

Получение современных нераспыляемых газопоглотителей

Д.В. Быков, В.С. Петров*, А.В. Касимцев**, В.И. Котенев***, А.П. Лысенко

г. Москва, МИЭМ, Б. Трехсвятительский пер.3

* г. Москва, ГУ «НИИ МЭИИТ МИЭМ», Б. Трехсвятительский пер.3

** г. Тула, ООО «МЕТСИНТЕЗ»

*** г. Тула, Научно-производственная фирма «Материалы-К»

Сорбционные свойства нераспыляемых газопоглотителей на основе титана в значительной степени зависят от способа получения пористого титана.

Необратимое связывание молекулярных газов в вакуумных объемах при начальных давлениях порядка 10^{-5} Па и в температурном интервале $20 \div 200^\circ\text{C}$ происходит за счет внутреннего насыщения, которому предшествует диссоциативная хемосорбция на поверхности. Последующая диффузия атомарных компонентов к химически активным дефектам кристаллической решетки в объеме титана приводит к образованию и росту зародышей химических соединений Ti_xM_y , где М – газовый компонент, x и y – стехиометрические коэффициенты. Необратимое химическое связывание газовых компонентов пористым титаном приводит к селективному понижению парциальных давлений и уменьшению общего давления в вакуумном объеме до 10^{-9} Па.

В лазерных гироскопах необходимо применение селективных пористых геттеров на водород. В данном случае селективность по водороду достигается при нанесении наноразмерной пленки палладия на всю поверхность пористого тела при отжиге пористого геттера в насыщенном паре палладия [1].

Термодинамика химической реакции связывания газов при внутреннем насыщении.

Химическое связывание газов металлами в металлидную кристаллическую фазу возможно тогда, когда энергия диссоциации связи атомов газа и металла будет больше половины энергии диссоциации свободной газовой молекулы. Из рассмотрения ряда значений энергии диссоциации металлидных фаз титана, кДж/моль, Ti-H: 243, Ti-C: 473, Ti-N: 473, Ti-O: 668 следует, что титан может образовывать металлидные фазы со всеми молекулярными газами – компонентами воздуха. Состав атмосферы остаточных газов при геттерной откачке формируется из молекулярных компонентов с сравнительно большой энергией межатомной связи, кДж/моль: $\text{C}_2(598,2)$, $\text{N}_2(941,7)$, $\text{CN}(747,8)$, $\text{CO}(1070,1)$, $\text{NO}(627,2)$, эти компоненты являются основными в атмосфере остаточных газов, их парциальные давления относительно велики. Такие важнейшие компоненты атмосферы остаточных газов, как водород и кислород, имеют сравнительно небольшие межатомные энергии связи: $\text{H}_2(432,1)$, $\text{O}_2(494,0)$, их парциальные давления относительно малы.

После изготовления образцы пористого геттера являются химически инертными, для приведения их поверхности в химически активное состояние проводят операцию термического активирования. При активировании происходит образование атомарно чистой поверхности титана как результат двух параллельных процессов при нагревании в вакууме: десорбции водорода, сопутствующей примеси титана в технологии его производства, и собственно активирования, связанного с образованием двух противоположно направленных диффузионных потоков с транспортированием поверхностно адсорбированных примесей в объем кристаллической решетки и перемещением атомов титана к поверхности сорбции. Десорбция водорода в технике геттерирования называется «регенерацией», при этом происходит уменьшение массы геттера, процесс собственно активирования с уменьшением массы геттера не связан.

Кинетика химической реакции связывания газов при внутреннем насыщении.

Геттерирование газов с технической целесообразной скоростью связывания газовых компонентов возможно только пористым (а не компактным) титаном по двум причинам. Во-первых, пористый титан обладает достаточно большим значением удельной поверхности, определяемой в размерности $\text{м}^2/\text{г}$, во-вторых, что является определяющим фактором, он более склонен к химико-механическому разрушению при росте зародышей металлидных фаз. Таким образом, максимальная скорость химического связывания может быть обеспечена только на пористом титане.

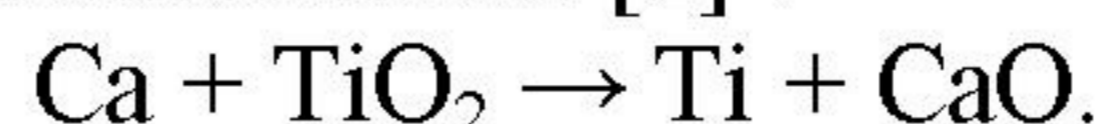
Металлургия пористого титана

Исходными материалами нераспыляемых газопоглотителей служат порошки титана, циркония, тантала, ниобия и других металлов и их сплавы. Большая часть пористых газопоглотителей изготавливается из порошков титана и сплавов на его основе.

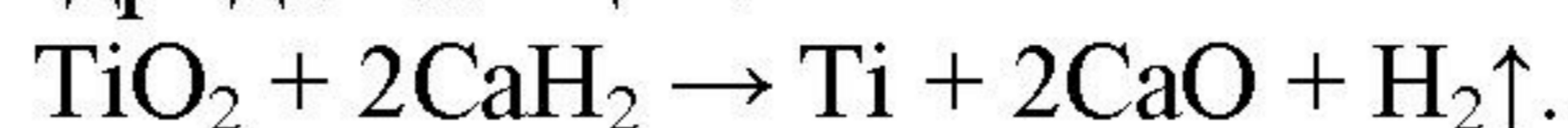
Основные промышленные методы получения порошков титана следующие:

- металлотермическое восстановление титана из его соединений: гидридно-кальциевый, магниевый и натриево-термический методы,
- электролитический метод,
- термехимическая переработка металлического титана (гидрирование-дегидрирование),
- механический метод (распыление вращающегося электрода).

Гидридно-кальциевый метод состоит в получении металлического титана в виде порошка восстановлением его оксида по реакции кальциетермического восстановления [2]:



Так как кальций плохо поддается измельчению, более технологичным является процесс, в котором кальций вводят в шихту в виде порошкообразного гидроксида кальция:

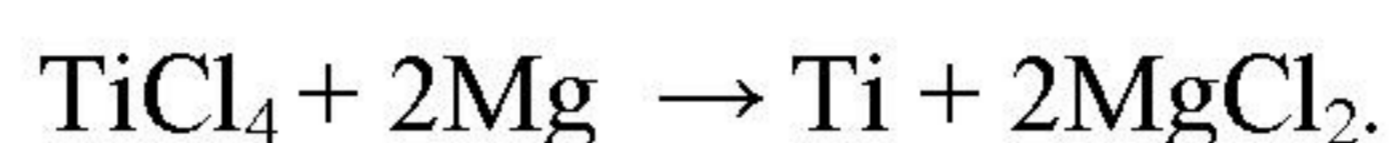


Однако и в этом случае восстановителем служит металлический кальций. Процесс осуществляется путем

нагревания смеси порошков исходных веществ в стальных герметичных контейнерах. Восстановление ведут при 20%-ном избытке восстановителя. При температуре процесса 1100÷1200°C восстановленные частицы титана должны спекаться, однако образующаяся в результате реакции твердая фаза (оксид кальция) предотвращает спекание, обеспечивая получение титана в мелкодисперсном состоянии.

Реакционную массу обрабатывают водой, при этом гидроксид кальция отделяют от порошка титана выщелачиванием в растворе соляной кислоты. Затем порошок титана промывают водой, сушат и классифицируют. Он отличается высокой дисперсностью, развитой формой частиц и сравнительно низким содержанием примесей.

Магнийтермический метод основан на восстановлении тетрахлорида титана металлическим магнием [2,3] по реакции



Процесс ведут в стальном реакторе, куда сначала помещают чушки металлического магния, нагревают их в очищенном аргоне до 800÷850 °C и затем добавляют в реактор раствор TiCl_4 . В результате реакции образуется пористый губчатый титан, содержащий, около 60% Ti с примесями Mg и MgCl_2 . После очистки вакуумной дистилляцией в вакууме 1,3 Па при 900÷950°C титановая губка содержит 99,4÷99,7% Ti. Затем осуществляют дробление и классификацию реакционной массы с получением различных марок титановой губки и выделением магнийтермического порошка фракцией менее 630 мкм.

Натрийтермический метод аналогичен магнийтермическому [4], но вместо магния в качестве восстановителя в нем используется металлический натрий. В России этот метод отсутствует, в промышленных масштабах он реализован в США и Англии. Однако, в настоящее время натрийтермические порошки поставляются иностранными фирмами на российский рынок, поэтому они могут использоваться для различных применений.

Электролитический метод основан на электролизе соединений титана, растворенных в расплавленных солях. Разработано много технологических вариантов этого метода [5]. При электролизе хлоридов титана TiCl_4 используют NaCl или различные смеси хлоридов преимущественно эвтектического состава, при электролизе фторидов титана, например, K_2TiF_6 , в качестве электролитов используют хлориды щелочных металлов, при электролизе оксидов титана применяют хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов, а также K_2TiF_6 .

Для получения мелкозернистых порошков титана используют метод, основанный на электролизе низших хлоридов титана TiCl_3 , TiCl_2 в электролите из расплавленной смеси KCl и NaCl. Анодом служит титановая губка с твердостью HB 100-110 или титан BT1. Катодные осадки титана после измельчения и сушки отличаются высокой чистотой; содержание газов в них меньше $1 \cdot 10^{-3}$ % [6]. Получаемые порошки могут быть использованы для изготовления титановых лент, деталей из пористого титана, для производства электролитических конденсаторов, резисторов, тонкопленочных схем в микроэлектронике.

Метод термохимической переработки металлического титана (гидрирование-дегидрирование) для получения порошков основан на использовании высокой хрупкости наводороженного металла и относительной простоте превращений в системе металл-гидрид ($\text{Me} - \text{MeH}_x$). Технология получения порошков титана этим методом состоит из следующих основных операций [7,8]:

гидрирование металлического титана (титановая губка, отходы губки, крупнозернистые фракции электролитического титана, отходы литых титановых сплавов BT1-0 и др.) при температуре 500÷700 °C с образованием по реакции $\text{Ti} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiH}_x$ ($x = 1,6 \div 1,9$) гидрида, содержащего 3,7-3,8 % (масс.) водорода;

дробление и измельчение гидрида в шаровых мельницах с получением порошков различной крупности; разложение гидрида (дегидрирование) по обратной реакции $\text{TiH}_2 \rightarrow \text{Ti} + \text{H}_2 \uparrow$ при температуре 500÷800 °C с применением вакуума и образованием спекшихся частиц порошка титана, которые затем подвергаются измельчению и рассеву. Содержание водорода в полученных порошках титана не превышает, как правило, $0,1 \div 0,2$ %.

Для получения гранул чистого титана и особенно его сплавов практическое применение нашел механический метод вращающегося электрода. Он имеет различные технологические схемы. В России реализована в промышленных масштабах следующая технология [9, 10]: торец вращающегося с большой скоростью (15-20 тыс. об/мин.) расходуемого электрода из титана или его сплава оплавляется электрической (плазменной) дугой в инертной среде (гелий, аргон) в результате чего, образующийся жидкий металл разбрызгивается за счёт центробежных сил с образованием мелкодисперсного порошка. Регулируя скорость вращения электрода и мощность дуги можно контролировать в определённых пределах дисперсность получаемого порошка. Этот метод интересен тем, что позволяет получать очень чистые порошки титана сферической формы, что имеет большое значение при изготовлении, например, фильтрующих элементов с заданной пористостью. Однако большая дисперсность (> 100 мкм) и низкая формуемость распыленных порошков титана ограничивают их применение в качестве материалов электронной техники.

По содержанию примесей наиболее чистыми являются порошки, полученные электролизом расплавов с растворимым анодом из отходов губчатого титана. Далее идут порошки, изготовленные измельчением качественного металлического титана гидрированием или распылением. Низкое содержание примесей характерно и для порошков, полученных натрийтермическим способом. Остальные типы порошков (гидридные - из некондиционных отходов, металлотермические, полученные механическим измельчением) отличаются повышенным общим содержанием примесей, особенно кислорода, азота и железа. По содержанию хлора наиболее чистыми являются гидридно-кальциевые порошки.

Анализ свойств порошков титана показывает, что различные марки отличаются как по химическому составу, так и по технологическим свойствам. Есть различия в технологических свойствах порошков различного фракционного состава. В зависимости от конкретных требований к свойствам изделий можно подобрать необ-

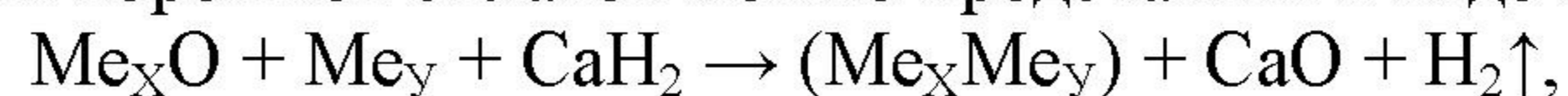
ходимую марку порошка титана [11,12].

Для нераспыляемых пористых газопоглотителей наилучшим комплексом свойств обладают гидридно-кальциевые порошки титана. Большой практический опыт производства геттеров на предприятиях электронной промышленности (НПО «Эмитрон», НПП «Исток». Владыкинский механический завод и др.) показал, что газопоглотители из этих порошков отличаются высокой скоростью сорбции различных газов и достаточно большой максимальной сорбционной ёмкостью и превосходят по этим показателям свойства газопоглотителей из других порошков титана, например, электролитических. Высокая сравнительная активность гидридно-кальциевых порошков титана подтверждается также применением их в других химических процессах, например, самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС-синтез) при получении тугоплавких соединений на основе титана – TiC, TiN [13]. Очевидной причиной таких свойств гидридно-кальциевых порошков является высокая удельная поверхность, превосходящая в несколько раз этот показатель у других видов порошков, а также высокоразвитая разветвленная форма частиц порошка Ti, обеспечивающая хорошую формуемость порошков при прессовании, что позволяет получать изделия с высокой (30-60%) пористостью.

В последнее время в ЦНИИЧМ им. Бардина совместно с другими организациями разработана новая марка гидридно-кальциевого порошка титана марки ПТ ТУ 14-1-4699-2003 с оптимизированным гранулометрическим составом порошка, который контролируется насыпной плотностью. Это позволяет прессовать и спекать пористые изделия без предварительного подбора порошков по гранулометрическому составу.

Важным направлением является разработка новых порошковых сплавов для получения геттеров с улучшенными свойствами по сравнению с чистым титаном. Гидридно-кальциевый метод для этих работ имеет преимущества по сравнению с другими методами получения порошковых материалов, т.к. обладает определённой универсальностью и позволяет получать из оксидов и/или их смесей с металлами порошки сплавов, образованные элементами из различных групп периодической системы. Это объясняется тем, что в этом металлотермическом методе в качестве восстановителя используется гидрид кальция, позволяющий восстанавливать большинство оксидов металлов и неметаллов независимо от их сродства к кислороду. Это имеет принципиальное значение, так как обеспечивается возможность получения порошков металлов и сплавов без существенных ограничений в их химическом составе [14]. В первую очередь, это металлы, прочные оксиды которых восстанавливаются кальцием при относительно низких температурах: переходные металлы IV, V и VI групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr) и РЗМ металлы (например, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er и др.); металлы группы железа (Fe, Ni, Co); легкие металлы (Al) и др., например, Mn, Si.

Сущность этого метода получения порошков сплавов можно представить в виде следующего уравнения:



где (Me_xMe_y) – твердые растворы, интерметаллиды на основе одного из металлов, либо их смеси, при этом количество оксидов и металлов, участвующих в реакции, может быть любым: $x = 1 \div n$, $y = 0 \div m$. Продукты реакции обрабатывают водой и кислотой для удаления оксида кальция, а полученный порошок сплава заданного состава подвергают сушке и рассеву.

Среди последних исследований на основе этого метода можно отметить удачную работу ЦНИИЧМ (Реутова Н.П.) по разработке и организации производства нового сплава системы Ti – V марки ПТФ ТУ 14-1-4699-2003 для изготовления газопоглотителей с низкой температурой активирования (≤ 500 °C), разработку ООО «Мет-синтез» совместно с ЦНИИЧМ гидридно-кальциевого порошкового сплава «Циаль» марки ПЦЮ ТУ 14-1-5571-2008, обладающего повышенными свойствами по сорбции оксида углерода и водорода по сравнению с литым сплавом ЦрАл-2 ТУ 48-5354-03-88 [14].

Ведутся работы по изучению механизма образования сплавов на основе твердых растворов и интерметаллических соединений при гидридно-кальциевом восстановлении, что позволит глубже понять этот метод и расширит его возможности для получения новых материалов [16].

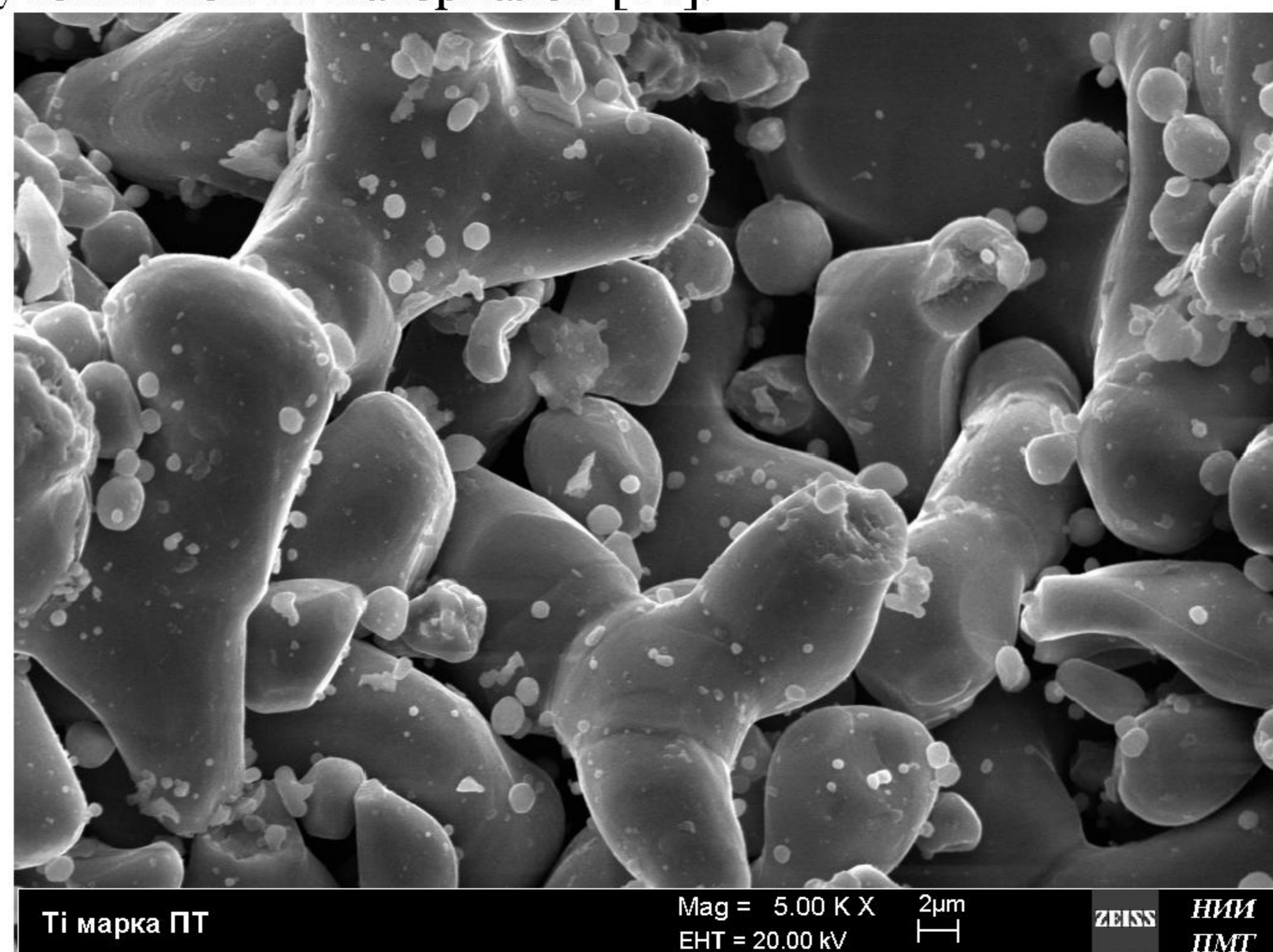


Рис. 1. Наружный вид частиц порошка титана полученный в растровом электронном микроскопе.

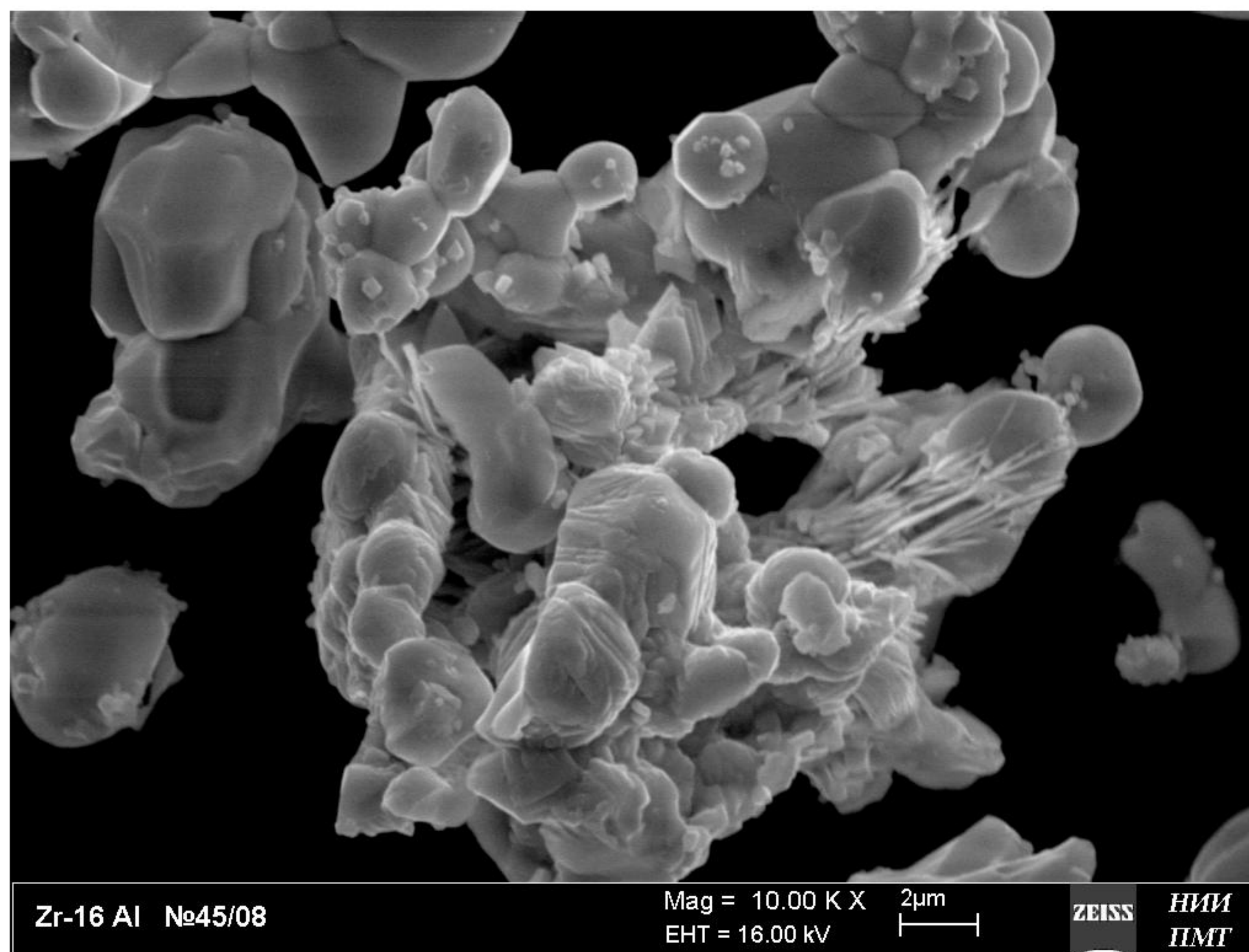


Рис.2. Наружный вид частиц порошка «Циаль» полученный в растровом электронном микроскопе.

Литература:

1. Кореновский Н.Л., Петров В.С., Столяров В.Л., Полунина А.А., Гайдар А.И., Васильевский В.В. Геттерное устройство для селективной откачки молекулярного водорода. Патент РФ на полезную модель № 81488. Оpubл. 20.03.2009 г. Бюл. №8.
2. Metallurgy of titanium // Гармата В.А., Гуляницкий Б.С., Крамник В.Ю. и др. -М.: Metallurgy, 1968, 643с.
3. Тарасов А.В. Metallurgy of titanium. -М.: ИКЦ Академкнига, 2003, 328с.
4. Мусиенко В.Т. Metallurgy of titanium. -М.: ЦИИН ЦМ, 1958, 103с.
5. Устинов В.С., Дрозденко В.А., Олесов Ю.Г. Electrolytic production of titanium. М.: Metallurgy, 1978, 176с.
6. Electrolytic production of titanium powders for radio detail construction // Антипин Л.Н., Дьяконов М.Н., Волынский Е.В., Дрозденко В.А. в кн.: Metallurgy and chemistry of titanium // Институт титана. -М.: Metallurgy, 1970. Сб. №4, с.125-130.
7. Айзенкольб Ф. Порошковая металлургия. -М.: Metallurgy, 1959, 518 с.
8. Порошковая металлургия титана // Устинов В.С., Олесов Ю.Г., Антипин В.А., Дрозденко В.А. -М.: Metallurgy, 1973, 248с.
9. Titanium alloys: casting and titanium alloys // Андреев А.А., Аношкин Н.Ф., Борзцовский К.М. и др. -М.: Metallurgy, 1978. -383с.
10. Порошковая металлургия титана// Устинов В.С., Олесов Ю.Г., Дрозденко В.А., Антипин, В.А. -М.: Metallurgy, 1981. -248с.
11. Вульф Б.К., Борщевский С.М. Титан в электронной технике. -М.: Энергия, 1975. -184с.
12. Петрунько А.Н., Олесов Ю.Г., Дрозденко В.А. Титан в новой технике. -М.: Metallurgy, 1979. -160с.
13. Боровинская И.П., Прокудина В.К., Ратников В.И. Application of titanium in CVC processes // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. -2010. №4. С.26-33.
14. Порошковая металлургия сталей и сплавов // Дзюладзе Ж.И., Щеголева Р.П., Голубева Л.С. и др. - М.: Metallurgy, 1978. -264с.
15. Касимцев А.В., Реутова Н.П., Мнасиа Л.М., Зубков Н.П. и др. Structure, properties and production of powder alloy «Циаль» for gas absorbers. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. М.: 2010, №3. С.3-10.
16. Касимцев А.В., Жигунов В.В. Phase and structural transformations during the production of intermetallic powders // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. М.: 2009, № 3. С.5-12.

Свойства современных нераспыляемых газопоглотителей

Д.В. Быков, В.С. Петров, А.В. Касимцев**, В.И. Котенев***, А.П. Лысенко*

г. Москва, МИЭМ, Б. Трехсвятительский пер.3

** г. Москва, ГУ «НИИ МЭИИТ МИЭМ», Б. Трехсвятительский пер.3*

*** г. Тула, ООО «МЕТСИНТЕЗ»*

**** г. Тула, Научно-производственная фирма «Материалы-К»*

Нераспыляемые геттеры на основе титана широко используются в вакуумных СВЧ и газоразрядных приборах.

Для оценки применимости того или иного типа пористого геттера в электронном приборе или электрофизической установке необходимо экспериментально определить следующие параметры:

- температуру и длительность активирования при данном давлении остаточных газов,
- константу скорости химической реакции для выбранной системы «металл» – «газ»,
- максимальную сорбционную емкость геттера к данному газу.

Ранее температуру активирования определяли подбором температуры, после выдержки, при которой достигалась