

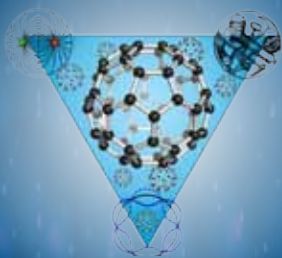


Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМПЕРАТРИЦЫ ЕКАТЕРИНЫ II**

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР

НАНОФИЗИКА И НАНОМАТЕРИАЛЫ



N&N – 2023

*к 250-летию со дня основания Санкт-Петербургского
горного университета императрицы Екатерины II
и 20-летию работы Международного симпозиума
«Нанопфизика и Наноматериалы»*

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

**22-23
НОЯБРЯ
2023**



УДК. 621.793

**ПОРИСТЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ
ПОКРЫТИЯ Ni-Al-Al₂O₃ ДЛЯ КОНВЕРТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА В ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩЕЕ
ГОРЮЧЕЕ ДЛЯ ПИТАНИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Яковлева Н.В., Макаров А.М., Хроменков М.В.

НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»

Санкт-Петербург

АННОТАЦИЯ

Методом холодного газодинамического напыления и последующего отжига получены пористые композиционные покрытия Ni-Al-Al₂O₃. Представлены результаты влияния состава исходной порошковой смеси и отжига на микроструктуру и характеристики пористости покрытий. Проведены испытания на стойкость к ультразвуковому воздействию и термоциклированию.

Ключевые слова: холодное газодинамическое напыление; композиционное покрытие; удельная площадь поверхности; термоциклическая прочность.

**POROUS CATALYTICALLY COMPOSITE COATINGS Ni-Al-Al₂O₃ FOR
REFORMERS OF FUEL CELLS FOR HYDROGEN PRODUCTION**

Yakovleva N. V., Makarov A.M., Chromenkov M.V.

NRC «Kurchatov Institute»- CRISM «Prometey», St. Petersburg

ABSTRACT

Porous composite coatings were obtained by the method of cold gas dynamic spraying and subsequent annealing. The results of the influence of the composition of the initial powder mixture and annealing on the microstructure and porosity characteristics of coatings are presented. Test for resistance to ultrasonic exposure and thermal cycling were carried out.

Keywords: cold gas dynamic spraying; composite coating; super surface area; thermocyclic strength

Каталитические покрытия на металлическом носителе, получаемые методом пропитки или осаждения, широко используются в промышленности [1]. Однако, практика показывает, что применяемые технологии изготовления не обеспечивают необходимой адгезионной и когезионной прочности в жестких условиях работы, таких как термоциклическое воздействие, вибрационные нагрузки [2].

Для новых областей техники предполагается использовать каталитические материалы, полученные не химическими методами, а методами напыления, например, методом холодного газодинамического напыления (ХГДН), который обеспечивает высокую прочность покрытия.

В качестве системы для получения каталитического покрытия методом ХГДН интерес представляет Ni-Al-Al(OH)₃. Из литературных источников известно, что наилучшей адгезионной прочностью обладают никелевые ХГДН покрытия [3]. Для создания открытой пористости в таком покрытии предполагается использовать гидроксид алюминия Al(OH)₃, который в процессе при температурах выше 500 °С разлагается на оксид алюминия Al₂O₃ и водяной пар. Под воздействием высокого давления пара в покрытии образуются открытые поры. Алюминий же, благодаря своей пластичности, способствует донесению гидроксида алюминия до металлической подложки. Кроме того, после проведения термической обработки происходит образование интерметаллидов Ni-Al, которые обладают каталитической активностью.

Целью работы является исследование влияния соотношения никеля к алюминию в исходной порошковой смеси на структуру и свойства покрытий Ni-Al-Al₂O₃, полученных методом ХГДН.

Для напыления были приготовлены три состава, содержащий каждый 50 % Al(OH)₃, но разное соотношение содержаний Ni/Al: 0,5; 1; 2. Композиционные покрытия были получены путем напыления порошковой смеси Ni-Al-Al(OH)₃ на металлическую подложку из стали марки X15Ю5 методом

ХГДН на установке «ДИМЕТ-403». Последующий отжиг покрытий проводился при температуре выше 500 °С.

На рис.1 представлена микроструктура покрытий до и после отжига.

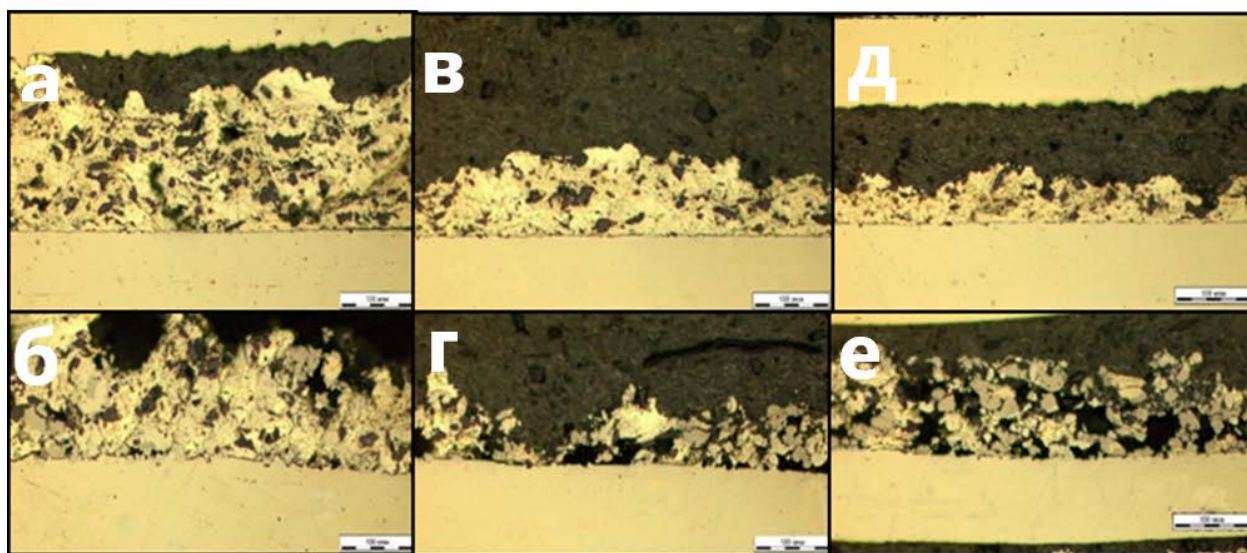


Рис. 1. Микроструктура покрытий до (а, в, д) и после отжига (б, г, е), полученных из порошковых смесей с различным содержанием Ni и Al: а – 50 % $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}/\text{Al}=0,5$; б - 50 % $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}/\text{Al}=1$, в – 50 % $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}/\text{Al}=2$

В неотожжённом состоянии покрытия сплошные, плотные. Проведение отжига при температуре выше 500 °С приводит к образованию макропор в покрытии, количество которых увеличивается с повышением содержания никеля в исходной порошковой композиции. Также в покрытиях наблюдаются области (серые участки), которые соответствуют образованию интерметаллидов Ni_2Al_3 и NiAl_3 .

С помощью метода низкотемпературной сорбции азота были исследованы характеристики пористости покрытий, такие как удельная площадь поверхности, объем и диаметр пор (рис.2).

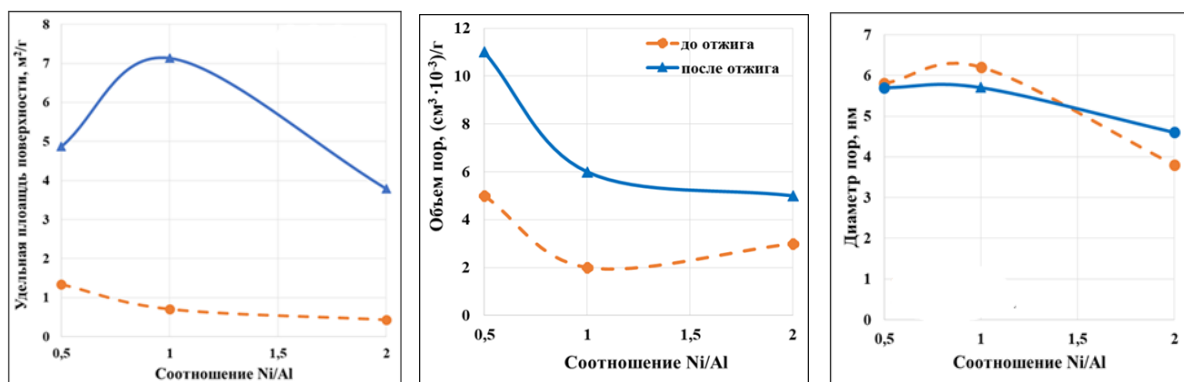


Рис. 2. Влияние содержания никеля и алюминия в исходной порошковой смеси и отжига на характеристики пористости покрытий

Максимальная удельная площадь поверхности и минимальный объем пор соответствует покрытию, полученного из смеси с соотношением Ni/Al=1. Соотношение Ni/Al практически не влияет на диаметр пор.

Оценка адгезионной и когезионной прочности покрытий производилась по величине потере массы покрытий в процессе термоциклирования и последующего ультразвукового воздействия (Рис. 3).

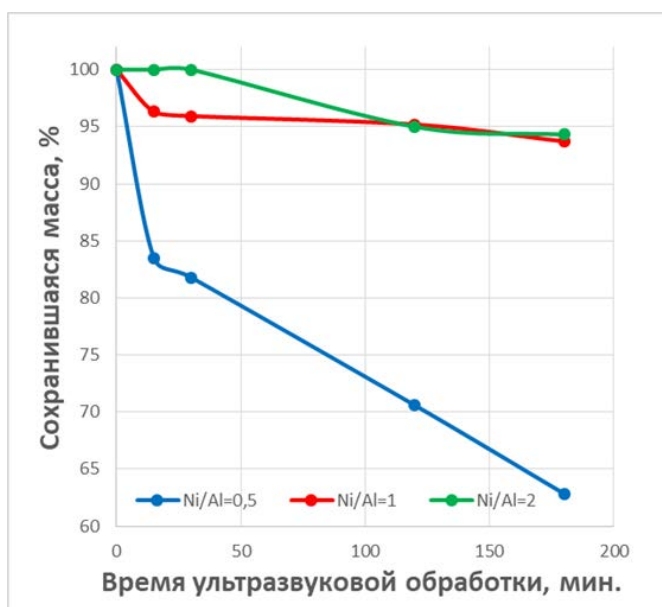


Рис. 3. Влияние состава исходной порошковой смеси на прочность отожженных покрытий после проведения термоциклирования (10 теплосмен 25-850 °С, вода) в зависимости от длительности обработки ультразвуком.

В результате воздействия ультразвука происходит потеря массы покрытий в течение первых 15 минут. Далее при увеличении времени воздействия у покрытий с соотношением $\text{Ni/Al} = 1$ и 2 кривые выходят на плато, осыпание прекращается, а у покрытия $\text{Ni/Al} = 0,5$ продолжается осыпание с высокой скоростью.

Таким образом, композиционные покрытия $\text{Ni-Al-Al}_2\text{O}_3$, с соотношением содержания $\text{Ni/Al} = 1$ или 2, являются пористыми и обладают необходимой адгезионной и когезионной прочностью и могут быть использованы в качестве носителей катализаторов для транспорта.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boscherini M., Storione A. , Minelli M., Miccio F., Doghieri F. New perspectives on catalytic hydrogen production by the reforming, partial oxidation and decomposition of methane and biogas. *Energies*/ - 2023, V.16, P. 6375.
2. Yang J., Salman A. D., Blanco-Garcia P. A review of measurement techniques of mechanical properties of the catalyst layer in catalytic converters. *Johnson Matthey Technology review* - 2019,63(3), P. 177.
3. Яковлева Н.В., Макаров А.М, Фармаковский Б.В., Старицын М.В. Исследование влияния отжига на свойства и структуру каталитического носителя на основе системы $\text{Ni-Al-Al}_2\text{O}_3$ на металлической подложке, полученного методом холодного газодинамического напыления. *Наукоемкие технологии в машиностроении*. - 2022, № 5(131), С. 39-48.