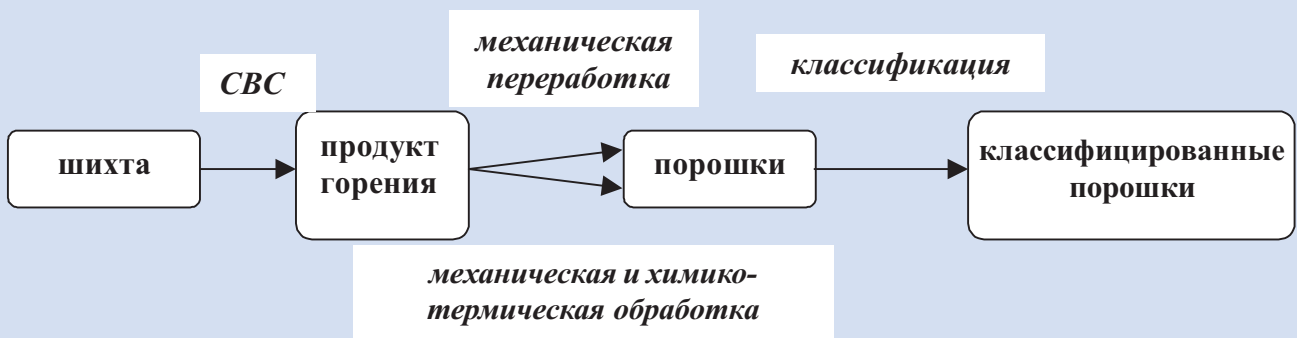
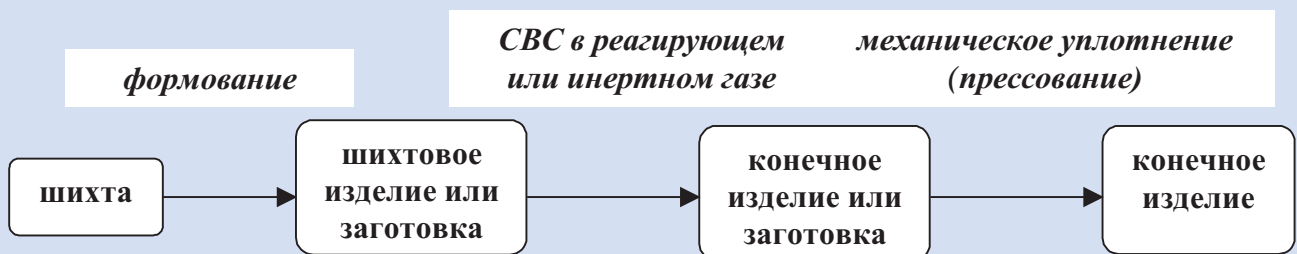


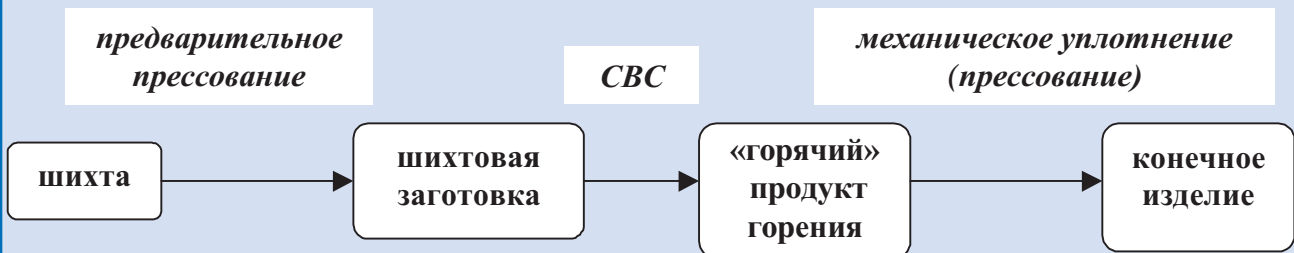
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ



ТЕХНОЛОГИЯ СВС-ГАЗОСТАТИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ (прямое получение)



ТЕХНОЛОГИЯ СИЛОВОГО СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ (твердые сплавы)



ТЕРМОВАКУУМНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

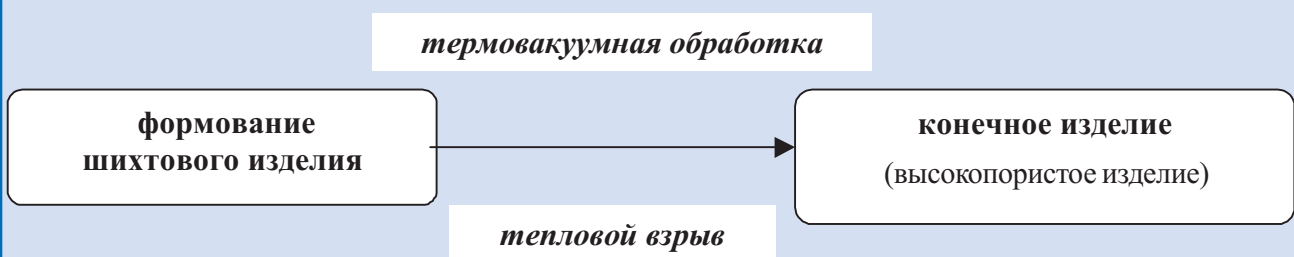


Рис. 1. Схемы СВС-технологий

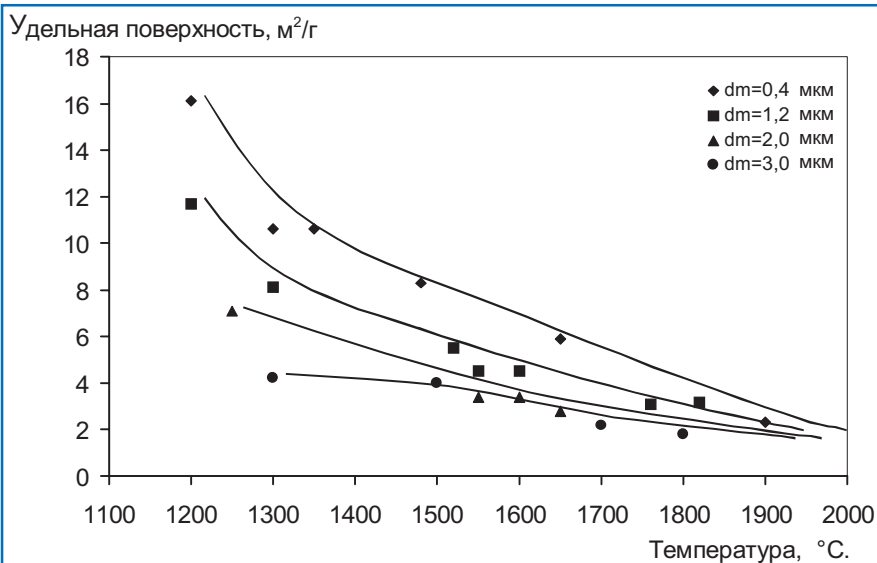


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности AlN от температуры и размеров частиц исходного алюминия

ных до 100% α -фазы или 100% β -фазы. Это важно с точки зрения дальнейшей переработки порошков нитрида кремния в изделия.

Определение оптимальных температур синтеза различных фаз нитрида кремния и правильный подбор давления азота, размеров частиц порошка исходного кремния дали возможность синтезировать α -нитрид кремния, наиболее пригодный для изготовления керамических изделий, на уровне мировых стандартов (табл.2).

В свою очередь высокое качество α -нитрида кремния позволило успешно использовать его для производства износостойких конструктивных деталей, работающих в агрессивных средах. Изготовление и испытание

Таблица 4

Характеристики порошков нитрида алюминия

Содержание, %	СВС К (конгломераты)	СВС И (измельченный)
N	33,5–33,8	33,3–33,5
O	0,5–0,8	0,7–1,0
Fe	0,06–0,1	0,06–0,1
C	0,005–0,01	0,02
Si	<0,07	<0,07
Ca	0,01	0,01
Mg	0,01	0,01
Ti	0,0015	
Zn	0,02	0,02
Средний диаметр, мкм: d _m (вычислен по удельной поверхности) d ₅₀ (вычислен по 50 частицам)		0,75 1,1–1,3
Удельная поверхность, м²/г	0,5	2,5–3,0

Таблица 5

Некоторые области применения керамических СВС-порошков нитрида алюминия

Изделие, область применения	Свойства изделий
Плата для нанесения микросхем (в электронной промышленности) вместо BeO	Коэффициент теплопроводности 160–180 Вт/(м·К)
ЧИП-резисторы для электронных приборов микрометрового диапазона	Коэффициент теплопроводности ≥ 100 Вт/(м·К)
В качестве наполнителя в теплопроводных термостойких клеях-герметиках для склеивания металлов «Эластосил 137-182», «Эластосил 137-2424», заливочный компаунд 137-312, пасты 131-179 (производитель ООО «НТФ «Полисил»)	Уровень теплопроводности 1,8–2,5 Вт/(м·К)
В качестве исходного материала для получения радиоактивного изотопа углерода ^{14}C при облучении в ядерном реакторе	Низкое содержание примесей природного (стабильного) углерода по сравнению с продуктами традиционных технологий

Таблица 7

Сравнительные характеристики термической стойкости СВС-сиалона

Материал изделий	Потеря массы в шлаке, % (масс.)	Потеря массы в коррозионно-стойкой стали, % (масс.)
Z ₂ O ₃ – графит	60	20
Al ₂ O ₃	–	30
Si ₃ N ₄ (горячепрессованный)	–	17
SiALON (традиционное спекание)	–	5
βSiALON–SiC–BN (CBC)	0	0

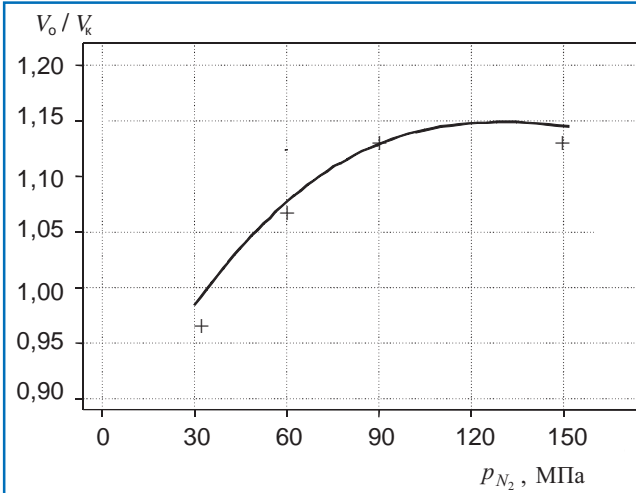


Рис. 6. Зависимость объемной усадки от давления азота (система β -Si_{4,3}Al_{1,7}O_{1,7}N_{6,3} – BN (10%), содержание горючей составляющей 42,5% (масс.), $\rho_0 = 0,63$)

Таблица 6

Свойства «черной керамики»
(оптимальный состав)

Плотность, г/см ³	3,40
Предел прочности на изгиб, МПа	650 (до 1500 °С)
Модуль упругости, ГПа	300
Твердость, HRA	93,5
Твердость по Виккерсу	20,0
Коэффициент трения:	
- сухое трение при 273–1173 К	0,2–0,3
- горячая смазка	0,02–0,03

кой пористости конечного материала или изделия при условии сохранения геометрической формы и размеров).

Поэтому при СВС-газостатировании используют различные технологические приемы или особенности химического взаимодействия исходных систем и их физического состояния при горении. К таким особенностям относится, например, так называемый «объемный эффект» реакции азотирования (увеличение массы вещества путем реакционного захвата азота). Используя этот эффект,

удаётся получать изделия (рис.5) «в размер» при синтезе сложной по составу и важной для практического применения «черной керамики» (Si₃N₄–SiC –TiN) и других материалов сложного состава.

«Черная керамика» разрабатывалась в рамках исследований, связанных с созданием керамического двигателя. Некоторые ее свойства приведены в табл.6.

Другой, не менее важный фактор получения керамических изделий прямым синтезом – это объемная усадка в процессе синтеза. Объемная усадка проявляется в системах, содержащих легкоплавкие составляющие или промежуточные продукты. При правильном использовании этот эффект дает возможность синтезировать нужные для практического использования материалы и изделия. Особенно полно эффект объемной усадки проявляется при синтезе в режиме СВС сиалоновой керамики. На рис.6 показана зависимость объемной усадки (V_0/V_k) от давления азота для системы сиалон – BN.

Оптимальное использование этого эффекта дает возможность получать прямым синтезом изделия из сиалона, обладающие высокой термической стойкостью и низким коррозионным износом в расплавах шлака и коррозионно-стойкой стали при температуре 1600 °С по сравнению с традиционной керамикой (табл.7).

В табл.8 представлены сравнительные характеристики огнеупорной сиалоновой керамики.

Таблица 8

Сравнительные характеристики видов огнеупорной керамики

Показатель	Рефракс 20 (Англия)	Рефракс 50 (Англия)	SiALON-SiC (CBC) (Россия)
Объемная плотность, г/см ³	2,6	2,6	2,7
Пористость, %	>15	>15	<12
Средний коэффициент расширения, 1/°С (25–1400 °С)	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
Прочность на изгиб, МПа, при:			
20 °С	44	42	200
1350 °С	44	28	100 (1600 °С)
Критический перепад температур при термоударе, ΔT, °С	500	500	600

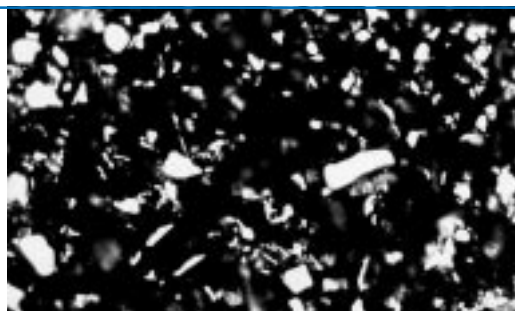


Рис. 7. Структура керамики

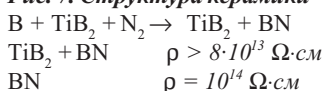
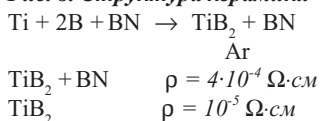


Рис. 8. Структура керамики



Очень важной особенностью СВС в формировании структуры керамических изделий с заранее заданными свойствами явилась способность реагентов образовывать

каркасные структуры. Примером может служить система $TiB_2 - BN$. Изучение этой системы позволило обнаружить, что при различных путях проведения реакции образуются различные структуры керамики $TiB_2 - BN$ (рис.7, 8).

В случае проведения реакции в газообразном азоте формируется матрица из BN с отдельными частицами TiB_2 . Материал является хорошим диэлектриком (на уровне BN). При протекании СВС в инертном аргоне наблюдается ярко выраженная каркасная структура («мостики» TiB_2). Материал обладает высокой электропроводностью и используется при изготовлении элементов для испарения алюминия и других металлов (индукционный нагрев). Сейчас этот эффект управления структурой материала применен для других, не менее важных материалов (Si_3N_4-TiN , $SiALON-TiN$), обладающих высокой коррозионной стойкостью.

В настоящее время прямой синтез керамических материалов и изделий является одним из приоритетных и очень перспективных направлений СВС. Многие изделия, полученные таким способом, уже нашли конкретное применение. В табл.9 представлены некоторые СВС-изделия из керамики, полученные прямым синтезом только за последние два года.

Еще одним важным направлением развития работ является применение СВС-технологий для иммобилизации радиоактивных отходов (РАО), содержащих уран, цезий, стронций. Эта тема приобрела особое значение в настоящее время в связи с обсуждением закона о ввозе в Россию радиоактивных отходов других стран. Для безопасного хранения РАО необходимо создать химически и механически прочные структуры, способные существовать без изменения свойств в течение сотен лет и более. Нами разрабатываются варианты технологий, позволяющие

Таблица 9

Некоторые области применения керамических изделий (прямой синтез)

Материал изделия	Изделия и их применение
BN, BN – TiB_2 , BN – SiO_2 , BN_xC_y , BN – Al_2O_3 , $SiALON - SiC - BN$, $Si_3N_4 - SiC - TiN$, $SiALON - TiN$, $TiB_2 - B_4C$	Литейные формы и тигли для разливки металлических сплавов на основе железа, кобальта, никеля, хрома, а также титановых сплавов Установки центробежного литья «Формакс», «Дегудрон», «Минимакс». Увеличение срока службы в 2–3 раза Запорные шайбы, тигли для выплавки сложнелегированных сталей и лигатур Разливочная машина «Сириус», до 50 разливок вместо 2–3 (керсил) Элементы конструкции технологической оснастки для выращивания кристаллов полупроводниковых материалов, термоциклирования и т.д. Диэлектрические характеристики постоянны; стойкость выше по сравнению с кварцем, алундом, графитом Защита деталей лазерных установок; высокая термпрочность ($CO_2 - 3 \text{ кВт}$) Втулки для резаков воздушно-плазменной резки (вместо Al_2O_3) Чехлы для измерения температуры расплава алюминия и других металлов, $T_{распл} = 790 \text{ }^\circ\text{C}$, число циклов 72 (без разрушения) Сопла высокоскоростных песко- и дробеструйных аппаратов (вместо B_4C производства США)

Таблица 10

Физико-химические характеристики керамики

Пористость (открытая), %	Плотность, г/см ³	Прочность на сжатие, кг/см ²	Содержание отходов в шихте, %	R _n , г/см ² , сут	
				Sr	Cs
0,2–0,4	3,85–4,23	до 250	10–25	0,5·10 ⁻⁶ –0,7·10 ⁻⁷	0,5·10 ⁻⁶ –1,5·10 ⁻⁷

R_n – скорость выщелачивания ионов Sr и Cs, характеризующая водоустойчивость керамики.

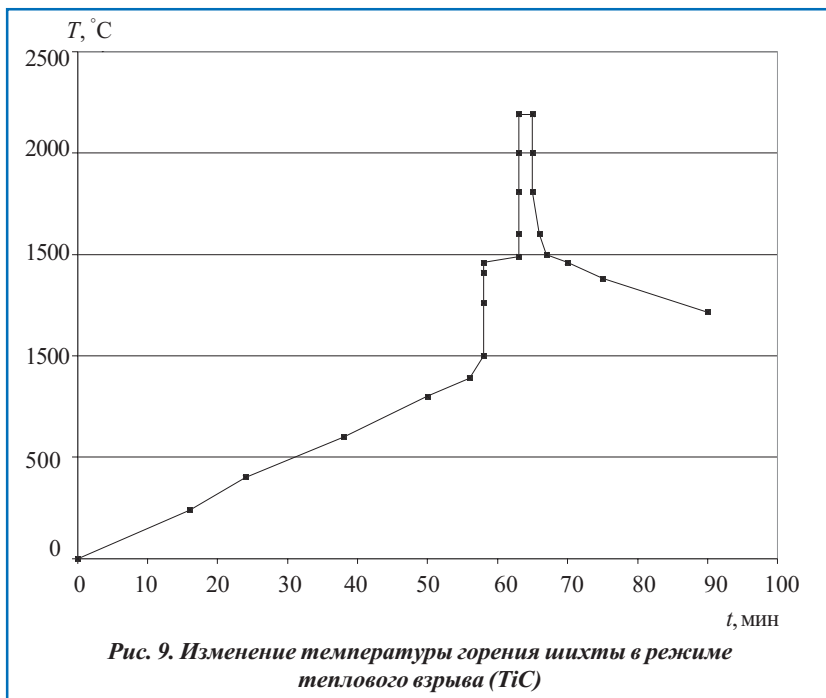


Рис. 9. Изменение температуры горения шихты в режиме теплового взрыва (TiC)

ских материалов с помощью СВС в последнее время все больше связаны с решением экологических проблем. Одной из таких проблем является создание высокоэффективных пористых материалов для очистки жидкостей и газов, в частности питьевой воды. Несмотря на большой рынок фильтров для очистки питьевой воды, нельзя сказать, что в настоящее время эта проблема полностью решена. Каждое фильтрующее устройство обладает, как правило, одним-двумя достоинствами, но всем существующим требованиям не удовлетворяет.

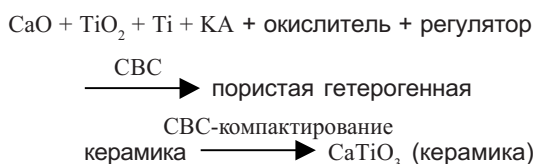
Для создания высокопористых структур и фильтрующих элементов на их основе в ИСМАН разработан вариант проведения СВС в вакуумных установках, точнее, проведение синтеза в режиме теплового взрыва (рис.9).

Получены СВС-фильтры на основе карбида титана с величиной пор от 0,1 до 20 мкм. Сертификационные испытания по очистке водопроводной питьевой воды, проведенные в Москве и Московском регионе, показали, что фильтры на основе карбида титана снижают загрязнение вод солями тяжелых металлов (в том числе железа, марганца, свинца, урана, кобальта) и хлорорганическими токсичными соединениями, снижают жесткость воды до (30%). Фильтры обладают бактерицидными свойствами, позволяющими очистить воду от бактерий и вирусов. Сравнительный анализ цен на современные фильтры фирм различных стран показал преимущества СВС-фильтров, особенно с учетом их многократного использования после регенерации, что невозможно для многих и типов фильтров, производимых традиционными методами. Потребителями СВС-фильтров могут быть жители квартир и загородных домов, оздоровительные учреждения, детские сады; пищевые производства: хлебопекарни, заводы по производству пива, рестораны, химчистки, фермерские хозяйства и т.д.

Перспективно также использование СВС-фильтров для очистки масел (растительного и промышленного), бензина и др.

ющие синтезировать оксидную керамику, близкую к природным минералам (перовскит, цирконолит, поляцит и др.), в которых прочно встроены радиоактивные элементы (уран, цезий, стронций). Разработана специальная методика получения компактных изделий из оксидной керамики путем совмещения СВС с механическим прессованием.

Основная схема процесса (на примере синтеза перовскита):



(здесь КА – модельный кальцинат в виде механической смеси оксидов, отражающей типовой состав радиоактивных отходов).

В табл.10 представлены некоторые характеристики СВС-керамики.

Следует отметить, что проводимые в ИСМАН исследования в области разработки технологий и керамиче-