

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.72.Qq, 62.20.fg, 81.05.Rm, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 82.70.Rr

Виготовлення методами порошкової металургії пін зі стопів з пам'яттю форми системи Cu–Al–Ni

Г. Є. Монастирський, Д. О. Сірий*, А. В. Гільчук*, В. І. Коломицев,
Ю. М. Коваль

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*
**Національний технічний університет України «КПІ»,
просп. Перемоги, 37,
03506 Київ, Україна*

В роботі вивчалися можливості одержання металевих пін із матеріалів з пам'яттю форми. Як модельний матеріал, було обрано стоп на основі Cu–Al–Ni, що зазнає мартенситного перетворення. Металеві піни одержували шляхом видалення «знімних» частинок зі спресованої суміші металевого порошку складу Cu–27,6Al–3,6Ni–0,5Ti–0,25Cr ат.% та карбаміду. Розміри сферичних частинок порошку були 1–50 мкм, розміри «знімних» частинок карбаміду (кульок) — приблизно 1 мм. Карбамід видалявся або шляхом термічного розкладу при температурах 150–450°C, або розчиненням і подальшим вимиванням водою. Одержані зразки були закритої або відкритої пористості, залежно від методи ліквідації «знімних» частинок. Деякі зразки відпалювалися при температурах 750–1065°C з метою утворення механічних зв'язків між порошинками. У результаті були одержані зразки металевих пін циліндричної форми, які аналізувалися методами сканівної електронної та оптичної мікроскопії.

In a given work, the possibility of obtaining metallic foams of the shape-memory materials is studied. Cu–Al–Ni-based alloy experiencing the martensitic transformation is chosen as a model material. Metallic foam is prepared by removing 'swap' of particles from the compacted mixture of metallic-powder composition Cu–27.6Al–3.6Ni–0.5Ti–0.25Cr at.% and urea. Sizes of spherical powder particles are of 1–50 microns, the size of the swap particles of urea (balls) is about 1 mm. Urea is removed either by thermal decomposition at 150–450°C, or the dissolution and subsequent leaching with water. The samples obtained are of the closed or open porosity, depending on the method of eliminating the 'swap' of particles. Some samples are annealed at the temperature of 750–1065°C to form a mechanical bond between the particles. As a result, samples of metallic foams of cylindrical shape are analysed

by the scanning electron and optical microscopies.

В работе изучались возможности получения металлических пен из материалов с памятью формы. Как модельный материал, был выбран сплав на основе Cu–Al–Ni, испытывающий мартенситное превращение. Металлические пены получались путём удаления «съёмных» частиц из спрессованной смеси металлического порошка состава Cu–27,6Al–3,6Ni–0,5Ti–0,25Cr ат.% и карбамида. Размеры сферических частиц порошка были 1–50 мкм, размеры «съёмных» частиц карбамида (шариков) — примерно 1 мм. Карбамид удалялся или путём термического разложения при температуре 150–450°C, или растворением и последующим вымыванием водой. Полученные образцы были закрытой или открытой пористости в зависимости от метода ликвидации «съёмных» частиц. Некоторые образцы отжигались при температуре 750–1065°C с целью образования механических связей между пылинками. В результате были получены образцы металлических пен цилиндрической формы, которые анализировались методами сканирующей электронной и оптической микроскопии.

Ключові слова: металічна піна, матеріали з пам'яттю форми, пористість, відкриті та закриті пори.

(Отримано 3 грудня 2010 р.)

1. ВСТУП

Металічна піна — метал або стоп який має коміркоподібну структуру з низькою густиною, що мають високі питому цупкість та шумовбирання, а також низьку теплопровідність [7]. На даний момент існує декілька основних метод одержання металевих пін, які умовно можна розділити на два типи, що пояснюється відмінностями в підходах: метода одержання за допомогою піновірних устав [3, 5] (інжекція газових сумішей) та метода одержання за допомогою так званих «знімних» конструкцій [6–12] («знімних» частинок).

Основою методи одержання за допомогою піновірних устав є пропускання потоку газу через рідкий метал, з наступним його застиганням. Потік газу подається в розтоп металу під деяким тиском, що спричиняє піноутворення. Легка піноподібна суміш піднімається і неперервно відводиться з резервуара, надалі охолоджується до застудіння. Пористість піни регулюється безпосередньо кількістю газу, що подається [3, 5]. Дана методика дозволяє одержувати піноподібні зразки з пористістю до 90%, регульованою дисперсією пор та ступенем однорідності. Зазвичай дана методика застосовується для стопів та металів з невисокою температурою топлення (алюміній).

Більш універсальною є методика з використанням піновірних конструкцій, а також так званих «знімних» частинок, тобто поротвірних агентів. В ролі останніх, зазвичай, використовують хемічні сполуки, які при відносно низьких температурах розкладаються на

леткі продукти, або є розчинними [6–12]. Метода з використанням «знімних» частинок поки що не здобула промислового значення і використовується для лабораторних масштабів. Потенційно дана методика має перспективи широкого використання за рахунок своєї універсальності. Вона дозволяє одержувати піни не тільки з чистих металів, а й стопів і не має обмежень на температуру топлення, отже дозволяє уникнути роботи з рідкими розтопами.

На сьогодні найбільшого розповсюдження одержали алюмінієві [9], залізні [3] та нікелеві [4] піни. Як приклади пін на основі стопів можна згадати жаротривкі суперстопи Ni–Al, Ni–Cr–Al [1], Cu–Al–Zn [11], стоп з пам'яттю форми Ti–Ni [2] та деякі інші. Привабливою перспективою є піна виготовлена на основі стопу з ефектом пам'яті форми. Ефект пам'яті форми найбільш ефективно виявляється саме при деформації матеріалів на згин. Тому в піноподібних структурах типу металеві губки можна очікувати цікавих виявлень цього ефекту. Фактично піни це є структури з великою кількістю перегородок, які при деформації піни змінюють свою форму, а саме згинаються [3, 4].

Високопористі піноподібні матеріали з найбільш поширеного стопу з пам'яттю форми Ti–Ni вже одержували методом самопоширної синтези [22–27], спіканням суміші Ni та TiH₂ в присутності відновника CaH₂ [28, 29] та спіканням сумішей порошку Ti–Ni з солями NaCl, NaF з одночасним термічним розкладанням останніх [9, 10]. Спікання елементних порошоків методом самопоширної синтези супроводжується виділенням додаткових фаз, що погіршують ефект пам'яті форми, — Ni₃Ti, Ni₄Ti₃, Ti₂Ni [25, 27]. Для всіх метод є характерним те, що розміри, кількість та архітектура пор є важко контрольованими. Натомість використання методи «знімних» частинок сферичної форми і контрольованого розміру (наприклад карбаміду), що можуть бути легко видалені при відносно низьких температурах відпалу або розчиненням, вбачається як більш перспективне.

В ролі модельного матеріалу з пам'яттю форми було обрано порошок Cu–Al–Ni. Властивості цього матеріалу добре вивчені. Стоп є стійким до окиснення в доволі широкому діапазоні температур, тому немає необхідності у використанні надчистих інертних газів чи вакууму для виконання як високотемпературного, так і низькотемпературного відпалу. Метою дослідження було вивчити можливості методики одержання пін з порошку Cu–Al–Ni та карбаміду в ролі піноутворюючого агента.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Порошки стопів Cu–27,6Al–3,6Ni–0,5Ti–0,25Cr ат.% було виготовлено методом електроіскряної ерозії, детально описаною в [13–19]. Морфологія порошоків є типовою для всіх металевих порошоків,

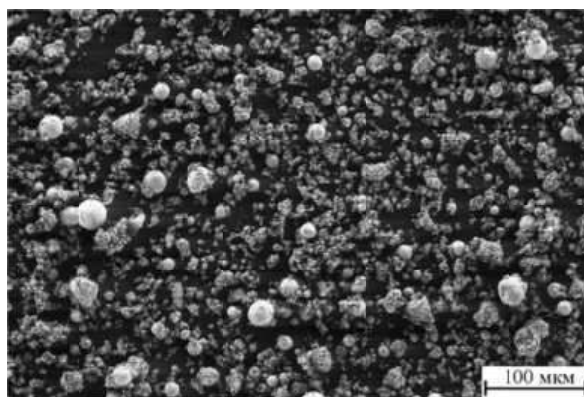


Рис. 1. Порошок Cu–Al–Ni, одержаний методом електроіскряної ерозії.

одержаних електроіскряною методом в криогенних рідинах [16–19]. Порошки складаються з округлих частинок розмірами від 0,1 до 100 мкм, часто-густо обліплених агломератами з дрібних частинок розмірами 50 нм і менше (рис. 1).

Методику одержання металічних пін подано в схематичному вигляді на рис. 2. Чотири основних етапи процесу одержання металічної піни методом порошкової металургії такі: 1 — змішування металічного порошку зі «знімними» частинками для забезпечення рівномірного розподілу останніх; 2 — компактування суміші під тиском, що залежить від обраного вмісту суміші; 3 — ліквідація «знімних» частинок з метою утворення пустого простору на їх місці. Найчастіше використовують два способи ліквідації «знімних» частинок: витримування компакта у водному розчині (3.2 на рис. 2), з метою розчинення «знімних» частинок в ньому або нагрівання до певної температури (3.1 на рис. 2), такої, при якій відбувається розклад останніх, до утворення «зеленого» компакта — зразка з порами, що не пройшов високотемпературний відпал. 4 — безпосереднє спікання «зеленого» компакта за високих температур з метою утворення зв'язків між порошинками.

Досліди виконувались для об'ємних концентрацій карбаміду 25%, 50% та 75%. Вибір об'ємних концентрацій карбаміду відповідає найбільш щільному пакуванню (74% об'єму зайнятого сферичними частинками в кубі), а також менше і більше, ніж щільному. Змішування компонент тривало 20 хв. Результат змішування подано на вставці до рис. 2. Кожна порція суміші компактувалася в прес-формі при тиску 800 МПа. Одержані зразки розмірами $\varnothing 8$ мм і висотою 4–8 мм надалі піддавалися двом способам видалення «знімних» частинок.

Перший спосіб (3.1 на рис. 2) передбачав низькотемпературний відпал з метою розпаду карбаміду. Схема розпаду карбаміду при нагріванні наведена в табл. 1. Для запобігання бурхливому розкла-

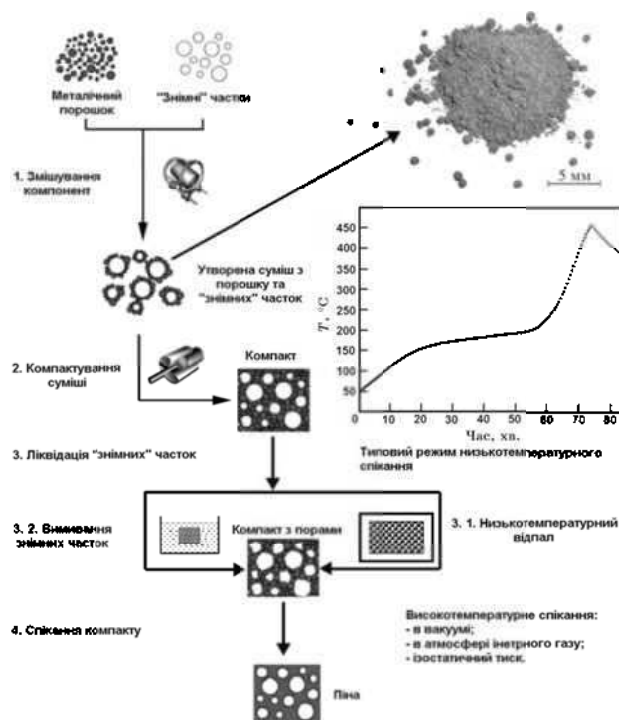


Рис. 2. Схема процесу формування металічної піни. На верхній вставці суміш порошку Cu–Al–Ni з частинками карбаміду після змішування протягом 20 хв.; нижче наведено графік режиму низькотемпературного співнення.

ду карбаміду було вибрано двостадійний режим нагрівання зразка, проілюстрований на вставці до рис. 2.

Інші типи виконання низькотемпературного етапу давали надмірне піноутворення за рахунок повільного нагрівання, під час якого рідкий карбамід змочував порошок. Після розкладу карбаміду в зразку утворювалися пори розміром на порядок менші за розмір «знімних» частинок. За оптимального режиму процес розкладу карбаміду відбувався плавно, про що свідчив пристрій для вимірювання витрат газу з підвищенням температури. В такому разі пори, що утворювалися були розмірами з кульки карбаміду.

Другий спосіб видалення «знімних» частинок передбачав вимивання упродовж 2 діб. В ролі розчинника використовувалася вода за температури 20°C. Хоча розчинність карбаміду зростає з підвищенням температури води від 51,8 г при 20°C до 71,7 г при 60°C, на першому етапі було вирішено обмежитися кімнатною температурою.

У випадку, коли вдавалося одержати «зелений» компакт, виконувався високотемпературний відпал за різними режимами, наведеними в табл. 2.

ТАБЛИЦЯ 1. Схема розпаду карбаміду при нагріванні.

Рівняння	Температура, °С	Агрегатний стан продуктів
$2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \xrightarrow{t \in 150-170^\circ\text{C}} (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH} + \text{NH}_3 \uparrow$	150–170	біурет-кристали, аміак леткий
$3\text{NH}_2\text{—CO—NH—CO—NH}_2 \xrightarrow{t \in 180-200^\circ\text{C}} \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + 3\text{NH}_3 \uparrow$	180–200	ціанурова кислота рідка, аміак леткий
$\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 \xrightarrow{t \geq 360^\circ\text{C}} 3\text{HNCO} \uparrow$	> 360	ціанова кислота летка

ТАБЛИЦЯ 2. Режими високотемпературного відпалу.

Режими	Температура, °С	Тривалість, хв.	Атмосфера	Відновник
ВТ-978-В	978	150	Вакуум 10^{-5} Торр.	—
ВТ-978-Н	978	150	В ампулі $\cong 10^{-5}$ Торр.	CaH_2
ВТ-750-Н	750	180	В ампулі $\cong 10^{-5}$ Торр.	TiH_2
ВТ-1065-В	1065	10	Вакуум 10^{-5} Торр.	—

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Методика низькотемпературного відпалу для ліквідації «знімних» частинок дозволила одержати зразки «зеленої» піни зі зразків з об'ємною частиною карбаміду 50% (рис. 3, *a*). Оптимальна програма для низькотемпературного спікання наведена на вставці до рис. 2. При цьому зі збільшенням об'ємної частини карбаміду до 75%, відбувалося намочування порошку Cu–Al–Ni в рідкому карбаміді в температурному діапазоні 150–180°C, за рахунок великої кількості останнього та порівняно невисокою динамічною в'язкістю рідкого карбаміду. В результаті відпалу порошок втрачає початкове забарвлення, що можливо пов'язано з його взаємодією з карбамідом або агресивним середовищем, яке утворюється під час розкладу карбаміду. Тому було вирішено замінити цей експериментальний етап на еквівалентний, в ролі якого було використано вимивання «знімних» частинок розчинником.

Методика вимивання «знімних» частинок також дозволила одержати зразки «зеленої» піни, але забарвлення зразка не змінилося. Такий підхід дозволив одержати цілісну пористу структуру зразка з об'ємною частиною карбаміду до 75% і вище. Через незначну товщину перегородок між порами зразки «зеленої» піни мають підвищену крихкість. З порівняння зразків «зеленої» піни, одержаних різними методами, видно, що зразки, одержані шляхом вимивання мають структуру близьку до структури піни з відкритими порами. Натомість ті, що одержані шляхом термічного розкладу карбаміду, — із закритими порами.

Оскільки зразки після низькотемпературного відпалу були більш

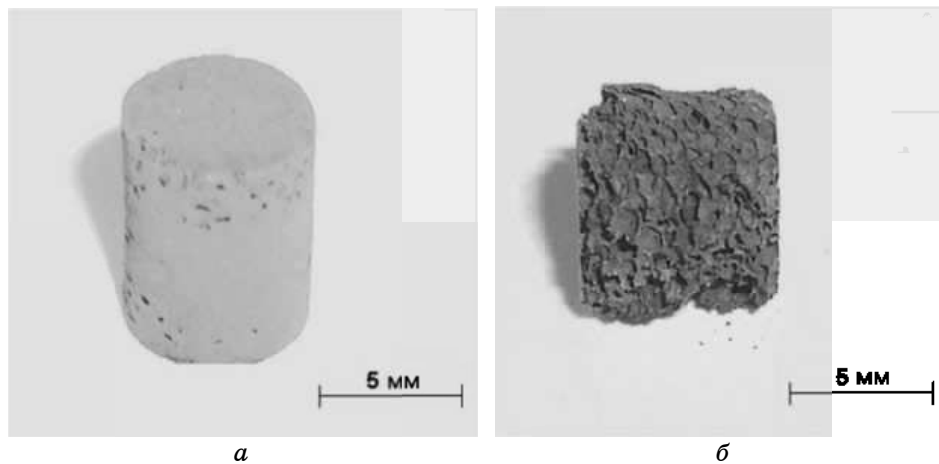


Рис. 3. Зразки «зеленої» піни, одержаної методом: *a* — низькотемпературного відпалу, *б* — вимивання.

механічно стійкими, було вирішено режими високотемпературного відпалу випробувати саме на них. Високотемпературний відпал, що виконувався у вакуумній печі за програмою ВТ-978-В (табл. 2) дав зразок металічної піни (рис. 4), в якому були області як ті, що частково спеклися, так і області з неспеченим порошком Cu-Al-Ni . Такий результат є наслідком або малого тиску, прикладеного під час компактування або окиснення поверхні частинок порошку. Оскільки електричний опір зразка був порядку 30 кОм, останнє припущення є цілком ймовірним.

Для запобігання окисненню поверхні частинок порошку було виконано високотемпературні відпали у вакуумованих кварцових капсулах разом з відновниками. Оскільки в замкненому об'ємі може знаходитись тільки обмежена кількість кисню, вважалось, що це може запобігти окисненню зразка. В якості відновника використовувався порошок CaH_2 або TiH_2 . При нагріві CaH_2 вище температури 600°C він розкладається з виділенням водню, який може відновлювати порошок піни від окиснів. Крім того, активність кальцію в газоподібному і рідкому стані надзвичайно висока [20]. Отже можна сподіватися на його участь, як вбирача кисню. Спікання за програмою ВТ-978-Н дало результат аналогічний тому, що був одержаний за програмою ВТ-978-В.

В другому експерименті в ампулу був закладений TiH_2 , який розкладається з виділенням водню при нагріванні в інтервалі температур $420\text{--}640^\circ\text{C}$ [20]. Температуру відпалу було вирішено знизити, оскільки виділення водню при розкладанні TiH_2 починається при менших температурах. Це дозволяє уникнути інтенсивного окиснення, що є більш ймовірним при більш високих температурах від-

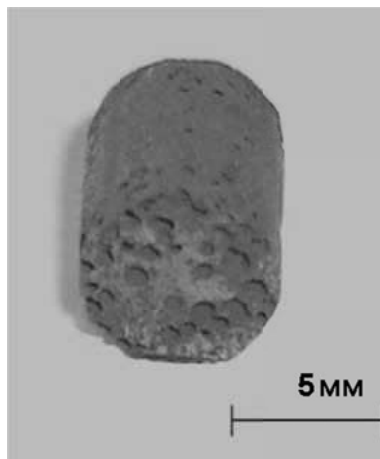


Рис. 4. Досліджуваний зразок після високотемпературного відпалу за програмою ВТ-978-В.

палу. Після відпалу за програмою BT-750-H, зразок перетворився на порошок. Це може свідчити про те, що водень дійсно відновив оксиди, утворивши при цьому газоподібну H_2O . Пари води, що утворилися всередині зразка, розірвали його зсередини. З іншого боку такий самий механізм мав би спрацювати і у випадку з відновником CaH_2 . Те, що він не був задіяний, скоріше свідчить про те, що роль водню, як такого, у відновленні оксидів є предметом окремого дослідження. Зокрема, слід враховувати, що водень може впливати на перебіг реакцій порошку із залишками карбаміду, що ймовірно мало місце в експерименті з TiH_2 .

З метою уникнення інтенсивного окиснення порошку в «зеленому» компактi під час високотемпературного відпалу було вирішено підняти температуру відпалу до $1065^\circ C$, яка є близькою до температури топлення порошку Cu–Al–Ni [21], і одночасно зменшити час відпалу до мінімуму. Результатом спікання за такою програмою (BT-1065-B) став крихкий зразок, на якому було видно вкраплення перетопленого порошку розмірами 0,3–1 мм. Хемічний склад зразка та його морфологію було досліджено методом растрової електронної мікроскопії. Як видно з рис. 5, частинки порошку не спеклися, а їхня поверхня явно зазнала ерозії; чітко видно кулясті вкраплення розтопу. Як розтоп, так і неспечені порошинки мали склад далекий від вихідного, що свідчить про швидкий перерозподіл компонент порошку в процесі перетоплення (табл. 3) порошків або про хемічну взаємодію порошку із середовищем. Весь порошок був окиснений, а в неспечених ділянках було знайдено вуглець.

На поточний момент не можна з впевненістю сказати, що окиснення є результатом взаємодії порошку з киснем або взаємодії з продуктами розпаду карбаміду на кожній зі стадій розпаду (табл. 1). Найявність значної кількості вуглецю свідчить про те, що таке припущення є доволі правдивим.

4. ВИСНОВКИ

Виконані дослідження свідчать, що зразки пін на основі Cu–Al–Ni, одержані шляхом вимивання карбаміду мають структуру близьку до структури піни з відкритими порами; ті, що одержані шляхом термічного розкладу карбаміду — із закритими порами. Крім того, зміна кольору зразка після низькотемпературного відпалу свідчить про реакцію порошку з продуктами розпаду карбаміду.

Належним вибором температури, тривалості спікання або використання відновника не вдалося одержати механічно стійкі зразки піни зі зразків «зелених» компактiв, сформованих шляхом термічного розкладу карбаміду внаслідок взаємодії порошку Cu–Al–Ni з карбамідом або продуктами його розпаду. На поточний момент роз-

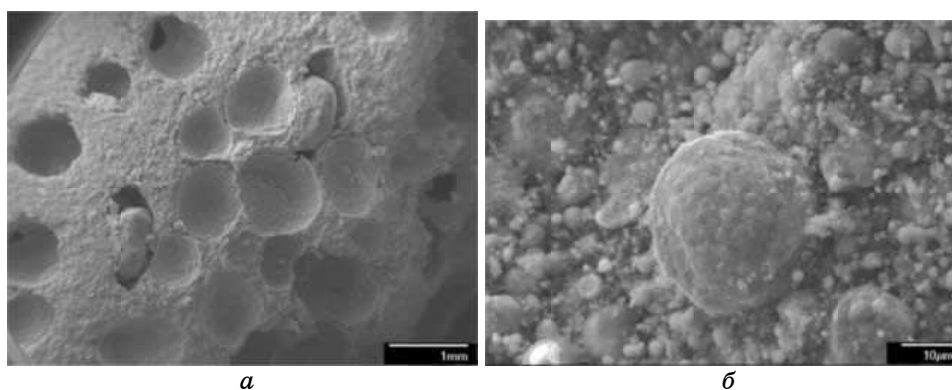


Рис. 5. Морфологія зразка із закритими порами, що було одержано після відпалу за програмою BT-1065-B: *a* — поверхня зразка з вкрапленнями розтопленого порошку (вказано стрілками); *б* — морфологія зламу зразка.

ТАБЛИЦЯ 3. Склад піни, спеченої за програмою BT-1065-B в двох характерних областях.

	Вкраплення, ат. %		Злам, ат. %	
Cu	67,40	78,45	28,57	46,96
Al	16,59	19,3	25,36	41,68
Ni	1,81	2,1	2,14	3,52
Ti			0,43	0,7
Cr	0,13	0,15	0,2	0,33
O	14,07		39,16	
C			4,14	6,81

чинення «знімних» частинок карбаміду для одержання «зеленої» піни з подальшим її спіканням вважається більш перспективним.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. H. Choe and D. C. Dunand, *Acta Materialia*, **52**: 1283 (2004).
2. M. Barrabes, P. Sevilla, J. A. Planell, and F. J. Gil, *Materials Science and Engineering C*, **28**: 23 (2008).
3. Х. Моуала, *Металлургия машиностроения*, **6**: 29 (2000).
4. J.-K. Chang, D.-N. Simon Shong, and W. T. J. Tsai, *Solid State Electrochem.*, **7**, No. 8: 485 (2003).
5. В. К. Тихомиров, *Пены. Теория и практика их получения и разрушения* (Москва: Химия: 1983).
6. Y. Y. Zhao, T. Fung, L. P. Zhang, and F. L. Zhang, *Scripta Materialia*, **52**: 295 (2005).

7. J. Y. Xiong, Y. C. Li, X. J. Wang, P. D. Hodgson, and C. E. Wen, *Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials*, **1**, No. 3: 269 (2008).
8. B. Jiang, N. Q. Zhao, C. S. Shi, and J. J. Li, *Scripta Materialia*, **53**, No. 6: 781 (2005).
9. A. Bansiddhi and D. C. Dunand, *Intermetallics*, **15**, No. 12: 1612 (2007).
10. A. Bansiddhi and D. C. Dunand, *Acta Biomaterialia*, **4**: 1996 (2008).
11. E. M. Castrodeza, C. Mapelli, M. Vedani, S. Arnaboldi, and P. Bassani, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **5–6**: 484 (2009).
12. B. Jiang, N. Q. Zhao, C. S. Shi, X. W. Du, J. J. Li, and H. C. Man, *Materials Letters*, **59**, No. 26: 3333 (2005).
13. А. А Щерба, А. Д. Подольцев, І. Н. Кучерявая, *Технічна електродинаміка*, **4**: 3 (2002).
14. J. Carrey, H. B. Radousky, and A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.*, **95**: 823 (2004).
15. A. E. Berkowitz, M. F. Hansen, F. T. Parker, K. S. Vecchio, F. E. Spada, E. J. Lavernia, and R. Rodriguez, *J. Magn. Magn. Mater.*, **254–255**: 1 (2003).
16. G. E. Monastyrsky, P. A. Yakovenko, V. I. Kolomytsev, Yu. N. Koval, A. A. Shcherba, and R. Portier, *Material Science and Engineering A*, **481–482**: 643 (2008).
17. G. E. Monastyrsky, V. V. Odnozum, V. I. Kolomytsev, Yu. N. Koval', P. Ochin, R. Portier, A. A. Scherba, and S. N. Zaharchenko, *Металлофизика и новейшие технологии*, **30**: 761 (2008).
18. G. E. Monastyrsky, V. I. Kolomytsev, Yu. N. Koval', A. A. Scherba, S. M. Zaharchenko, and R. Portier, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **5**, No. 2: 54 (2007).
19. G. E. Monastyrsky, Yu. N. Koval', A. P. Shpak, R. Ja. Musienko, V. I. Kolomytsev, A. A. Scherba, S. N. Zaharchenko, and P. G. Jakovenko, *Порошковая металлургия*, **5–6**: 3 (2007).
20. P. A. Андриевский, *Материаловедение гибридов* (Москва: Металлургия: 1986).
21. V. Raghavan, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **27**, No. 4: 389 (2006).
22. P. Sevilla, C. Aparicio, J. A. Planell, and F. J. Gil, *Journal of Alloys and Compounds*, **439**: 67 (2007).
23. M. Barrabés, P. Sevilla, J. A. Planell, and F. J. Gil, *Materials Science and Engineering C*, **28**: 23 (2008).
24. B. Y. Li, L. J. Rong, Y. Y. Li, and V. E. Gjunter, *Acta Mater.*, **48**: 3895 (2000).
25. C. L. Chu, C. Y. Chung, P. H. Lin, and S. D. Wang, *Mater. Sci. Eng. A*, **366**: 114 (2004).
26. C. L. Chu, C. Y. Chung, and P. H. Lin, *Materials Science and Engineering A*, **392**: 106 (2005).
27. C. L. Chu, C. Y. Chung, and P. H. Lin, *Materials Letters*, **59**: 404 (2005).
28. B. Bertheville, *Biomaterials*, **27**: 1246 (2006).
29. B. Bertheville and J.-E. Bidaux, *Journal of Alloys and Compounds*, **387**: 211 (2004).