

*А. В. ПАНИЧКИН, А. А. МАМАЕВА, Б. Б. КШИБЕКОВА, А. М. УСКЕНБАЕВА\*,  
Д. М. ДЖУМАБЕКОВ*

*АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, \*almauskenbaeva@mail.ru*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНЫХ ГАЗОПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

В работе приведены результаты исследований по получению высокопористых материалов на основе спеченных порошков меди. Такие материалы предлагаются для изготовления газопроницаемых подложек тонкопленочных водородопроницаемых мембран. Описаны данные по зависимости величин линейной усадки, газопроницаемости, открытой пористости, предела текучести и твердости от температуры спекания неспрессованных медных порошков, при одноосном сжатии слоя порошка с различным усилием. Показано, что с увеличением температуры и давления на поверхность слоя порошка ПМС-1 величина линейной усадки получаемых цилиндрических образцов растет, а величина пористости снижается: это влечет за собой снижение газопроницаемости и повышение прочностных характеристик образующегося материала. В ходе электронномикроскопических исследований выявлены структурные изменения, происходящие в исследованных образцах. Установлено, что с повышением температуры спекания усиливается перераспределение меди в структуре дендритных порошков, приводя к утолщению их ветвей. Показано, что для получения спеченных газопроницаемых материалов предварительное прессование медных порошков не перспективно ввиду активизации процесса рекристаллизации, что приводит к получению практически беспористого материала.

**Ключевые слова:** подложка, газопроницаемость, водородопроницаемая мембрана, медь, спекание.

**Введение.** Водород в последнее время привлекает внимание исследователей как экологически чистый источник энергии. Успехи в развитии ряда водородных технологий (таких как топливные элементы, транспортные системы на водороде и многие другие) продемонстрировали, что использование водорода приводит к качественно новым показателям в работе систем или агрегатов. А выполненные технико-экономические исследования показали: несмотря на то, что водород является вторичным энергоносителем, то есть стоит дороже, чем природное топливо, его применение в ряде случаев экономически целесообразно уже сейчас. В случае нахождения способа получения водорода по стоимости, сопоставимой со стоимостью нефтепродуктов, произойдет революционное изменение транспортной техники с переходом ее на водородное топливо [1].

В промышленности для получения водорода используют природные газы, а также газы, получаемые при переработке нефти, коксовании и газификации угля и других топлив.

Сегодня в мире наиболее перспективным способом получения сверхчистого водорода рассматривается высокоэффективный одностадийный процесс разделения газовых смесей  $H_2 + CO + CO_2$  с использованием неорганических мембран. Однако высокая стоимость таких мембран и сравнительно малый срок их работы существенно увеличивают стоимость водорода, получаемого этим методом [1-4]. Это ставит задачи по разработке новых высокоэффективных и не дорогостоящих водородопроницаемых мембран. Одним из перспективных направлений создания конкурентоспособных водородопроницаемых мембран является снижение толщины их водородопроницаемого слоя. Это позволит уменьшить расход дорогостоящих материалов, используемых для изготовления мембран, снизить их рабочую температуру, повысить ресурс работы. Между тем для создания таких мембран требуется разработка газопроницаемых подложек, которые обеспечат необходимый ресурс работы водородопроницаемой мембраны в условиях высокого перепада давле-

ния газов по разные стороны мембраны. Материал такой газопроницаемой подложки должен:

- характеризоваться инертностью по отношению к водороду и материалу водородопроницаемого слоя;

- иметь близкие коэффициенты термического расширения с материалом водородопроницаемого слоя и каркаса мембраны;

- обеспечивать стабильную газопроницаемость в процессе эксплуатации;

- быть технологичным и недорогим.

Анализ свойств различных материалов позволил выделить и предложить медь в качестве материала газопроницаемых подложек сверхтонких водородопроницаемых мембран, например на основе ниобия и тантала. Необходимая пористость медной подложки может быть достигнута путем спекания медных порошков. Медь – сравнительно дешевый технологичный материал. Пористые медные материалы широко используются в промышленности в качестве фильтров. Варьируя размеры порошков, условия прессования и температуру спекания можно добиться различной степени пористости, размеров пор и, как следствие, газопроницаемости. Между тем в литературных источниках отсутствует информация по условиям получения пористых медных материалов с заданной величиной пористости.

**Цель работы.** Экспериментально установить зависимость структуры и свойств спеченных медных порошков от удельного давления, прилагаемого на поверхность неспрессованных порошков, температуры и длительности спекания, влияние предварительного прессования.

**Экспериментальная часть.** С этой целью определяли изменение линейных размеров спеченных материалов цилиндрической формы путем измерения их длины и высоты; определяли величину газопроницаемости подложек.

Структуру спеченных материалов исследовали с использованием растровой электронной микроскопии на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8230 (Япония); величину газопроницаемости определяли с использованием классической методики.

Эксперименты по спеканию неспрессованных медных порошков проводили в вакууме при температурах 600, 650, 700, 800, 900 и 1000 °С. Спекание осуществляли в алундовых цилиндрических тиглях с внутренним диаметром  $2,4 \cdot 10^{-2}$  м. Масса навески порошка составляла  $3 \cdot 10^{-2}$  кг. В процессе спекания при помощи стального поршня на поверхность порошка приклады-

вали различную нагрузку, соответствующую давлениям 0, 5, 10, 20 кПа. Спекание проводили в вакууме при остаточном давлении 1 Па. Длительность термообработки – 1 час, после чего реторта с образцом извлекалась из печи и охлаждалась на воздухе. Коэффициент газопроницаемости для изделий с кажущейся пористостью более 5 % при линейном законе фильтрации воздуха, давлении, близком к атмосферному, и комнатной температуре определяли по методу, установленному стандартом ГОСТ 11573-98 (ИСО 8841-91Е). Коэффициент газопроницаемости ( $K_{\perp}$ ) определяли в нанопермах (нПм) по формуле [5]:

$$K_{\perp} = 18,4 \cdot 10^2 \frac{Qh}{S \Delta p} \frac{2p_1}{p_1 + p_2},$$

где  $18,4 \cdot 10^2$  – коэффициент, учитывающий вязкость воздуха при 20 °С, перевод мм вод. ст. в дин/см<sup>2</sup>, и пермов – в нанопермы;

$Q$  – расход воздуха по реометру, см<sup>3</sup>/с;

$h$  – высота образца (глубина проникания), см;

$S$  – площадь сечения образца, см<sup>2</sup>

$\Delta p = p_1 - p_2$  – перепад давления, Н/м<sup>2</sup>;

$p_1, p_2$  – давление воздуха соответственно на входе и выходе, Н/м<sup>2</sup>;

$p_2$  – атмосферное давление.

Для определения влияния предварительного прессования медных порошков на характеристики спеченного материала навеску порошка прессовали при давлениях 10, 15, 20, 25, 30 кПа в прессформе диаметром  $5 \cdot 10^{-2}$  м. Спекание вели в вакууме при 700, 800, 900 °С в течение 1 часа.

**Обсуждение результатов.** Использовали медные стабилизированные порошки марки ПМС-1, которые имеют дендритную форму, благодаря чему характеризуются развитой поверхностью (рисунок 1).

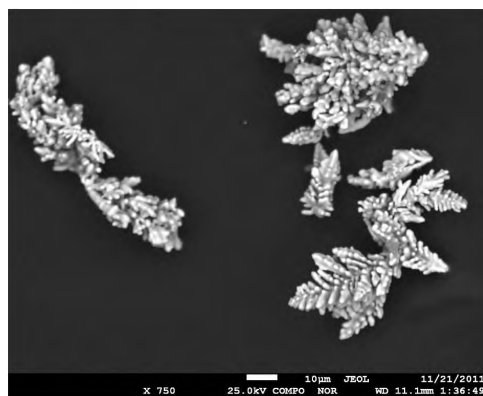


Рисунок 1 – Микрофотография медного порошка, полученного электролизом

Как следует из полученных данных (рисунок 2), с повышением температуры спекания в интервале 800–1000 °С и давления от 0 до 20 кПа степень усадки практически линейно возрастает. Дальнейшее повышение давления практически не влияет на степень усадки, что, вероятно, объясняется определяющей ролью упругих деформаций медных порошков в этом процессе.

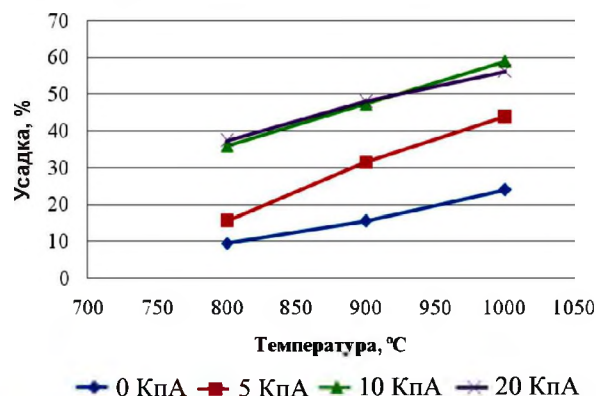
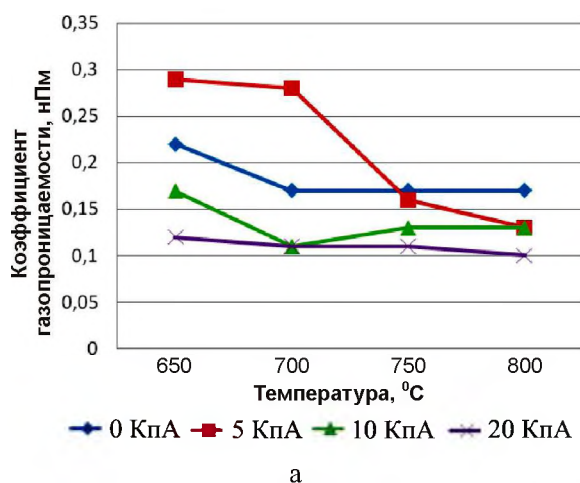


Рисунок 2 – Зависимость степени усадки медных порошков от температуры спекания при различных давлениях, оказываемых на их поверхность

Проведенные эксперименты по определению газопроницаемости (рисунок 3а) и открытой пористости (рисунок 3б) показали, что с увеличением нагрузки и температуры спекания газопроницаемость и пористость значительно снижаются. Это дает возможность в широком интервале варьировать характеристики газопроницаемой подложки.

Одной из определяющих характеристик при выборе технологии получения газопроницаемых подложек является их прочность и, в частно-

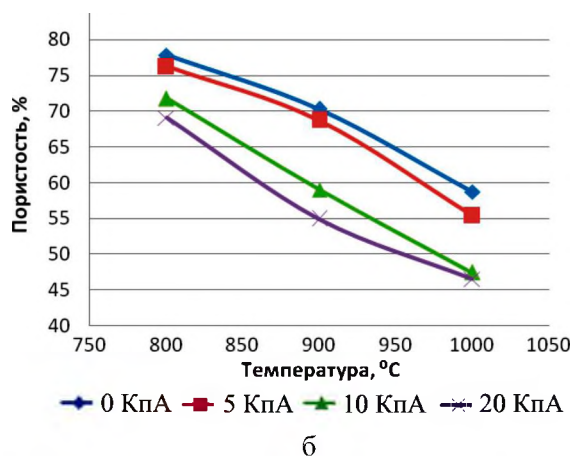


а

сти, предел текучести, величина которого должна достигать значений, превышающих нагрузки, налагаемые на поверхность мембран в результате создания перепада давления газов при их эксплуатации [6]. Исследование механических свойств спеченных медных материалов показало, что с увеличением температуры и прикладываемого давления при спекании их твердость (рисунок 4а) и предел текучести (рисунок 4б) закономерно повышаются. При этом максимум предела текучести обнаруживается в случае спекания порошков при 10 кПа, что может быть объяснено оптимальным соотношением величины пористости, площади соединения дендридных частиц и пространственной структурой образующихся спеченных материалов.

Анализ кривых (рисунок 4) показывает, что образцы спеченные при температуре 800 °С и нагрузке более 5 кПа могут быть использованы в качестве газопроницаемой подложки водородопроницаемой мембраны и выдерживать давления на поверхности мембраны более 20 атм, что позволит эффективно использовать такие мембраны на практике.

Исследование структуры спеченных в вакууме порошков ПМС-1 (рисунок 5) показывает, что при нагреве порошков меди в условиях приложения к их поверхности давления в результате самодиффузии происходит спекание в местах контакта ветвей дендритов. С повышением температуры (рисунок 5) диффузия усиливается, и дендриты постепенно претерпевают рекристаллизацию, при этом атомы меди с ветвей 2-го порядка диффундируют к ветвям 1-го порядка, что приводит к их утолщению и формированию зерен полиэдрической структуры.



б

Рисунок 3 – Зависимость газопроницаемости медных порошков от температуры спекания при различных давлениях (а), и открытой пористости медных порошков от температуры спекания при различных давлениях, оказываемых на их поверхность (б)

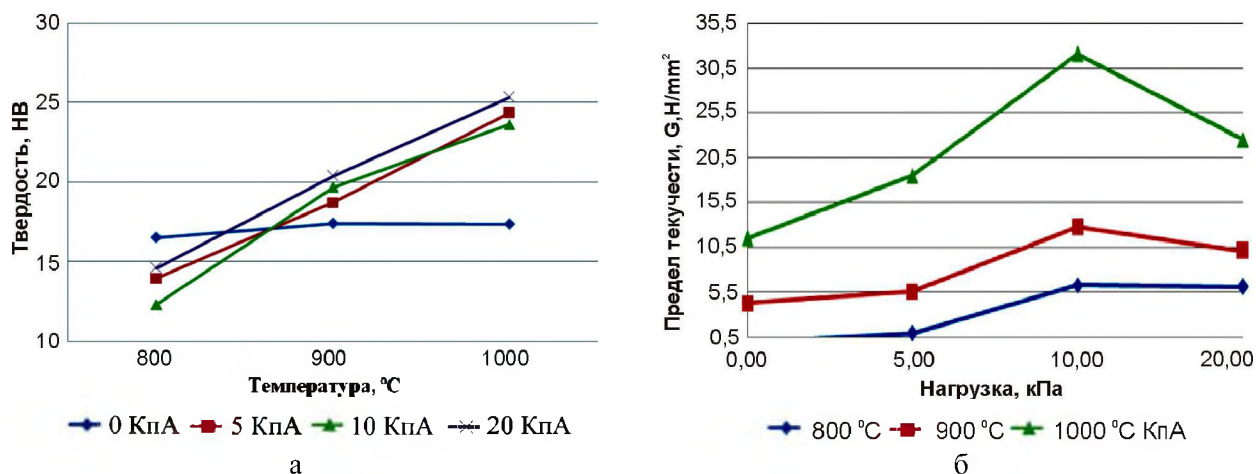
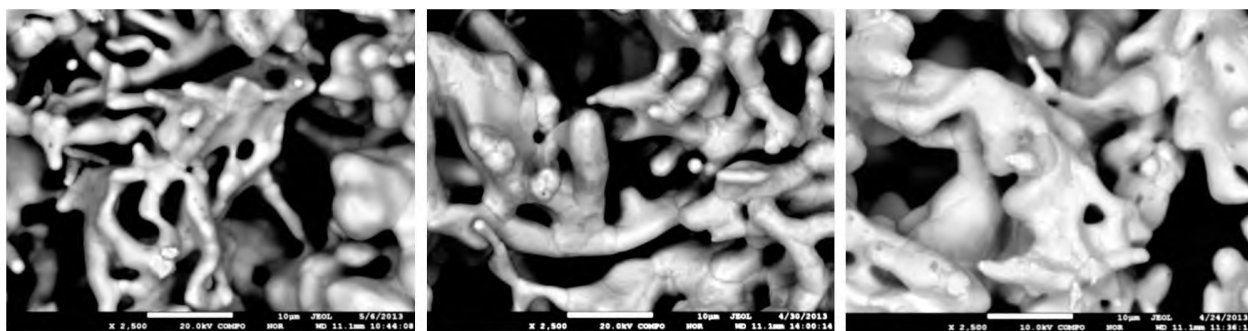


Рисунок 4 – Зависимость твердости спеченных медных материалов от температуры при различных нагрузках (а) и зависимость предела текучести спеченных медных материалов от нагрузки при спекании (б)



а – 650 °C

б – 700 °C

в – 800 °C

Рисунок 5 – Влияние температуры спекания на структуру спеченных медных порошков ПМС-1 при давлении 10 кПа

Проведенные исследования показали, что предварительное прессование медного порошка приводит к повышению плотности и увеличению площади контакта ветвей дендритов, что способствует ускорению процессов диффузии. Как следствие, скелетной структуры, наблюдаемой при спекании неспрессованных порошков, при этом не образуется.

Исследование структуры таких образцов показывает, что сечение пор в процессе спекания увеличивается, а их количество снижается. При этом подавляющее большинство пор имеет закрытую форму (рисунок 6).

Определение газопроницаемости таких материалов показывает, что она снижается пропорционально повышению давления прессования. В сравнении с материалами со скелетной структурой газопроницаемость таких материалов хуже более чем в 18 раз.

**Выводы.** Выявлено, что при получении медных газопроницаемых материалов предвари-

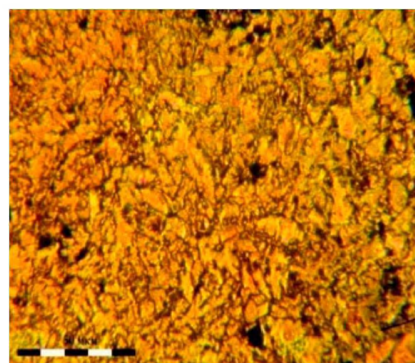


Рисунок 6 – Структура спрессованной спеченной медной подложки

тельное прессование порошков не допустимо, поскольку это приводит к активной их рекристаллизации и снижению пористости. Анализ данных по влиянию условий спекания медных порошков марки ПМС-1 на характеристики получаемых материалов для газопроницаемых подложек водородопроницаемых мембран свиде-

тельствует, что наилучшим соотношением степени усадки, газопроницаемости и прочности характеризуются материалы со скелетной структурой, полученные в результате спекания при 700 °С неспрессованных порошков, к поверхности которых в процессе нагрева и изотермической выдержки прилагается давление порядка 10 кПа. Установлено, что прочность таких материалов позволяет их использовать в качестве газопроницаемых подложек при изготовлении водородопроницаемых мембран, для работы при давлениях водородосодержащей смеси до 10 атм.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочник. – М.: Химия, 1989. – С. 672.
- 2 Белова Ф. Будущее рождается сегодня // Матер. IV Всероссийского энергетического форума «ТЭК России в XXI веке» в журнале Росэнергоатом. – 2006 – № 5.
- 3 Словецкий Д. Институт нефтехимического синтеза РАН [Электрон. ресурс]. – 2010 [http://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/12/2010\\_1-2\\_33-35\\_sverhchisty-vodorod.pdf](http://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/12/2010_1-2_33-35_sverhchisty-vodorod.pdf). The Chemical Journal. Январь-февраль 2010.
- 4 Благутина В.В. Палладий (Химия и жизнь, 2004, № 1) [Электрон. ресурс]. – URL: <http://wsyachina.narod.ru/chemistry/palladium.html>

5 Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы. – Под ред. М.Шатта и Р.А.Андреевского. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1983. – 492 с.

6 Тохтер П.В. Новые керамические композиционные материалы // Металлообработка. – 2001. – № 2. – С. 19-20.

#### REFERENCES

- 1 Gamburg D.Yu., Semenov V.P., Dubovkin N.F. Vodorod. Svoystva, poluchenie, khranenie, transportirovanie, primeneniye. Spravochnik. M. Khimiya. 1989, 672 (in Russ.).
- 2 Belova F. Budushchee rozhdaetsya segodnya / / Mater. IV Vserossiyskogo ehnergeticheskogo foruma «TehK Rossii v XXI veke» zhurnal Rosehnergoatom. 2006. 5 (in Russ.).
- 3 Sloveskiy D. Institut neftekhimicheskogo sinteza RAN [ehlektron. resurs].-2010 URL [http://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/12/2010\\_1-2\\_33-35\\_sverhchisty-vodorod.pdf](http://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/12/2010_1-2_33-35_sverhchisty-vodorod.pdf). The Chemical Journal. Yanvar'-fevral' 2010 (in Russ.).
- 4 Blagutina V.V. Palladij (Khimiya i zhizn, 2004, 1 [ehlektron. resurs]. – URL <http://wsyachina.narod.ru/chemistry/palladium.html> (in Russ.).
- 5 Poroshkovaya metallurgiya: Spechennye i kompozitsionnye materialy, Pod red. Shatta M., Andrievskogo A.M.: Metallurgiya, 1983, 492 (in Russ.).
- 6 Tokhter P.V. Metalloobrabotka. 2001, 2, 19-20 (in Russ.).

#### ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада сутектіөткізгіш мембраналардың төсендісін алу мәселелері қарастырылған. Газөткізетін аса жұқа ниобий мен тантал негізіндегі сутектіөткізгіш мембраналардың төсенді материалы ретінде мыс ұсынылған. Әр түрлі режимдерде мыс ұнтақтарын пісіру арқылы газөткізгіш төсенділер жасалып шығарылды. Ұнтақтардың өлшемдері мен пресстеу жағдайын және пісіру температурасын түрлендіре отырып кеуектің деңгейлері сонымен қатар кеуектің өлшемдері мен газөткізгіш қасиеттері анықталды. Пісірілген материалдардың құрылысы мен қасиеттері зерттелді. Мембранадағы мыс төсенділерінің қолайлы пісіру режимдері анықталды. Пресстелген ұнтақтарды пісіру кезінде ашық кеуектері өте аз болғандықтан төсенділердің керекті газөткізгіш қасиетін төмен болатыны көрсетілді. Осындай материалдардың беріктік қасиеттері анықталып газөткізгіш төсенділер ретінде сутектіөткізгіш мембраналарда қолдануында өте тиімді екені көрсетілді.

**Түйінді сөздер:** төсенді, газөткізгіш, сутекөткізгіш мембрана, мыс, пісіру.

#### SUMMARY

In the article researches on obtaining high-porous materials on the basis of sintered copper powders are resulted. Such materials are offered for production of gas-permeable substrates of thin-film hydrogen permeable membranes. Data on dependence of values of linear contraction, the gas permeability, the open porosity, limit of fluidity and hardness on sintering temperature of not pressed copper powders at monoaxial compression of powder layer with various force are described. It is shown, that with increase of temperature and pressure upon powder PMS-1 layer surface value of linear contraction of obtained cylindrical samples grows, and the value of porosity decreases, it entails decrease of gas permeability and increase of durability of obtained material. During electronic- microscopical researches the structural changes in investigated samples are found. It is determined, that with rise of sintering temperature redistribution of copper in structure of dendritic powders is amplified, leading to a thickening of their branches. It is shown, that for obtaining sintered gas-permeable materials preliminary pressing of copper powders is not perspective in view of recrystallization process activation that leads to obtaining practically pore-free material.

**Keywords:** substrate, gas permeability, hydrogen permeable membrane, copper, sintering

Поступила 02.10.2014