

**В.С. Полищук, М.И. Еремина, Ю.А. Алехов, К.И. Доценко,
Г.С. Яценко, Ф.Н. Сагдеева, И.Н. Волошанович, В.И. Лукьянова, В.В. Уляшова**

НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМО- И ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ И СОЗДАНИЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА



Разработана энергосберегающая технология получения термо- и химически стойких металлокерамических фильтров методом реакционного спекания порошковых компонентов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в поле центробежных сил. Исследованы СВС-процессы взаимодействия в системах алюминий–никель, алюминий–кобальт, алюминий–железо, титан–углерод–азот, титан–азот. Установлены оптимальные составы исходных компонентов, режимы высокотемпературных СВС-процессов, обеспечивающих получение металлокерамических фильтров с повышенной устойчивостью в экстремальных условиях работы. Создано производство металлокерамических фильтров различных модификаций.

Ключевые слова: фильтрующий элемент, пористые композиционные материалы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, реакционное спекание, технология очистки.

В металлургической, машиностроительной, химической, коксохимической и энергетической отраслях большое значение имеет очистка воздуха, рабочих жидкостей и газов от твердых частиц. Используемые металлические сетки, хлопчатобумажные ткани, ткани из лавсана и другие распространенные материалы далеко не всегда отвечают современным требованиям к задерживающей и пропускной способности, стойкости в агрессивных средах, возможности работать при высоких температурах. Кроме того, такие материалы не долговечны, их сложно регенерировать, вследствие чего нельзя использовать их многократно. В большей степени отвечают требованиям промышленности металлокерамические фильтры.

Благодаря волнообразному и многослойному устройству пор в теле фильтрующего элемента металлокерамические фильтры задерживают мелкие частицы лучше, чем фильтровальная ткань. Вместе с тем они более прочны и эластичны, по сравнению с керамическими, лучше выдерживают высокое давление и колебания температуры, они тепло- и электропроводны, стерильны. Их можно изготовить коррозионно- и жаростойкими.

Металлокерамические фильтры используются в ряде технологических процессов с высоким эффектом. Они обеспечивают качественное фильтрование горючего, смазочного масла, воздуха и выхлопных газов в двигателях внутреннего сгорания, что повышает их КПД и срок службы, уменьшает затраты горючего и масла, улучшает атмосферу больших городов. Металлокерамические фильтры могут эффективно использоваться для задержания вред-

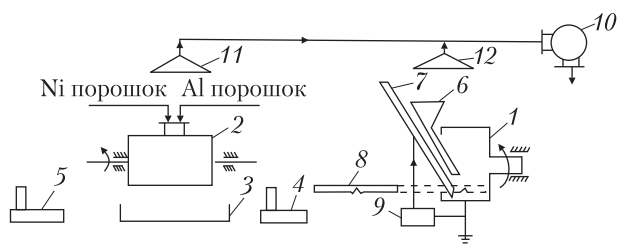


Рис. 1. Схема технологического СВС-процесса получения фильтроэлементов в поле центробежных сил: 1 – вращающийся реактор; 2 – шаровая мельница; 3 – поддон; 4, 5 – весы; 6 – вибропитатель; 7 – устройство иницирования электродуги; 8 – шаблон для выравнивания слоя шихты; 9 – трансформатор; 10 – вентилятор; 11, 12 – вытяжные зонты

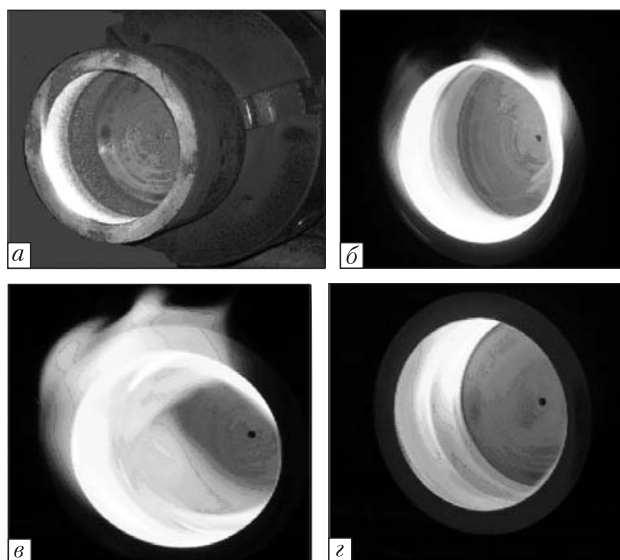


Рис. 2. Этапы СВС-процесса получения трубчатого фильтроэлемента в поле центробежных сил: а – через 5 с; б – через 10 с; в – через 15 с; з – через 20 с после иницирования СВС-процесса

ных выбросов на теплоэлектростанциях, значительно улучшая экологическую обстановку окружающей среды.

Таким образом, металлокерамические фильтры имеют хорошую перспективу использования в самых разнообразных областях техники и производства, обладая целым комплексом преимуществ перед керамическими, волокнистыми, сетчатыми и тканевыми фильтрами.

Металлокерамические фильтры получают по классической технологии путем уплотнения металлических порошков на прессах или на прокатных станах с дальнейшим спеканием в вакууме в восстановительной или инертной среде. Этот процесс характеризуется высокой трудо- и энергоемкостью. Кроме того, при такой технологии затруднено получение фильтровальных элементов с высокой пористостью и пропускной способностью, которые в ряде случаев принципиально важны.

Нами исследовалась возможность получения металлокерамических фильтров путем формирования и реакционного спекания порошковой массы в режиме СВС-процесса в поле центробежных сил. Суть разрабатываемого метода состоит в том, что из смеси порошковых компонентов, образующих интерметаллические или тугоплавкие соединения с достаточно значительным тепловым эффектом, в поле центробежных сил формируются металлокерамический элемент. Образование прочного пористого тела фильтра обеспечивается за счет быстрого реакционного спекания компонентов в режиме СВС-процесса [1–9].

При выборе объектов исследований учитывалась величина теплоты реакции образования интерметаллидов или тугоплавких соединений, позволяющая реализовать СВС-процесс, их химические и физико-механические свойства. Нами были выбраны следующие системы: Al–Ni, Al–Co, Al–Fe, Ti–N, Ti–C–N. Эксперименты, проведенные с системой Al–Fe, показали, что стабильный СВС-процесс в ней не реализуется из-за недостаточной экзотермичности реакции.

Для исследования СВС-процесса и получения образцов фильтрующих элементов использовали мелкодисперсные порошки карбонильного железа, никеля и кобальта, порошок алюминия марки ПА-ВЧ и порошок титана марки ПТОМ.

Технологическая схема получения опытных образцов показана на рис. 1. В цилиндрический реактор загружали смесь порошков и при по-

мощи электропривода приводили его во вращательное движение. За счет центробежных сил порошковая смесь равномерно распределялась на внутренней стенке реактора. Затем при помощи электрического разряда инициировали СВС-процесс. Фронт СВС-процесса перемещался по объему образца за 20–30 с (рис. 2). При этом температура реакционной массы достигала 1500–2000 °С. Такая температура удерживается 5–7 мин. Затем снижение температуры реакционной массы до 150–200 °С происходило за 10–15 мин. По достижении комнатной температуры образцы извлекались из реактора. Все опыты по получению образцов фильтрующих элементов проводились на воздухе. Внешний вид опытных образцов фильтрующих элементов показан на рис. 3, а их геометрические параметры – в табл. 1.

Полученные образцы подвергали химическому и рентгенофазовому анализу, определяли их плотность и пористость, испытывали на задерживающую и пропускную способность при фильтровании жидкостей и газов, их химическую стойкость в агрессивных средах, термическую стойкость на воздухе.

Структуру образцов исследовали на цифровом металлографическом микроскопе ММО-600. Химический состав образцов определяли на рентгеновском кристалл-дифракционном спектрометре «Спрут-В». Содержание элементов в образце определяли по интенсивности линий Fe– $K_{\alpha 1}$ (1,936 Å); Co– $K_{\alpha 1}$ (1,788 Å); Ni– $K_{\alpha 1}$ (1,657 Å); Al– $K_{\alpha 1}$ (8,339 Å); Ti– $K_{\alpha 1}$ (2,748 Å). Значение относительного стандартного отклонения (S_r) при $n = 6$ и $P = 95$ не превышали 0,05. Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3 с медным отфильтрованным излучением.

Пропускную и задерживающую способности полученных образцов определяли по ГОСТ Р50554-93 на установке, схема которой показана на рис. 4.

Прочность фильтроэлементов определяли по ГОСТ Р50554-93. Во всех случаях давление разрушения фильтроэлементов превыша-



Рис. 3. Фильтроэлементы, полученные реакционным спеканием в поле центробежных сил

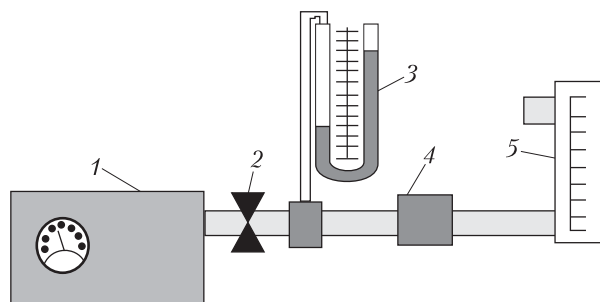


Рис. 4. Схема установки для испытания газодинамических характеристик фильтроэлементов: 1 – компрессор, 2 – регулировочный кран, 3 – манометр, 4 – испытываемый фильтроэлемент, 5 – ротаметр

Таблица 1

Размеры опытных образцов фильтроэлементов систем Al–Ni и Ti–C–N, полученных реакционным спеканием в поле центробежных сил

№ пор.	Диаметр, мм	Высота, мм	Толщина стенки, мм
1	300	345	15
2	146	90	6
3	40	94	3

ло 25 кг/см², что позволяет применять их в технических средствах, работающих при высоких давлениях.

Газодинамические характеристики фильтроэлементов в потоке воздуха для материалов раз-

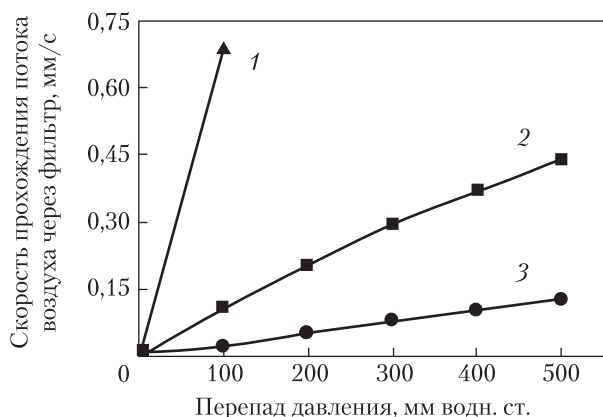


Рис. 5. Залежність швидкості проходження потоку повітря через фільтруючий елемент від перепаду тиску. Исходные порошковые материалы для изготовления фильтроэлементов: 1 — 90 % Ti, 10 % сажа, пористость — 63 %; 2 — 85 % Ni, 15 % Al, пористость — 55 %; 3 — 47 % Co, 53 % Al, пористость — 51,4 %

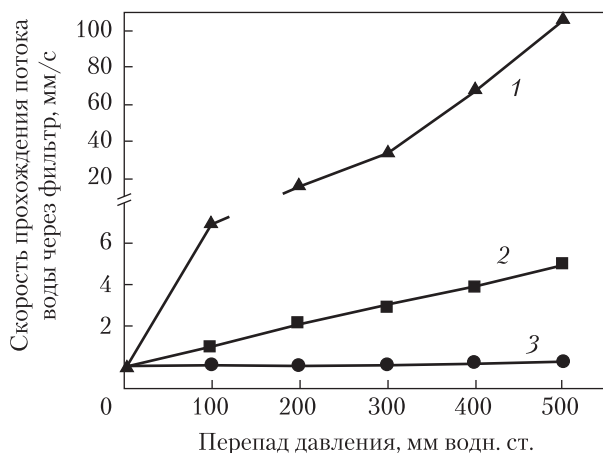


Рис. 6. Залежність швидкості проходження потоку води через пори фільтруючих елементів від перепаду тиску. Исходные порошковые материалы для изготовления фильтроэлементов те же, что и на рис. 5

личного химического состава представлены на рис. 5. Видно, что скорость проходжения потока воздуха через фильтрующий элемент растет прямо пропорционально перепаду давления. Наклоны кривых на рис. 5 в координатах «перепад давления — скорость проходжения газа» для различных материалов отличаются. Их отличие связано, в основном, с разной величиной пористости. Фильтрующий элемент, состоящий из ин-

терметаллида Al—Co, имеет меньшую пористость и, следовательно, более высокое сопротивление потоку воздуха по сравнению с фильтроэлементами, состоящими из карбонитрида Ti—C—N и интерметаллида Al—Ni.

Гидродинамические характеристики фильтрующих элементов определяли аналогичным образом. Испытанию подвергались фильтрующие элементы из разных материалов, каждый из которых имел экстремальные характеристики по механической прочности и пористости. Гидродинамические характеристики фильтрующих элементов, полученные при фильтрации воды для материалов с различным химическим составом, показаны на рис. 6.

Видно, что скорость проходжения потока воды через фильтрующие элементы растет прямо пропорционально перепаду давления. Наклоны кривых на рис. 6 в координатах «перепад давления — скорость потока» для различных материалов отличаются. Их отличие также связано, в основном, с разной величиной размера пор и пористостью фильтроэлементов [10—13].

Наибольший интерес представляют фильтроэлементы на основе нитридов и карбонитридов титана, т.к. они обладают целым рядом положительных качеств: высокой пропускной способностью, щелоче- и кислотостойкостью.

Процесс азотирования титана отличается рядом особенностей [15]. Титан обладает высокой активностью по отношению к азоту, а величина тепла реакции образования нитрида титана (334 кДж/моль) в 10 раз превышает теплоту плавления титана. Поэтому в начальный период при интенсивном химическом взаимодействии может наблюдаться плавление металла и образование проплавок в слое фильтроэлемента, что и наблюдалось нами в реальных условиях.

В системе Ti—N существуют две нитридные фазы — тетрагональная Ti_2N (ϵ -фаза) и границентрированная кубическая TiN (δ -фаза), с широкой областью гомогенности. Образование этих фаз в твердом состоянии идет по перитектической реакции при 1083 °C и с участием жидкой фазы при 1995 °C и 2345 °C [14].

Нитрид титана (TiN) представляет собой химически инертное вещество, проводящее электрический ток значительно лучше металлического титана, что в ряде случаев (особенно при возможности образования статического электричества) весьма существенно.

Нами также были исследованы фильтрующие элементы, полученные в СВС-процессе при взаимодействии смеси титана с 10 % масс. углерода (сажи) на воздухе, а также при взаимодействии порошка титана с азотом в замкнутом объеме. Физико-химические характеристики полученных фильтрующих элементов представлены в табл. 2. Кажущаяся плотность фильтроэлементов, полученных в поле центробежных сил, соответствует кажущейся плотности фильтроэле-

ментов, уплотненных в цилиндрической пресс-форме при давлении прессования 0,3 т/см².

Полученные фильтроэлементы при взаимодействии титана с атмосферой воздуха были многослойными. По данным рентгеновского анализа белый внешний слой, покрывающий образцы со всех сторон, представлял собой TiO₂ (рутил). Темный слой, находящийся под внешним, состоял из TiN с небольшим количеством TiO₂ (рутил) и следами Ti₂O. Сердцевина образца состояла из TiN и Ti₂O. Такая слоистая структура фильтроэлементов объясняется тем, что процесс азотирования и окисления титана на воздухе происходит одновременно. Так как кислород более активен, на поверхности образца образуется слой оксида ти-

Таблица 2

Физико-химические характеристики фильтрующих элементов, полученных в СВС-процессе

Химический состав исходной смеси, % масс.	Продолжительность СВС-процесса, с	Давление уплотнения, т/см ²	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Фазовый состав, % масс.	Химическая стойкость		Жаростойкость, %
						Кислотостойкость, % (HNO ₃ конц., T _{квп} , τ = 1 ч)	Щелочестойкость, % (50% NaOH, T _{квп} , τ = 1 ч)	
Ti – 90, TiN – 10	8	0,3	1,9	55,8	TiN, Ti ₂ O, Ti ₂ N, α-Ti (следы)	99,5	98	9,2
Ti – 90, сажа – 10	18	0	1,5	61,6	TiN _{0,52} C _{0,48} TiN _{0,31} C _{0,69}	99,0	99,5	13,3
Ti – 90, сажа – 10	20	0,3 В поле центробежных сил	1,9	54,1	TiN _{0,58} C _{0,42} TiN _{0,54} C _{0,46} TiN _{0,93} C _{0,07}	97,0	99,6	13,3
Ni _{карб.} – 80, Al _{ПА-ВЧ} – 20	10	1	3,59	45,9	AlNi, Al ₃ Ni	18,4	99,2	1,41
Ni _{карб.} – 80, Al _{ПА-ВЧ} – 20	20	0,3 В поле центробежных сил	2,58	60,9	AlNi, Al ₃ Ni	14,0	99,3	0,5
Ni _{карб.} – 80, Al _{ПА-ВЧ} – 20	20	0	2,26	65,8	AlNi, Al ₃ Ni	29,6	99,3	0,5
Co _{карб.} – 47, Al _{ПА-ВЧ} – 53	10	0,3 В поле центробежных сил	1,75	51,4	Al Co	0	51,3	0,4

тана. Фильтроэлемент, полученный в среде чистого азота, также слоистый.

Внешний слой фильтроэлемента представлял собою практически однофазный TiN с небольшим количеством Ti_2O и Ti_2N , а также примесями α -Ti. Внутренний слой фильтроэлемента — это практически однофазный TiN с небольшими примесями Ti_2N . По данным химического анализа содержание азота в усредненном образце составляет 14,4 % масс.

Фильтроэлементы, полученные на воздухе из смеси Ti + C, также многослойны, хотя и более однородны. Как показал рентгеноструктурный анализ, поверхностный слой состоит из твердого раствора карбонитрида титана, соответствующего по составу $TiN_{0,8}C_{0,2}$. Под ним располагается слой, представляющий собой однофазный карбонитрид состава $TiN_{0,4}C_{0,6}$. В нем в небольших количествах присутствует TiN и следы α -Ti. По данным химического анализа содержание азота в образце составляет 7,1 % масс.

Несмотря на неоднородность и многофазность полученных фильтровальных образцов, они обладают рядом качеств, обеспечивающих возможность их широкого использования в различных областях техники. Пористость всех исследованных фильтроэлементов нитридов и карбонитридов титана составляет 55–60 %. Они имеют достаточно высокую задерживающую и пропускную способность, обладают высокими кислото- и щелочестойкими свойствами (80–99 %). Жаростойкость также достаточно высокая — 8–13 %.

Технология получения металлокерамических фильтрующих элементов методом реакционного спекания с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза внедрена на опытном производстве НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, а фильтры, полученные по этой технологии, были испытаны в производственных условиях и показали высокие задерживающую и пропускную способности, а также возможность их многократной регенерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана высокопроизводительная энергосберегающая технология получения метал-

локерамических фильтров с высокими эксплуатационными характеристиками. Технология позволяет в широких пределах управлять химическим и фазовым составами фильтров, их физико-механическими свойствами и стойкостью в различных агрессивных средах. Разработанный способ позволяет получать фильтроэлементы различных форм и размеров.

Равномерное и мягкое воздействие центробежных сил на порошковый слой исходных компонентов в процессе формования и спекания фильтра исключает образование неоднородностей и трещин.

Реализация процессов формования и реакционного спекания порошковой массы позволяет достигать экстремальных значений пористости и пропускной способности фильтров. Такие металлокерамические фильтры поддаются регенерации путем растворения улавливаемых частиц щелочью или кислотой, обратным током промывных жидкостей или воздуха.

Высокая жаростойкость фильтровальных образцов, состоящих из интерметаллида Al—Ni, делает их весьма перспективными для очистки дымовых газов.

Высокие задерживающая и пропускная способности разработанных фильтроэлементов определяют перспективность их использования в машиностроении для очистки масел, эмульсий, газов с многократной регенерацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: Бином, 1999. — 176 с.
2. Мерджанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. — Черноголовка: ИСМАН, 1998. — 512 с.
3. Шаривкер С.Ю., Мерджанов А.Г. СВС-порошки и их технологическая переработка. — Черноголовка: ИСМАН, 2000. — 123 с.
4. Мерджанов А.Г. Твердопламенное горение. — Черноголовка: ИСМАН, 2000. — 224 с.
5. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. — Черноголовка: Территория, 2001. — 432 с.

6. *Концепция* развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса. — Черноголовка: Территория, 2003. — 368 с.
7. *Пат.* 1826933 СССР, В 22 F 3/10, С 22 С 1/08, 1/04 Способ получения пористых изделий из порошковых материалов: Пат.1826933 СССР, В 22 F 3/10, С 22 С 1/08, 1/04 Полищук В.С., Печук С.Э., Дудко Г.Ф. (СССР)-5021853/02; Заявл. 31.01.92; Опубл. 07.07.93, Бюл. № 25.
8. *Пат.* 1817733 СССР, В 22 F 1/00, С 22 С 1/08, 19/00, 1/09 Шихта на основе никеля для получения пористого материала самораспространяющимся высокотемпературным синтезом: Пат. 1817733 СССР, В 22 F 1/00, С 22 С 1/08, 19/00, 1/09 Полищук В.С., Печук С.Э., Дудко Г.Ф. (СССР)— 5021854/02; Заявл. 31.01.92; Опубл.23.05.93, Бюл. №19.
9. *Пат.* 1814796 СССР, В 22 F 1/00, С 22 С 1/08, С 22 С 19/00 Шихта на основе никеля для получения пористого материала самораспространяющимся высокотемпературным синтезом: Пат. 1814796 СССР, В 22 F 1/00, С 22 С 1/08, С 22 С 19/00 Полищук В.С., Печук С.Э., Дудко Г.Ф. (СССР) — 5021855/02; Заявл. 31.01.92.
10. *Евстигнеев В.В., Новоселов А.А., Пролубников В.И., Тубалов Н.П.* Моделирование процессов очистки отработавших газов химических производств и дизельных агрегатов от твердых частиц СВС-фильтрами // Известия Томского политехнического университета. — 2005. — Т. 308, — № 1. — С. 138—143.
11. *Евстигнеев В.В., Колесников Д.В., Пролубников В.И и др.* Методика определения гидравлического сопротивления пористых СВС-материалов // Ползуновский вестник. — 2005. — № 2. — С. 277.
12. *Гейнман А.А., Гончаров В.Д., Щетинкина Н.Ю.* Очистка газовых и жидких сред металлокерамическими СВС-фильтрами // Известия Томского политехнического университета. — 2007. — Т. 311, № 2. — С. 146—150.
13. Процессы очистки отработавших газов химических производств и дизельных агрегатов от твердых частиц фильтрами, изготовленными по СВС-технологиям // Автореф. дис. канд. техн. наук, 05.17.08. — Томск, 2003. — 21 с.
14. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. — М: Машиностроение, 1996. — Т. 1. — 992 с.
15. *Полищук В.С.* Интенсификация процессов получения карбидов, нитридов и композиционных материалов на их основе // Севастополь—Донецк: Вебер, 2003. — 327 с.

В.С. Полищук, М.І. Єрьоміна, Ю.О. Альхов, К.І. Доценко, Г.С. Яценко, Ф.Н. Сагдєєва, І.М. Волошановіч, В.І. Лук'янова, В.В. Уляшова

РОЗРОБКА І ДОСЛІДЖЕННЯ
ТЕРМО- І ХІМІЧНО СТІЙКИХ ФІЛЬТРУЮЧИХ
ЕЛЕМЕНТІВ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ
ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧОЇ ТЕХНОЛОГІЇ
ЇХ ВИРОБНИЦТВА

Розроблена енергозберігаюча технологія отримання термо- і хімічно стійких металокерамічних фільтрів методом реакційного спікання початкових компонентів в режимі самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) в полі відцентрових сил. Досліджені СВС-процеси взаємодії в системах алюміній—нікель, алюміній—кобальт, алюміній—залізо, титан—вуглець—азот, титан—азот. Встановлені оптимальні сполуки початкових компонентів, режими високотемпературних СВС-процесів, що забезпечують отримання металокерамічних фільтрів з підвищеною стійкістю для роботи в екстремальних умовах. Створено виробництво металокерамічних фільтрів різних модифікацій.

Ключові слова: фільтруючий елемент, пористі композиційні матеріали, самопоширюваний високотемпературний синтез, реакційне спікання, фільтрування, технологія очищення.

V. Polischuk, M. Eremina, Y. Alyokhov, K. Dotsenko, G. Iatsenko, F. Sagdeeva, I. Voloshanovich, V. Luk'yanova, V. Ulyashova

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF TERMO
AND CHEMICALLY RESISTANT FILTER ELEMENTS
AND IMPLEMENTATION OF THE ENERGY-SAVING
TECHNOLOGY OF THEIR PRODUCTION

The energy saving technology for thermo and chemical-resistant metal-ceramic filters obtaining by reaction sintering of the initial components in self-propagating high temperature synthesis (SHS) in centrifugal force field is developed. Interaction SHS processes in the systems of aluminium—nickel, aluminium—cobalt, aluminium—iron, titanium—carbon—nitrogen, titanium—nitrogen are investigated. The optimum compounds of initial components, modes of the high-temperature conditions SHS-processes that provide metal-ceramic filters with increased stability in extreme conditions are established. Production of metal-ceramic filters of various modifications is created.

Key words: filter element, porous composite materials, self-propagating high temperature synthesis, reaction sintering, filtration, cleaning technology.

Стаття надійшла до редакції 05.04.11