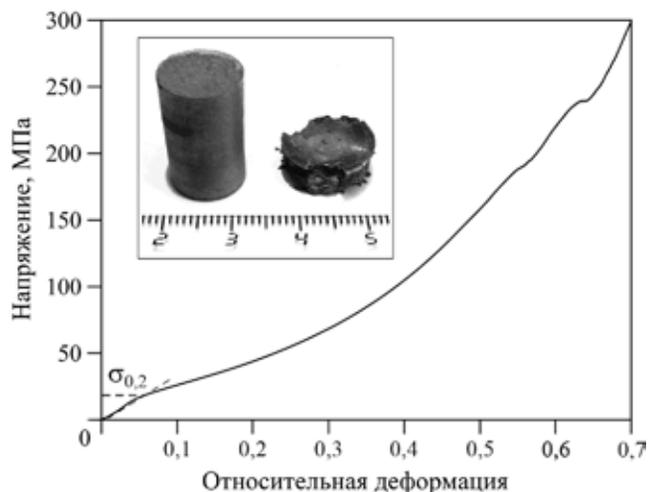


Рис. 1. Кривая статического сжатия пористого никеля. На врезке — исходный и деформированный после механических испытаний образцы.

формировалась, по-видимому, также на стадии спекания. Проницаемость, определённая из закона Дарси путём пропускания дистиллированной воды через пористый образец с пористостью 67% в вакуумируемую колбу Бунзена, составила $6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$ (0,6 Д).

Образцы пористого никеля подвергались механическим испытаниям на сжатие на электромеханической машине INSTRON 3382. Характерная кривая статического сжатия представлена на рис. 1 и имеет вид, свойственный высокопористым металлическим материалам, полученным методами порошковой металлургии [12]. На

диаграмме напряжений нет выраженной площадки текучести, поэтому определялся условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ на начальном линейном участке, который составил $\sigma_{0,2} = 18 \text{ МПа}$. Механическое разрушение образца происходило начиная с напряжений $\sim 180 \text{ МПа}$.

Как показывает электронно-микроскопический анализ (TESCAN VEGA II SBU), сколы образцов имеют сильно разрыхлённую поверхность (рис. 2). Это связано с тем, что уже на стадии разложения бикарбоната аммония внутри образующихся пор создаётся высокое давление газа, приводящее к их разрушению. Давление в изолированной поре P_g , которое рассчитывали, исходя из уравнения состояния идеального газа, и составляет

$$P_g = \frac{3\rho_{sh}RT}{M_{sh}}, \quad (4)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, ρ_{sh} — плотность порообразователя ($1,59 \text{ г/см}^3$), M_{sh} — его молярная масса ($79,1 \text{ г/моль}$). Здесь учтено, что каждая молекула NH_4HCO_3 распадается на три молекулы газообразных продуктов NH_3 , CO_2 и H_2O . При $T = 120^\circ\text{C}$ (393 К) избыточное давление составляет $P_g = 197 \text{ МПа}$. Это давление создаёт растягивающее напряжение в стенках поры, превышающее прочность материала (на этапе отгонки это спрессованная под давлением 300 МПа смесь порошков металла и порообразователя), что приводит к разрыву стенок и препятствует образованию изолированных пор.

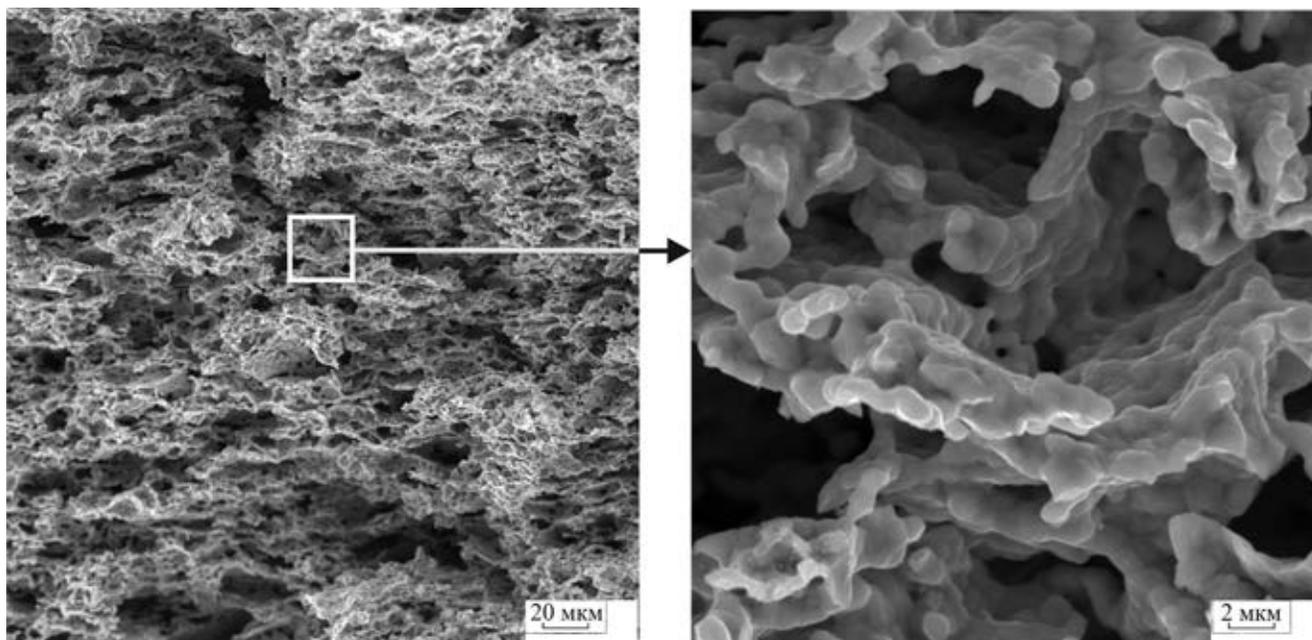


Рис. 2. РЭМ-изображения при разных увеличениях скола пористого никеля, полученного на основе нанопорошка НП2.

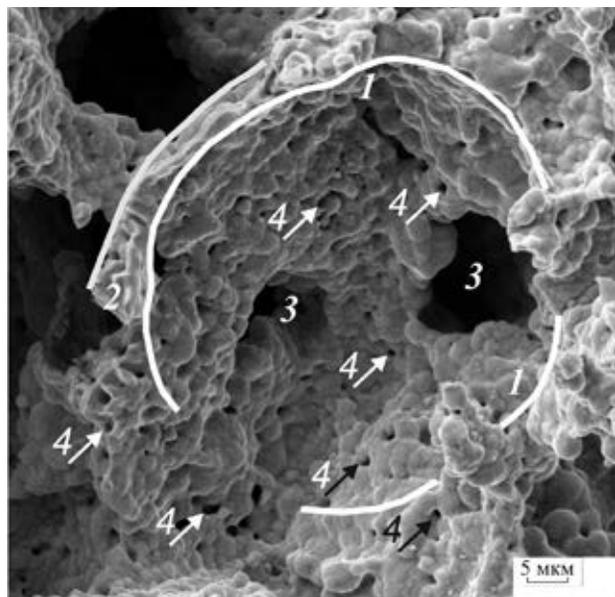


Рис. 3. Структурные элементы пористого никеля: 1 — макропора, 2 — стенка, 3 — окна, 4 — микропоры (указаны стрелками). Основа — нанопорошок НП1.

Основные структурные элементы высокопористого никеля — макро- и микропоры, стенки и окна — показаны на рис. 3. Макропоры имеют округлую форму, а их диаметр соответствует характерному размеру частиц порообразователя. Окна между макропорами окончательно формируются в процессе спекания в местах контакта частиц порообразователя между собой в “зелёной” прессовке. Стенки макропор имеют развитую пористую поверхность. Микропоры в стенках образуются благодаря неполному спеканию частиц никеля.

Согласно классификации [13, 14], иерархически-организованные материалы состоят из структурных элементов, которые обладают собственной структурой и характеризуются своим пространственным масштабом. Образцы пористого никеля, полученные в наших экспериментах, обладают ярко выраженной иерархической структурой и содержат поры трёх иерархических уровней. Размер макропор достигает ~30–50 мкм, макропоры соединены между собой “окнами” с характерным размером 5–10 мкм, а их стенки, состоящие из частично спекённых наночастиц никеля, включают микропоры размером менее 1 мкм.

Следует отметить, что в образцах на основе порошка НП1 присутствуют частицы микронных и субмикронных размеров, содержащиеся в исходном никелевом порошке. Стенки пор пористого никеля, полученного из синтезированного

нанопорошка НП2 узкого фракционного состава, состоят из тонких слоёв частично спекённых нано- и субмикронных частиц. В обоих случаях происходит заметное укрупнение исходных частиц порошков за счёт диффузионного массопереноса в процессе спекания и формирования перешейков между частицами [15].

Таким образом, методами порошковой металлургии в процессе спекания-испарения впервые синтезирован проницаемый высокопористый материал на основе нанопорошка никеля, обладающий ярко выраженной иерархической структурой и содержащий поры трёх пространственных масштабов: макропоры, соединяющие их окна-перешейки и межчастичные микропоры в стенках макропор.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17–03–00337а, и Президиума РАН, программа 34П. Исследования методами электронной микроскопии проведены с привлечением средств государственного задания ГЗ 075–00746–19–00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kränzlin N., Niederberger M. Controlled Fabrication of Porous Metals from the Nanometer to the Macroscopic Scale // *Materials Horizons*. 2015. V. 2. Iss. 4. P. 359–377.
2. Stanev L., Kolev M., Drenchev B., Drenchev L. Open-Cell Metallic Porous Materials Obtained Through Space Holders. Pt I: Production Methods. A Review // *Manufacturing Sci. and Eng.* 2017. V. 139. Iss. 5. 050801.
3. Singh S., Bhatnagar N. A Survey of Fabrication and Application of Metallic Foams (1925–2017) // *J. Porous Materials*. 2017. V. 24. P. 1–18.
4. Laptev A., Bram M., Buchkremer H.P., Stöver D. Study of Production Route for Titanium Parts Combining Very High Porosity and Complex Shape // *Powder Metallurgy*. 2004. V. 47. Iss. 1. P. 85–92.
5. Zhao Y.Y., Sun D.X. A Novel Sintering-Dissolution Process for Manufacturing Al Foams // *Scr. Materialia*. 2001. V. 44. V. 1. P. 105–110.
6. Yuan Z.Y., Su B.L. Insights into Hierarchically Mesoporous Structured Materials // *J. Materials Chem.* 2006. V. 16. Iss. 7. P. 663–677.
7. Изаак Т.И., Водянкина О.В. Макропористые монолитные материалы: синтез, свойства, применение // *Успехи химии*. 2009. Т. 78. № 1. С. 80–92.
8. Despois J.F., Mortensen A. Permeability of Open-Pore Microcellular Materials // *Acta Materialia*. 2005. V. 53. Iss. 5. P. 1381–1388.

9. *Gibson L.G., Ashby M.F.* Cellular Solids, Structures and Properties. 2nd ed. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997. 510 p.
10. Nickel, Cobalt, and Their Alloys / J.R. Davis. Ed. ASM International, 2000. 442 p.
11. *Алымов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Ковалев И.Д., Кочетков Р.А., Шукин А.С., Петров Е.В., Кочетов Н.А.* Пассивация наночастиц никеля при температурах ниже 0° С // Рос. нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 11/12. С. 3–8.
12. *Mondal D.P., Jain H., Das S., Jha A.K.* Stainless Steel Foams Made Through Powder Metallurgy Route Using NH₄HCO₃ as Space Holder // Materials & Design. 2015. V. 88. P. 430–437.
13. *Lakes R.* Materials with Structural Hierarchy // Nature. 1993. V. 361. P. 511–515.
14. *Pérez-Ramírez J., Christensen C.H., Egeblad K., Christensen C.H., Groen J.C.* Hierarchical Zeolites: Enhanced Utilisation of Microporous Crystals in Catalysis by Advances in Materials Design // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. Iss. 11. P. 2530–2542.
15. *Алымов М.И.* Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука, 2007. 168 с.

HIERARCHICALLY STRUCTURED, HIGHLY POROUS NICKEL SYNTHESIZED IN SINTERING–EVAPORATION PROCESS FROM A METAL NANOPOWDER AND A SPACE HOLDER

A. G. Gnedovets, V. A. Zelenskii, A. B. Ankudinov, Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov

Received July 18, 2018

This paper reports on the creation of a highly porous material with a hierarchical structure using powder metallurgy methods based on nickel nanopowder and ammonium bicarbonate NH₄HCO₃ as a space holder.

Keywords: hierarchical porosity, powder metallurgy, sintering–evaporation process, nickel nanopowder, ammonium bicarbonate, space holder, permeability, mechanical properties.