

УДК 66.091.6:66.007.3

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
СВС-ФИЛЬТРОВ ИЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ  
НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЯ**

Г.Г. Андреев, О.Е. Пермяков, Т.И. Гузеева

Томский политехнический университет

E-mail: guzeeva@tpu.ru

**Андреев Генрих Георгиевич**,  
д-р техн. наук, профессор  
кафедры химической  
технологии редких, рассеянных  
и радиоактивных элементов  
Физико-технического института  
ТПУ.

E-mail: guzeeva@tpu.ru

Область научных интересов:  
химическая технология урана и  
редкоземельных элементов.

**Гузеева Татьяна Ивановна**,

д-р техн. наук, профессор  
кафедры химической  
технологии редких, рассеянных  
и радиоактивных элементов  
Физико-технического института  
ТПУ. E-mail: guzeeva@tpu.ru

Область научных интересов:  
химическая технология  
тугоплавких и редкоземельных  
элементов.

**Пермяков Олег Евгеньевич**,

д-р педагог. наук, вед.  
специалист ФГУ «Федеральный  
институт развития  
образования», г. Москва.

E-mail: okop@firo.ru

Область научных интересов:  
развитие систем оценки  
качества подготовки  
специалистов высшей школы.

Приведен массовый состав исходной шихты для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза интерметаллидов в зависимости от содержания никеля в шихте. Изложена методика и порядок технологических операций при изготовлении фильтров различных размеров и геометрической формы, а также пути регулирования пористой структуры и способы их реализации.

**Ключевые слова:**

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, фильтр, фтор, гексафторид урана, фтороводород, металлокерамический фильтр, никелид алюминия.

**Key words:**

Self-propagating high temperature synthesis, filter, fluorine, uranium hexafluoride, hydrogen fluoride, the ceramic-metal filter, aluminumnickelide.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), открытый в 1967 г. в Институте химической физики Академии наук СССР под руководством академика А.Г. Мерджанова, позволяет в режиме безгазового горения получать практически любые композиционные соединения, в том числе и с тугоплавкими металлами. Особенность процессов СВС заключается в том, что в подавляющем

большинстве случаев твердые продукты получают пористыми. Поэтому для получения компактных материалов и изделий из них усилия исследователей в области СВС, в первую очередь, были направлены на устранение пористости. Для этого привлекался весь арсенал методов порошковой металлургии: методы литья под давлением или в поле центробежных сил; прессование и экструдирование; динамическое импульсное сжатие за счет энергии взрыва; методы, совмещенные с окончанием высокотемпературного процесса синтеза (до остывания), когда продукты либо оплавляются, либо остаются пластичными [1].

Но именно пористость продуктов – никелидов алюминия, полученных методом СВС, была использована нами для получения фильтрующих материалов с заданными свойствами, прежде всего, из никелидов алюминия. На поверхности этих интерметаллидов образуются прочные защитные пленки, устойчивые до температуры 600...700 °С в чрезвычайно агрессивных фтор-кислородсодержащих газовых средах. Это свойство и высокая пористость никелидов алюминия, полученных методом СВС, позволяют использовать данные материалы для изготовления фильтров. Основная область применения данных фильтров – очистка реакционных газов от урансодержащих пылей в производстве гексафторида урана.

В технологии для фильтрации подобных газов используют металлокерамические фильтры – МКФ (ТУ 58.284-82), которые получают методом порошковой металлургии спеканием в водородной среде прессованных втулок из сферических частиц металлического никеля. Эти фильтры (втулки) имеют ограничения по габаритам: диаметр – 40 мм, высота – 80 мм, толщина стенки – 4 мм и температуре среды – не более 350 °С для промышленного использования эти втулки соединяют аргоно-дуговой сваркой в плети длиной около 1 м, затем сборку из ~ 50 плетей помещают вертикально в корпус фильтра. При этом следует отметить весьма невысокую механическую прочность фильтрующих элементов, приводящих их к поломке, и соответственно, снижению общей степени фильтрации.

### Экспериментальная часть

Для разработки технологических стадий изготовления фильтров никель-алюминий для системы от 55 % содержания до 87 мас. % были синтезированы четыре возможных интерметаллида:  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$ ,  $Ni_2Al_3$  и  $NiAl_3$ . В таблице приведен фазовый состав пористых интерметаллидов по данным рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2.

Для синтеза никелидов алюминия использовали:

- никель карбонильный порошок ПНК-0Т1 (ГОСТ 9722-79) состава, мас. %: Ni – 99,9; C – 0,15; Fe – 0,0015; Co – 0,001; Cu – 0,001; Zn – 0,001; Cd – 0,003; Mn – 0,0005; Sn – 0,0003; Pb – 0,0002; Sb – 0,0002;
- алюминий порошок АП (ТУ48-05-80-73) состава, мас. %: Al – 98; Fe – 0,4; Si – 0,3; Cu – 0,03.
- флюорит флотационный ФФ-95 (ГОСТ 7618-83) состава, мас. %:  $CaF_2$  менее 95;  $SiO_2$  – не более 3;  $CaCO_3$  – не более 2; P – не более 0,05.

Рентгенофазовый анализ показал, что введение флюса  $CaF_2$  инертного к фтору, способствует гомогенизации состава интерметаллидов в процессе горения. Для реализации этого метода в промышленности была разработана технология изготовления фильтрующих элементов различного состава, разнообразной геометрии, габаритов, пористости, а также элементов конструкций фильтров.

**Таблица.** Фазовый состав пористых интерметаллидов никеля

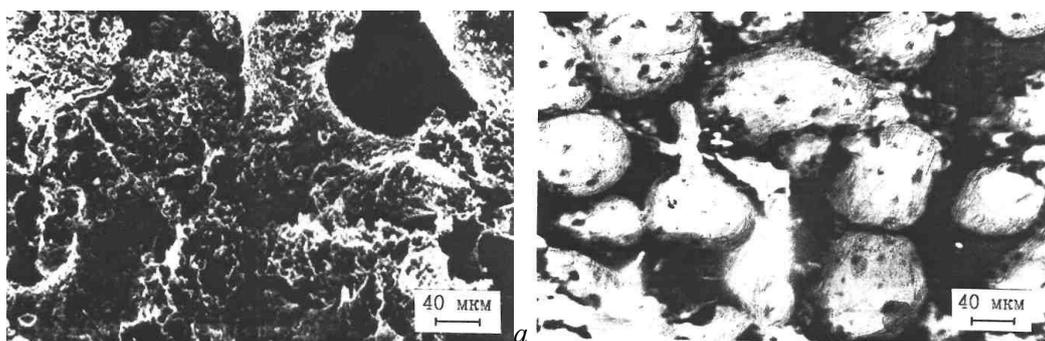
Состав шихты, мас. %			Фазовый состав
Никель – (ПНК-0Т1)	Алюминий (АП)	ФФ-95	
55	45	–	$Ni_2Al_3$ , $NiAl_3$
55	45	1,2	$Ni_2Al_3$
60	40	–	$Ni_2Al_3$ , $NiAl_3$
65	35	–	$NiAl$ , $Ni_2Al_3$
70	30	–	$NiAl$
75	25	–	$NiAl$
75	25	1,0	$NiAl$
80	20	–	$NiAl$ , $Ni_3Al$
85	15	–	$Ni_3Al$ ; $NiAl$
85	15	5,0	$Ni_3Al$

В работе [2] приведены физико-химические основы СВС-процессов. Рассмотрены вопросы термодинамики и кинетики процессов применительно к синтезу интерметаллидов Ni и Al, а также аппаратура для их получения.

Отмечено, что, в сравнении с применяемыми в подобных целях печными и газопламенными процессами, СВС-технология обладает целым рядом преимуществ, основными из которых являются: предельная простота применяемого оборудования, высокая производительность, отсутствие внешних источников энергии, безотходность и возможность изготовления крупных изделий.

Ввиду отсутствия в литературе сведений о механизме образования пор, более детально рассмотрен характер образования и возможные способы регулирования размера пор. В.И. Итин [3] отмечает, что причины образования пористой структуры интерметаллидов неясны. Он объясняет, что формирование пор связано с образованием и растеканием жидкой фазы в процессе синтеза, о чем свидетельствует исчезновение резко очерченных границ, разделяющих частицы порошков в исходной смеси. Отмечается также влияние на порообразование газов, выделяющихся в процессе синтеза, которые фильтруются через сгоревшую часть образца.

На основе большого количества опытов при разработке технологии изготовления СВС-фильтров можно сделать отдельные выводы по механизму образования пористости и возможным методам ее регулирования. Качественная картина синтеза интерметаллидов на основе визуальных наблюдений за фронтом горения в прозрачной вертикальной кварцевой трубе показывает, что фронт горения перемещается по слою порошка в виде белой раскаленной узкой полосы (около 1 мм). За фронтом горения остается столб раскаленных продуктов горения, макрообъем которых практически не уменьшается от первоначального. Именно на границе зоны горения и раскаленных продуктов идет процесс формирования пористой структуры. Электронно-микроскопические исследования поверхности никелида алюминия и металлокерамического фильтра (рис. 1) показали наличие развитой пористой поверхности у никелида алюминия, содержащей включения в виде микроволокон. Поверхность металлокерамического фильтра представлена однородными спеченными глобулами и имеет значение удельной поверхности в два раза меньше, чем у никелида алюминия.

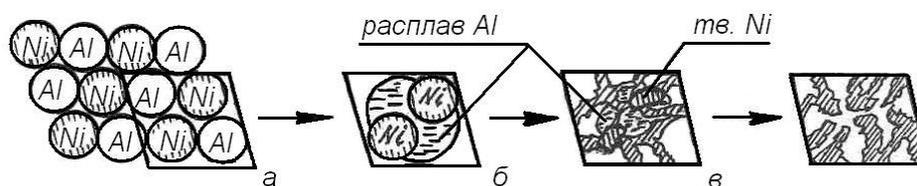


**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности: а) интерметаллида NiAl: с  $S_{уд} = 0,3558 \text{ м}^2/\text{г}$ ; б) металлокерамического фильтра ТУ 58.284-32 с  $S_{уд} = 0,1433 \text{ м}^2/\text{г}$

При создании готовых фильтровальных элементов следует учитывать, что объемы исходной смеси и продуктов реакции остаются практически неизменными, поэтому определяющую роль в организации пористой структуры будет играть порозность насыпанного слоя порошка. Эта величина существенно зависит от условий образования или формирования зернистого слоя в изложнице. В идеальном случае, при засыпке однородных полированных металлических шаров в изложницу, они укладываются в единичном объеме с наиболее вероятным значением порозности  $\varepsilon = 0,33...0,39$  [4]. Эта величина может меняться как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения. Все зависит от размера частиц (полидисперсности), их формы, шероховатости, плотности утряски, степени адгезии, даже от способа засыпки в форму или изложницу из-за образования в объеме слоя «мостиков», «сводов» или «арок», укрывающих пустоты. Теоретически, при регулярной укладке полированных шаров шести диаметров, когда в промежутке между большими шарами укладывается все более мелкие, можно получить низкую порозность  $\varepsilon = 0,039$ .

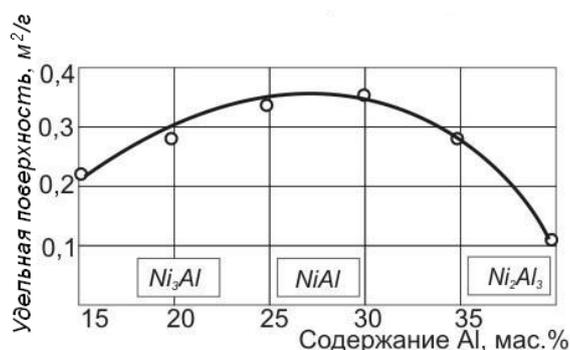
На рис. 2 представлена вероятная схема образования пористой структуры никелида алюминия на каждой из основных стадий реагирования для случая идеальной упаковки шаров никеля и алюминия равного диаметра на единице площади. Из схемы видно, что при равенстве масс исходного продукта пустоты лишь передислоцируются в масштабах этой площади (или в объеме), в соответствии с формирующейся пористой структурой интерметаллида.

Как отмечалось выше, фронт горения движется очень узкой зоной. В зависимости от скорости его движения в объеме изделия организуется нерегулярная стохастическая структура с набором пор, отличающихся, кроме размеров, также формой, ориентацией, локализацией в пространстве. Рассмотрим далее пути регулирования пористой структуры и способы их реализации.



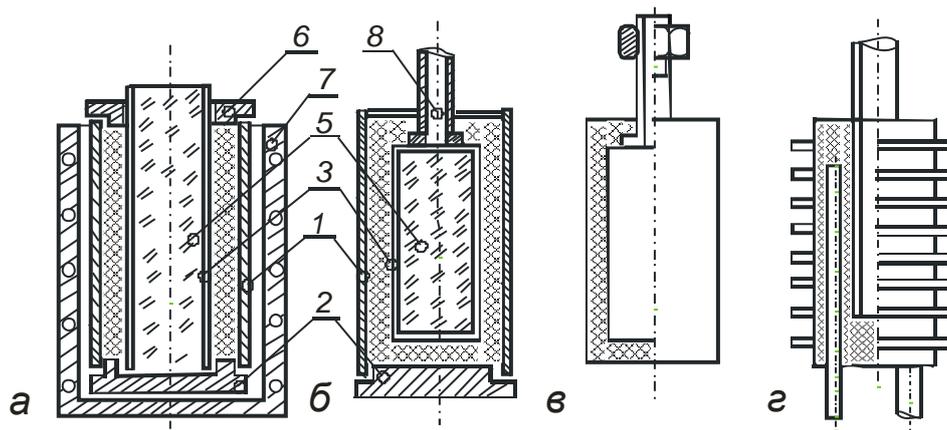
**Рис. 2.** Схема образования пористой структуры интерметаллидов: а) начальная упаковка; б) расплавление Al; в) растворение Al и рост кристаллов; г) конденсированная фаза никелидов алюминия

Удельная поверхность никелидов алюминия зависит от состава и, соответственно от содержания алюминия в шихте (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость удельной поверхности (S) пористых никелидов алюминия от содержания алюминия в шихте

**Первый** и наиболее очевидный метод – это способ укладки порошка в изложницу постукиванием по корпусу изложницы, утрамбовкой порошка в момент его засыпки, вертикальным или горизонтальным встряхиванием изложницы. При этом можно добиться определенной степени упаковки, а после СВС, соответственно, и пористости. Таким путем были синтезированы образцы фильтров из одинаковых партий порошков никеля и алюминия с различным эквивалентным диаметром пор: 52, 110, 115, 293, 315 мкм. Конечно, при производстве массовых партий такой способ может вносить элемент случайности при идентификации готовых изделий с эталоном. Поэтому были проведены исследования по поиску методов стабилизации и регулирования порозности слоя порошка в изложнице. Наиболее эффективным оказался метод вибрационного воздействия.



**Рис. 4.** Эскизы печей для получения СВС-фильтров: а) эскиз формовки для синтеза трубчатого фильтра; б) эскиз формовки для синтеза пробоотборника; в) пробоотборник; г) фильтр-теплообменник; 1) корпус изложницы; 2) днище; 3) формовочная труба; 4) шихта; 5) формовочная засыпка; 6) кольцо центрирующее; 7) электропечь; 8) штуцер

Сущность метода заключается в обработке изложницы с порошком, неподвижно закрепленной на столе вибростенда. Изменяя частоту, амплитуду и время воздействия, можно в достаточно широком диапазоне регулировать степень порозности. Так, например, при частоте упругих синусоидальных колебаний 275...325 Гц, и амплитуде 6...10 мкм была получена максимальная степень упаковки при времени обработки 15...20 с [2].

**Второй метод** – предварительный нагрев исходной шихты. В многочисленных опытах отмечено, что начальный нагрев шихты увеличивает скорость горения. Процесс синтеза может самопроизвольно начинаться в интервале температур 520...580 °С. Так, при максимальной утрямке порошка и с предварительным нагревом до температуры 380 °С были получены изделия с эквивалентным диаметром пор 8...12 мкм.

**Третий метод** – изменение состава шихты. Исследования по коррозии во фторидных средах и кислороде фильтрующих элементов из интерметаллидов разного состава с измерением их внутренней удельной площади (как функции пористости) показали, что удельная поверхность зависит от состава интерметаллидов, синтезированных при одинаковых условиях, и изменяется от 0,1 м<sup>2</sup>/г для Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> до 0,35 м<sup>2</sup>/г для NiAl (рис. 4). Наиболее пористой структурой обладает NiAl.

**Четвертый метод** – изменение диаметра частиц Ni и Al. Варьированием размерами частиц того или другого компонента можно добиться разной степени упаковки исходной шихты и, соответственно, пористости готового продукта. В наших исследованиях подобных целей не ставилось. В работе [5] представлены результаты по уменьшению пористости интерметаллидов Ni-Al, то есть получению изделий максимальной плотности, в зависимости от диаметра частиц алюминия. При скорости нагрева 30 К/мин до температуры 550...750 °С и времени выдержки при этой температуре 15 мин были получены образцы с пористостью 3 % при размере частиц Al – 15 мкм.

**Пятый метод** – введение в шихту добавок. Для повышения коррозионной стойкости фильтрующих элементов во фторидных средах в шихту добавляли дифторид кальция, инертный к фтору и фторидам, в количестве 1...5 мас. %. Оказалось, что CaF<sub>2</sub>, образующий тонкую защитную пленку на металлической поверхности, при этом играет роль флюса, способствуя улучшению структуры продукта, повышению механической прочности, а также увеличению пористости и диаметра пор. Этим методом были изготовлены крупногабаритные фильтрующие элементы высотой 1200 мм, диаметром 400 мм и с размером пор 320...380 мкм. Рентгенофазовым анализом установлено, что введение в шихту CaF<sub>2</sub> способствует гомогенизации состава интерметаллидов при горении.

Следует отметить и другие методы, которые, вероятно, будут влиять на пористость продуктов – это введение газовыделяющихся добавок, например, карбонатов, воздействие

магнитного поля и ряд других. Таким образом, с учетом всех кинетических факторов и с использованием вышеперечисленных методов в их различной комбинации, можно синтезировать фильтрующие элементы различной степени пористости применительно к каждому конкретному случаю: запыленности и размеру частиц очищаемой рабочей среды, гидравлическому сопротивлению и другим особенностям систем фильтрации.

Технология изготовления фильтров предельно проста и включает следующие операции:

- сушка порошков в вакуумной печи при 350...400 К в течение 4...6 ч для удаления влаги;
- приготовление шихты заданного состава на основе данных (таблица);
- смешение порошков никеля и алюминия в смесителе типа «пьяная бочка» до равномерного распределения компонентов шихты по всему объему;
- формовка шихты в изложницы;
- предварительный нагрев в электропечи до определенных температур осуществляется в зависимости от величины изделия и состава шихты;
- воспламенение шихты – поджог проводится с верхней поверхности с помощью магниевой стружки, электроспиралью (без запальной смеси) или лучом лазера.

Процесс СВС длится 1...5 мин и определяется высотой изделия. За ходом горения можно наблюдать по движению красной полосы на поверхности изложницы. По окончании процесса изложница медленно охлаждается на воздухе во избежание деформации изделия. После охлаждения фильтр вынимается из изложницы и очищается.

Эскизы печей для изготовления трубчатых фильтров приведены на рис. 4, а. Корпус печи – 1 и днище изложницы – 2 изготавливаются из низколегированной стали из-за наименьшей деформации в процессе разогрев-охлаждение. Затем устанавливается формовочная труба – 3, выполняющая вспомогательную роль. Далее приготовленная шихта – 4 засыпается в кольцевой зазор, а внутрь формовочной трубы засыпается  $Al_2O_3$  или кварцевый песок. Формовочная труба фиксируется центрирующим кольцом и затем плавно вынимается вверх, а изложница помещается в электропечь – 7.

На рис. 4, б, приведен эскиз печей для формирования и получения фильтров сложной геометрической формы (пробоотборника). Последовательность операций следующая: вначале засыпается слой шихты на дно изложницы, затем устанавливается формовочная труба из сгораемого материала (картон, ватман, калька), вовнутрь которой помещается формовочная засыпка. На засыпку устанавливается верхний штуцер – 8 и покрывается слоем шихты. Последующие операции аналогичны подобным при синтезе трубчатых фильтров. После охлаждения изложницы фильтр вынимается, а засыпка встряхиванием удаляется через штуцер.

На рис. 4, в, приведен эскиз пробоотборника реакционных газов после пламенного реактора, а на рис. 4, г – эскиз фильтра-теплообменника для космического аппарата.

Процесс изготовления фильтров из шихты с содержанием Ni менее 82 мас. % может протекать без предварительного подогрева, но при содержании Ni 85...87 % необходим предварительный подогрев до 500...800 К, что способствует получению более прочных и однородных по структуре фильтров.

На основании проведенных работ выдан технический проект для изготовления СВС-фильтров на производственный участок сублиматного завода Сибирского химического комбината производительностью 240 кг шихты в сутки. Для разработки технических условий на готовые изделия отработаны методы контроля качества СВС-фильтров на производительность по газу и жидкости, тонкости фильтрации, среднего и максимального размера пор, общей пористости, кажущейся плотности пористости. Получены партии фильтров разных габаритов и пористости.

### Выводы

На основании исследований и полупромышленных испытаний фильтрующих элементов установлены условия формирования СВС-фильтров с требуемой пористостью для заданных условий фильтрования, т. е. запыленности, размеров частиц, состава газовой смеси.

Установлено, что введение в шихту фторида кальция повышает коррозионную устойчивость фильтрующего материала в высокоагрессивных фтор-кислородных газах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 204. – № 2. – С. 366–369.
2. Пермяков О.Е. Коррозия пористых фильтров (СВС) на основе никелидов алюминия в газах производства гексафторида урана: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1991. – 172 с.
3. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: Изд-во ТГУ, 1989. – 214 с.
4. Аэров М.Э., Тодес О.М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зерновым слоем. – Л.: Химия, 1968. – 509 с.
5. Bose A., Rabin B.H., German R.M. Reactive sintering nickel-aluminate to near full density // Power Met. – 1988. – V. 20. – № 3. – P. 25–30.

Поступила 08.11.2011 г.