

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ ВПЯМ ХРОМАЛЬ

© 2015 В.Н. Анциферов, В.Г. Гилев, И.Н. Барышников

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Научный центр порошкового материаловедения

Поступила в редакцию 08.02.2015

Приведены результаты рентгенографического исследования высокопористого ячеистого материала системы Fe-Cr-Al. Материалы получали по шликерной технологии из смеси порошков карбонильного железа и лигатуры состава (вес.%) 20%Fe-60% Cr-20%Al. Дополнительно вводили 1,5% дисперсного порошка Со для повышения свойств после промежуточного спекания при 700 °С. Приведены данные о фазовом составе, параметрах решетки и тонкой структуре в исходных порошках и шихте. Исследованы материалы в состоянии промежуточного отжига при 700 оС для удаления полиуретановой подложки и спеченном при 1270 °С состоянии. После промежуточного отжига фиксируются три ОЦК фазы. После окончательного спекания состояние близко к однофазному.

Ключевые слова: высокопористые ячеистые материалы, Fe-Cr-Al

ВВЕДЕНИЕ

Высокопористый ячеистый материал (ВПЯМ) хромаль используется для создания энергетического каталитического реактора — парогенератора, работающего на газе, с блочным инфракрасным каталитическим тепловыделяющим элементом для производства тепла. Пластины из ВПЯМ хромаль при этом используются как теплоэнергетический элемент: каталитический реактор-парогенератор, позволяющий проводить беспламенное глубокое окисление топлива при температурах в реакторе ниже 1000 °С, что практически полностью исключает образование оксидов азота NO_x, а также СО [1,2].

Другим перспективным применением ВПЯМ системы Fe-Cr-Al является структурированные носители катализаторов для превращения природного газа и биотоплива в сингаз и водород [3]. Рабочие температуры ВПЯМ хромаль при этом лежат в среднем интервале температур (600-800 °С), где они могут конкурировать с материалами аналогичного применения на основе керамик.

Для высоких температур эксплуатации до 1000 °С и для совместимости с каталитическими покрытиями необходимы специальные состав сплава и предварительная обработка материала. Сплавы NiFeCrAl и FeCrAl являются перспективными кандидатами в отношении устойчивости

к окислению из-за того, что в них содержится алюминий, что позволяет сформировать слой оксида алюминия, который и обеспечивает сопротивление долгосрочному окислению при температурах >950 ° С [4].

Материалы системы Fe-Cr-Al в компактном состоянии интенсивно исследуются, разработаны также технологии получения подобных материалов методом порошковой металлургии. Большое внимание уделяется изучению процессу окисления, поиску легирующих элементов, повышающих стойкость к окислению, исследованиям состава и структуры оксидных пленок [5, 6]. Так для высокопористого материала из волокон FeCrAl показано, что малое количество добавки Si ведет к значительному улучшению стойкости к окислению [7].

Технология получения ВПЯМ хромаль разработана недавно [8, 9] и требует дальнейшего совершенствования. Закономерности и рекомендации по составу, найденные для компактных и пористых волокнистых материалов требуют перепроверки при получении ВПЯМ методами шликерной порошковой технологии, что обусловлено специфическими требованиями обеспечения уплотнения уже на ранних технологических стадиях предварительного отжига.

Настоящая работа имеет целью изучение закономерностей фазо- и структурообразования в процессе подготовки шихты и на стадиях термообработки.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения образцов ВПЯМ хромаль использовали порошки карбонильного железа Р-20, лигатуры Fe₂₀Cr₆₀Al и добавка высокодисперсного порошка кобальта в соотношении для полу-

Анциферов Владимир Никитович, академик РАН, доктор технических наук, профессор, научный руководитель.

E-mail: director@pstu.ru

Гилев Виктор Григорьевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

E-mail: Xray@pm.pstu.ac.ru, vgilev@pstu.ru

Барышников Иван Николаевич, аспирант, старший научный сотрудник. E-mail: ivanbin@mail.ru

чения состава Fe-18%Cr-6%Al-1,5%Co. Порошок лигатуры подвергали помолу в атмосфере аргона в вибромельнице MB0,005 в течение 32 ч при навеске 1,5 кг и соотношении порошок/шары = 1/10. После смешивания в шихту вводили раствор ПВС для получения шликера. Полиуретановую ячеистую структуру готовили из вспененного полиуретана по стандартной методике [10, 11]. Затем проводили пропитку полиуретановую ячеистой структуры шликером с последующим обжатием на валках для удаления избытка шликера. Термообработку проводили при температурах до 700 °С в водороде, а затем при температурах до 1270 °С в вакууме.

Съемку для рентгеноструктурного анализа (РСА) проводили на дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в режиме сканирования при скорости 2 град/мин. Обработку рентгенограмм проводили в программах

- качественный фазовый анализ в программе Crystallographica Search-Match (CSM) с использованием файлов PDF, картотеки the International Centre for Diffraction Data (ICDD).

- количественный анализ проводили в программе PowderCell

количественный анализ включал определение процентного содержания в образце различных кристаллических фаз, определение параметров кристаллических решеток фаз, определение величины размеров блоков и напряжений по ширине рентгеновских линий.

Для рентгеносъемки образцы ВПЯМ после предварительного спекания при 700 °С переводили в порошок, а образцы ВПЯМ после окончательного спекания при 1270 °С сминали под прессом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма от исходной шихты включала линии от двух ОЦК фаз с отличающимися параметрами решетки, которые соответствуют исходным порошкам железа и лигатуры, рис. 1.

Ширина линий соответствует исходной структуре порошков, отличающейся высоким уровнем напряжений и малому размеру областей когерентного рассеяния (ОКР), табл. 1. После стадии удаления полиуретановой подложки и предварительного спекания в водороде при температуре 700 °С вид рентгенограмм претерпевает значительные изменения.

Прежде всего, можно отметить уменьшение ширины линий фазы, соответствующей исходному порошку железа, что соответствует снятию напряжений и увеличению величины ОКР вследствие рекристаллизации. Вместо широкой линии, соответствующей исходному порошку лигатуры расположены две линии двух ОКР фаз. Таким образом, после предварительного спекания фиксируется существование трех ОЦК – фаз отличающихся параметрами решетки вследствие различий в химическом составе, табл. 1.

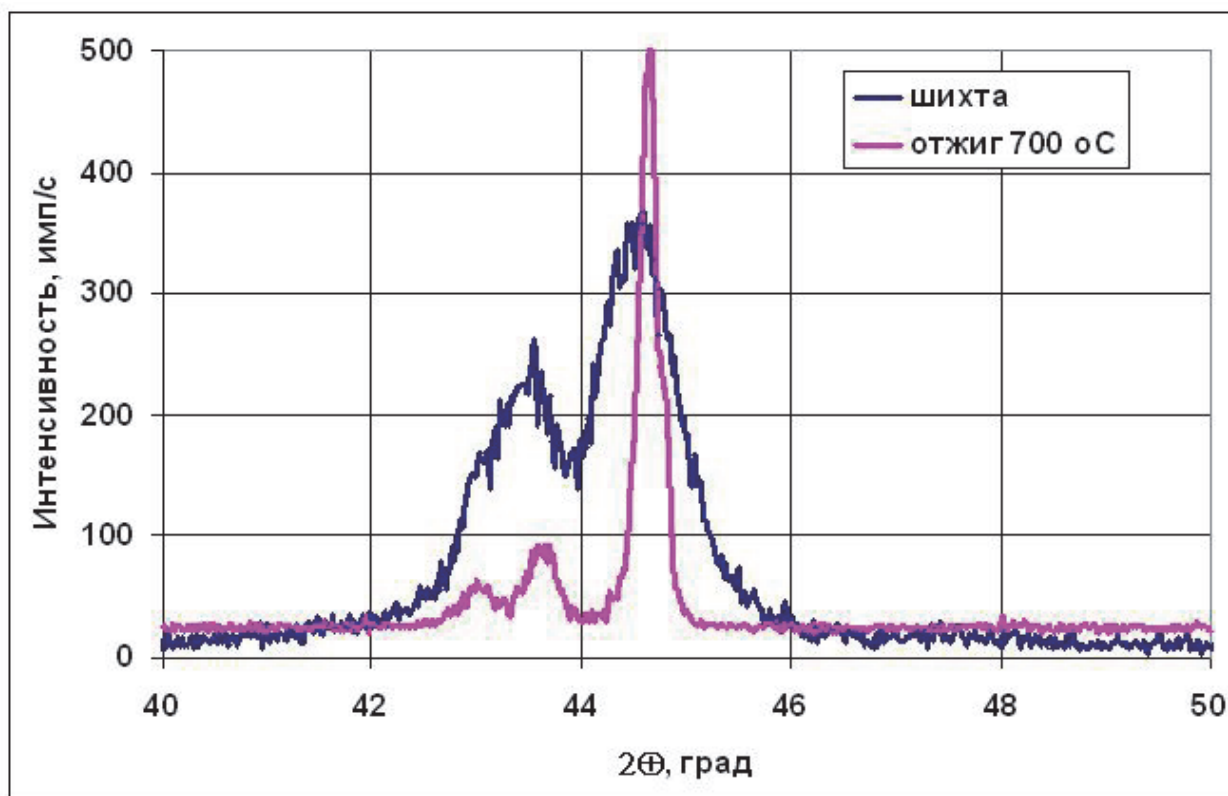


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм от исходной шихты и от материала ВПЯМ хромаль после спекания при 700 °С

Таблица 1. Результаты определения параметров решеток, размеров ОКР и микронапряжений в образцах ВПЯМ хромаль

№ образца	Подготовка	Fe			Fe-Cr-Al			Fe-Cr-Al		
		a, Å	ОКР, нм	$\Delta a/a$, %	a, Å	ОКР, нм	$\Delta a/a$, %	a, Å	ОКР, нм	$\Delta a/a$, %
P-20	Исходный порошок карбонильного железа	2,889	19	0,8						
	Исходный порошок лигатуры FX6020A							2,9546	24	0,48
1	Шихта исходная для получения ВПЯМ хромаль	2,8616	16	0,57				2,9386 -2,904	15	0,57
2	ВПЯМ хромаль, состояние после отжига в водороде при 700°C.	2,8658	200	0	2,927 9			2,9577	15	0,17
3.	ВПЯМ спеченный в вакууме при 1270 °C	2,8914	48	0,066						

После окончательного спекания в вакууме при 1279 °C линия основной фазы сдвигается влево, исчезает линия от ОЦК фазы промежуточного состава, что соответствует растворению легирующих из порошка лигатуры в железе и выравниванию концентрационных неоднородностей в структуре спеченного материала и образованию почти в во всем объеме однородного твердого раствора.

Однако материал не полностью однородный, судя по наличию дополнительных линий, а также по микроструктуре, в которой характерно наличие белых пятен, рис. 2.

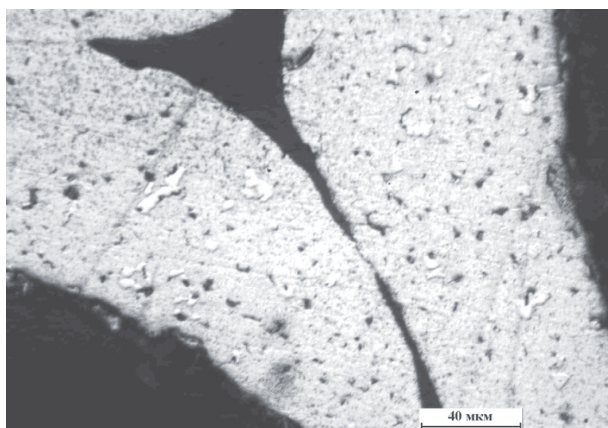


Рис. 2. Микроструктура ВПЯМ хромаль после спекания

Согласно [8] включения белой фазы – это нерастворившиеся наиболее крупные частицы лигатуры, то есть твердый раствор на основе хрома. Микротвердость основы 200-270 HV₀₀₂. Белых включений – 430-800 HV₀₀₂.

Согласно данным РСА, остаточные линии нельзя однозначно приписать ОЦК фазе на основе хрома, рис. 3, 4. Только одну линию при угле $2\Theta = 44,45$ град можно приписать линии 110 ОЦК фазы с высоким содержанием хрома, рис. 3.

Согласно данным [14] диффузия атомов в материалах системы Fe-Cr-Al. при 700 °C находится на низком уровне, причем она особенно низка для атомов алюминия.

Поэтому можно предположить, что на стадии отжига при 700 °C происходит обогащение лигатуры атомами алюминия, что в последствии приводит к образованию фаз обогащенных алюминием, например алюминиды железа. Линию с $2\Theta = 43,06$ можно приписать одной из наиболее интенсивных линий соединения Fe₂Al₅ PDF 1-1228, табл. 2. Вторая интенсивная линия этого соединения совпадает с линией 110 ОЦК фазы.

Линия 110 ОЦК имеет вид, характерный для наложения нескольких близких по структуре фаз, рис. 5. Возможно, выравнивание составов происходит не полностью.

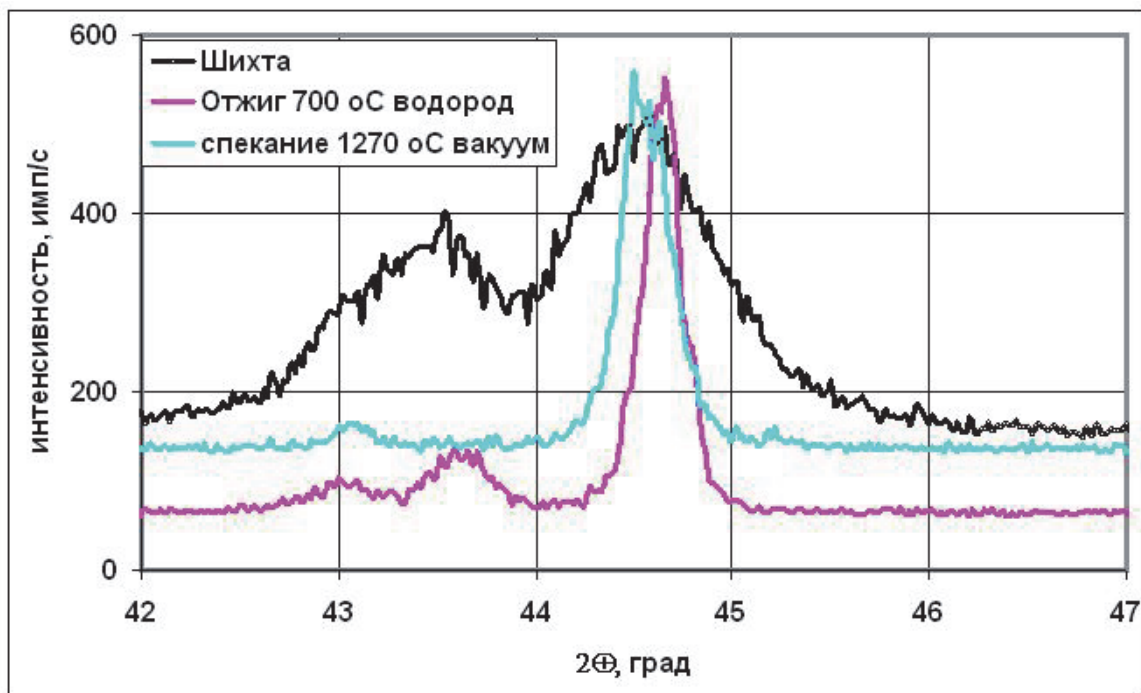


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм от исходной шихты и от материала ВПЯМ хромаль в районе первой линии ОЦК фаз после предварительного и окончательного спекания

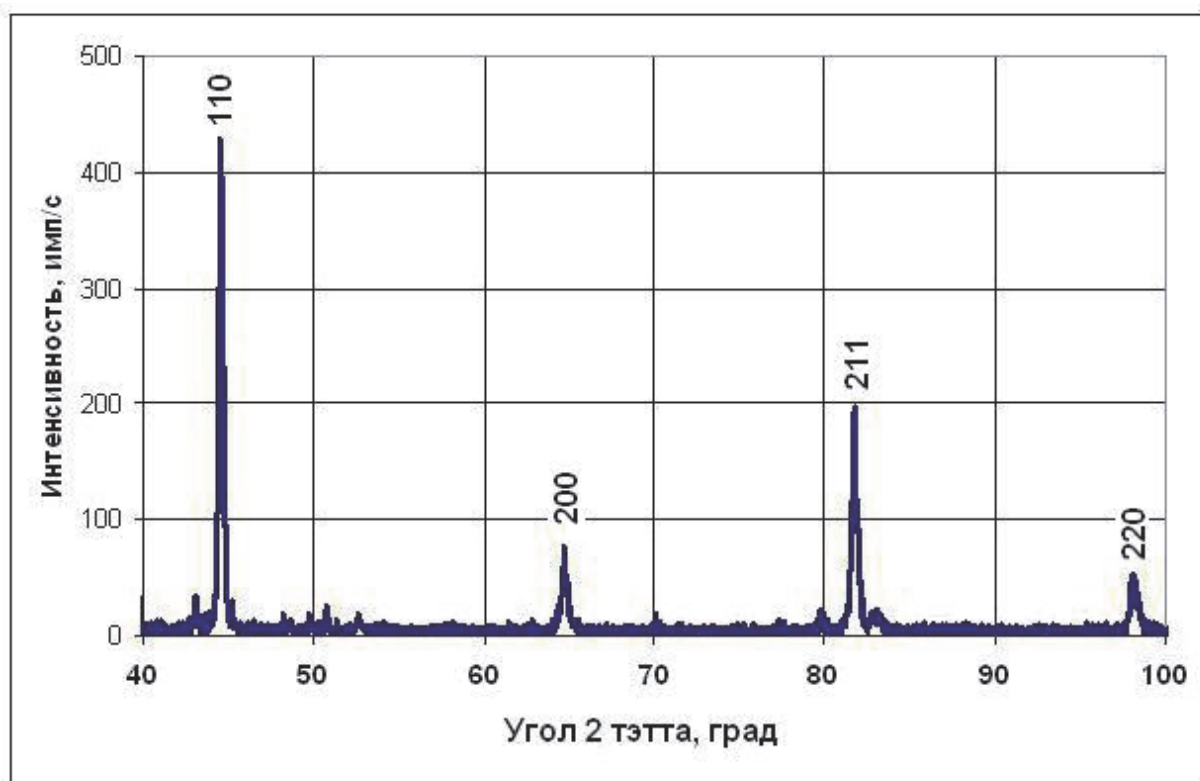


Рис. 4. Дифрактограмма от ВПЯМ хромаль после окончательного спекания при 1270 °С в вакууме

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено рентгенографическое исследование исходных порошков, шихты и материала ВПЯМ хромаль Fe-Cr-Al после промежуточного при 700 °С и окончательного при 1270 °С спекания. Исходные порошки и спеченный материал состоят в основном из фаз с ОЦК решеткой на

основе железа и хрома. Обнаружено, что на промежуточной стадии образуется еще одна фаза с ОЦК решеткой, по-видимому, промежуточного состава. На окончательно спеченном образце кроме ОЦК фазы твердого раствора на основе железа фиксируются следы присутствия еще одной фазы, идентифицировать которую методом РСА не представляется возможным.

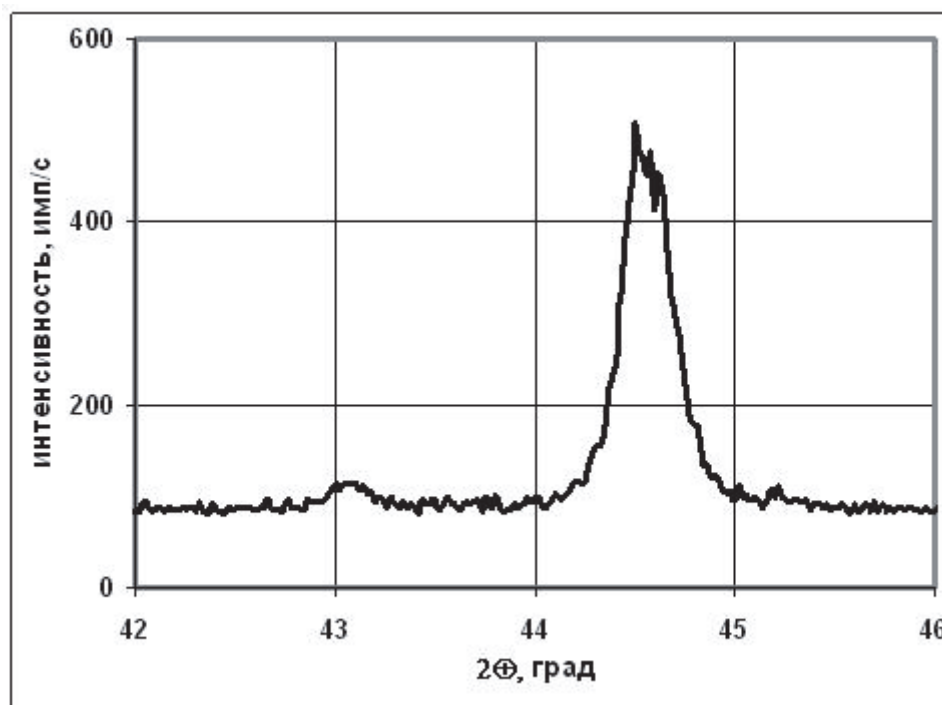


Рис. 5. Вид линии 110 ОЦК фазы ВПЯМ хромаль после окончательного спекания

Таблица 2. Расшифровка рентгенограммы от спеченного образца ВПЯМ хромаль

№	ВПЯМ хромаль 1270 °С				Fe ₂ Al ₅ PDF 1-1228	
	2θ	d, Å	I	hkl	d, Å	I
1	39.64	2.27	7.0			
2	43.06	2.10	7.3		2.1100	100
3	44.5	2.04	100.0	110	2,05	100
4	50.72	1.80	5.2			
5	64.64	1.44	15.5	200		
6	79.78	1.20	2.3			
7	81.75	1.18	43.2	211		
8	83.08	1.16	2.3			
9	98.07	1.02	11.5	220		

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы для экологически безопасных теплогенераторов / В.Н. Анциферов, В.Д. Храпцов, А.И. Поливода, Э.П. Волков, Г.А. Цой, А.П. Бевз // Перспективные материалы. 2008. №6. С.5-10
2. Тепловыделяющие каталитические блоки беспламенного горения на основе жаростойкого сплава / В.Н. Анциферов, Г.А. Цой, А.П. Бевз, А.И. Поливода // Технология металлов. 2010. № 8. С.25-32.
3. Sadykov V.A. Structured nanocomposite catalysts of biofuels transformation into syngas and hydrogen: design and performance // Second International Conference Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals CRS-2 Lund, Sweden, July 22-28, 2013 ABSTRACTS Novosibirsk, 2013
4. A New PM Process For Manufacturing Of Alloyed Foams For High Temperature Applications / G. Walther, B. Klöden, B. Kieback, R. Poss, Y. Bienvenu, J.-D. Bartout // PM2010 World Congress – Foams & Porous Materials. URL: http://www.ifam.fraunhofer.de/content/dam/ifam/de/documents/dd/Publicationen/2010/217_Walther_259%20final.pdf (дата обращения 22.02.2015).
5. Effect of trace amounts of carbon and nitrogen on the high temperature oxidation resistance of High Purity FeCrAl Alloys / Dmytro Naumenko, Jean Le-Coze, Egbert Wessel, Werner Fischer and Willem Joseph Quadackers // Materials Transactions, Vol. 43, No.2 (2002) pp.168-172.
6. Characterization of oxide scales formed on FeCrAl alloys at high temperatures / Josefin Engkvist // Diss.
7. Advanced porous structures made from intermetallic and superalloy fibers / Olaf Andersen, Cris Kostmann, Günter Stephani, Georg Korb // Proceedings of the 1st International Conference on Materials Processing for Properties and Performance (MP3), 1.- 3. August 2002, Singapore.
8. Анциферов В.Н., Башкирцев Г.В. Исследование процессов формирования жаростойкого ВПЯМ сплава хромаль, как носителя нанодисперсного катализатора в кластерной теплоэнергетике // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета.

- Машиностроение, материаловедение. 2010. Т. 12. №.1. С. 7-16.
9. Способ получения высокопористого ячеистого материала на основе хромаля / А.П. Бевз, Г.А. Цой, В.Н. Анциферов // Патент РФ № 2464127.
 10. Анциферов В.Н., Храмов В.Д. Способы получения и свойства высокопористых проницаемых ячеистых металлов и сплавов // Перспективные материалы. 2000. № 5.
 11. Моделирование упругого восстановления пенополиуретана в процессе пропитки вязкопластическим шликерным составом / В.И. Анциферов, Л.Д. Сиротенко, С.Е. Порозова, Е.В. Матыгулина // Конструкции из композиционных материалов. 2008. № 3. С. 27-34.
 12. Храмов В.Д. О плотности укладки частиц в смесях порошков разной дисперсности // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. № 4. С. 32-35.
 13. Анциферов В.Н., Храмов В.Д. Морфология порошков и реология стабилизированных суспензий // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. № 1. С. 3-6.
 14. Host Atom Diffusion in Ternary Fe-Cr-Al Alloys / Diana Rohrberg, Karl-Heinz Spitzer, Lars Dörrer u др. // Metallurgical and Materials Transactions A January 2014, Volume 45, Issue 1, pp 269-279
 15. Храмов В.Д., Коцеев О.П. Технология, структура и свойства высокопористых ячеистых жаростойких материалов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1999. №2. С. 50-56.

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF PHASE FORMATION IN HIGH POROUS CELLULAR MATERIALS FE-CR-AL DURING SINTERING

© 2015 V.N. Antsiferov, V.G. Gilev, I.N. Boryshnikov

Perm National Research Polytechnical University,
Research Centre of Powder Materials Science

The results of X-ray study highly porous cellular material of Fe-Cr-Al are showed. Materials were prepared by slurry technology from a mixture of carbonyl iron powders and ligature with composition (wt.%) 20% Fe-60% Cr-20% Al. In mixture was added 1.5% fine powder of Co to enhance the properties of the material after sintering at 700 ° C. The data on the phase composition, the lattice parameters and the fine structure of the starting powder and the charge are showed. Investigated material after intermediate annealing at 700 ° C and after sintering at 1270 ° C. After intermediate annealing recorded three of the bcc phase. After the final sintering state of the material close to a single phase.

Keywords: highly porous cellular materials, Fe-Cr-Al.

Vladimir Antsiferov, Academician of RAS, Doctor of Technics,
Professor, Scientific Adviser. E-mail: director@pstu.ru
Viktor Gilev, Candidate of Technics, Senior Research Fellow.
E-mail: Xray@pm.pstu.ac.ru, vgilev@pstu.ru
Ivan Boryshnikov, Graduate Student, Senior Research Fellow.
E-mail: ivanbin@mail.ru