

СВС-КЕРАМИКА: СИНТЕЗ, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

И.П. Боровинская, д-р хим. наук

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез – это научно-техническое направление, в рамках которого создана принципиально новая технология, разработка теоретических основ которой является величайшим достижением российской науки, в частности Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) в Черноголовке (Московская обл.).

СВС является экономичным методом производства различных керамических материалов. Некоторые из них обнаруживают исключительные свойства, непосредственно обусловленные уникальностью СВС-процесса. СВС-технология этих материалов показала свой потенциал при производстве в промышленном масштабе тугоплавких соединений, а в случае карбида титана и дисилицида молибдена заменила общепринятый процесс производства, который требует больших затрат энергии...

С некоторыми прикладными достижениями ИСМАН можно ознакомиться в специальном выпуске журнала «Наука – производству», № 10, 2001 г.

Развитие научно-технического прогресса тесно связано с применением новых керамических и композиционных материалов, способных выдерживать высокие температуры и успешно работать в условиях агрессивных сред. Недаром многие материалы этих классов называют материалами XXI века, перспективными для развития авто- и авиастроения, химии и металлургии, атомной промышленности. Однако широкое применение керамиче-

ских материалов сдерживается в основном по двум причинам: из-за отсутствия эффективных технологий производства керамических материалов и изделий и необходимости создания новых конструкций оборудования или отдельных его узлов, приспособленных к свойствам керамики, которые, как правило, сильно отличаются от свойств металлических изделий.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) уже в течение нескольких лет используется для получения керамических порошкообразных материалов: нитрида кремния, сиалонов, нитрида алюминия, нитрида бора и композиций на их основе с другими тугоплавкими соединениями (карбидами, боридами, оксидами металлов

и неметаллов), а также для прямого синтеза керамических материалов и изделий заданной формы (минуя стадию производства керамического порошка с последующим его спеканием).

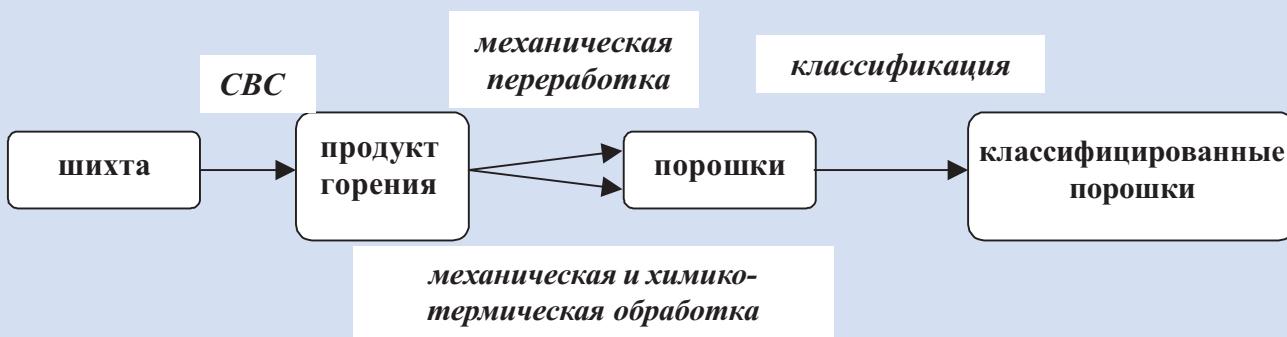
Прямой синтез материалов и изделий стал возможен в связи с разработкой таких вариантов СВС-технологий, как СВС-газостатирование (совмещение СВС с высокими газовыми давлениями), СВС-компактирование

Таблица 1

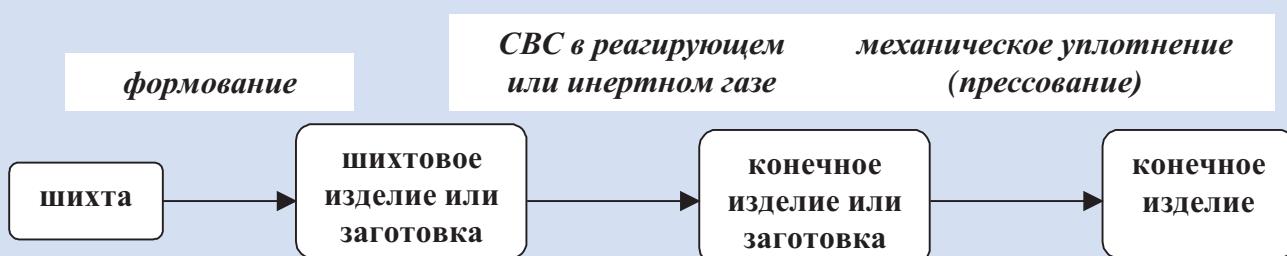
Керамические СВС-материалы

Порошки	Керамические материалы и изделия «прямого» синтеза	Металлокерамика (материалы и изделия «прямого» синтеза)
Si ₃ N ₄ , AlN, BN, SiAlON, TiB ₂ , TiC, TiC–Cr ₃ C ₂	BN, BN – TiB ₂ , BN – SiO ₂ , BN _x C _y , AlN – TiB ₂ , AlN – Y ₂ O ₃ , AlN – TiB ₂ – BN, AlN – Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ – SiC – TiN, SiAlON – BN, SiAlON – SiC, SiAlON – SiC – BN, Si ₂ N ₂ O – ZrO ₂ – BN, CaTiO ₃ , CaZrTi ₂ O ₇	TiC – Ni(Mo), TiC – Cr ₃ C ₂ (Ni,Co), TiB ₂ , TiB – Ti, TiC _x (x = 0,42 – 0,47), TiB ₂ – B ₄ C, TiC (пористые изделия) TiC – Ni/Ni, TiB – Ti/Ti (градиентные материалы)

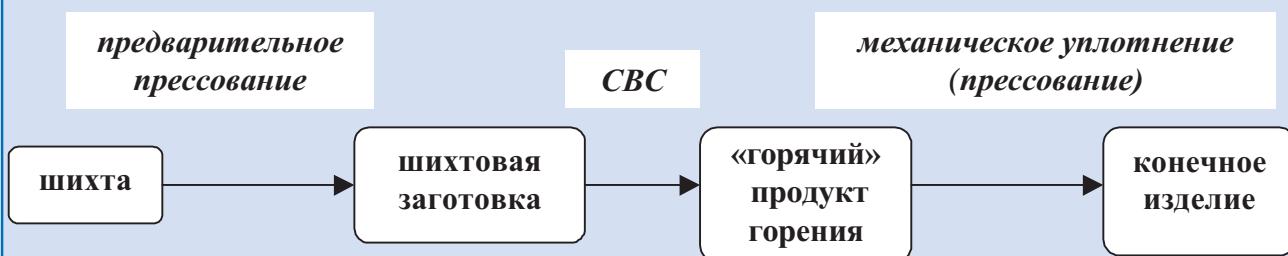
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ



ТЕХНОЛОГИЯ СВС-ГАЗОСТАТИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ (прямое получение)



ТЕХНОЛОГИЯ СИЛОВОГО СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ (твердые сплавы)



ТЕРМОВАКУУМНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

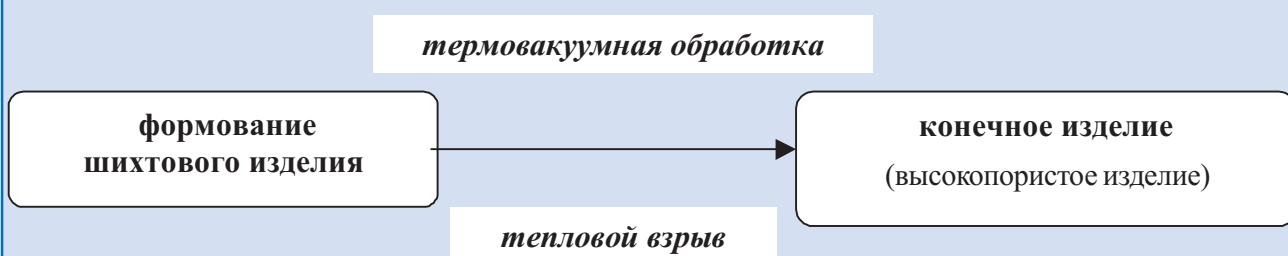
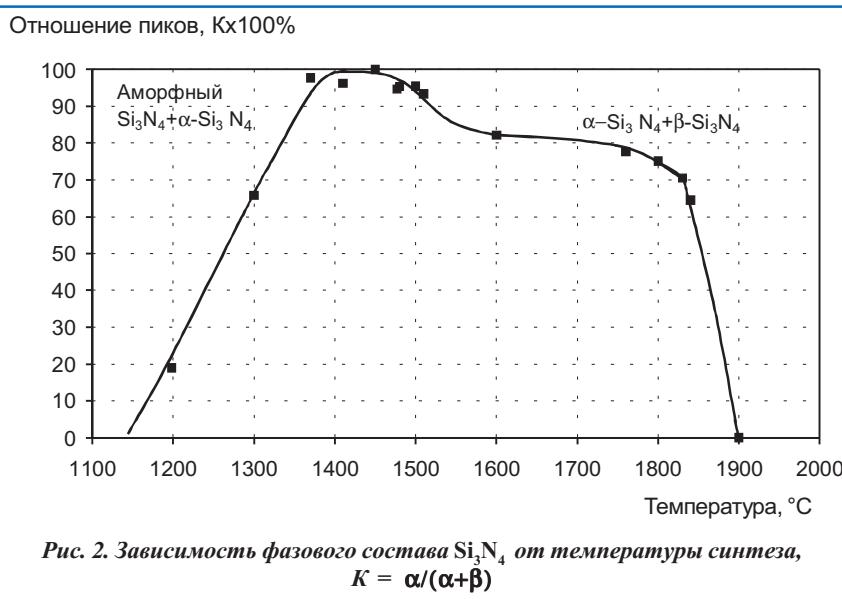


Рис. 1. Схемы СВС-технологий



(совмещение СВС с механическим прессованием), термо-вакуумный вариант СВС (тепловой взрыв) и др.

На рис.1 представлены основные схемы СВС-технологий, применяемых для синтеза керамических порошков и материалов.

За время развития СВС получены десятки простых и сложных по составу керамических материалов; наиболее важные из них для практического применения представлены в табл.1.

Для производства качественных керамических порошков, материалов и изделий очень важно понимание влияния условий синтеза на химический и фазовый со-

ставы продуктов, а также на их структуру. Как известно, СВС-технологии отличаются от традиционных способов производства керамики высокими температурами (>2000 °C) и большими скоростями (секунды, минуты) протекания реакций взаимодействия исходных компонентов. В таких условиях, близких к экстремальным, формируется качество будущего материала, поэтому очень важно правильно управлять процессом. С этой целью были изучены и успешно используются такие приемы и явления, как изменение параметров синтеза (состав шихты, давление, температура горения, размер частиц реагентов и др.), объемный эффект реакции и объемная усадка при прямом синтезе изделий, дисперсионное упрочнение материала, способность материалов образовывать каркасные структуры и др.

Следует отметить, что каждый из перечисленных вариантов СВС-технологий имеет свои конкретные особенности, позволяющие управлять качеством продуктов, и все работы последнего времени в области создания СВС-керамики направлены на изучение и использование этих особенностей.

Так, при синтезе керамических порошков (нитриды кремния, бора, алюминия и др.) важны фазовый состав, размер частиц конечных продуктов и их структура. На примере синтеза порошка нитрида кремния (рис.2) можно видеть, что в зависимости от температуры синтеза получают различные по фазовому составу порошки: от аморф-

Таблица 2

Некоторые характеристики СВС-нитрида кремния в сравнении с порошками ведущих мировых фирм

Производитель	Химический состав, % (масс.)				α -фаза, %	$S_{уд}$, м ² /г	d_{50} , мкм
	N	O	Fe	C			
ИСМАН, СВС	>38,0	1,0–2,0	<0,06	0,02	>95	8–12	0,6
UBE, SN-E 05			<0,01	<0,2	>95	4–6	0,7
SN-E 10			<0,01	<0,2	>95	9–13	0,5
SN-ESP			<0,01	<0,2	>95	6–8	0,7
DENKA, SN-9PW	38,8	0,9	0,04	0,25	91	12	
H. C. Starck, M-11	>38,5	<1,4	<0,08	<0,2	>90	12–15	0,7
PERMASCAND, SICONIDE S		0,7–1,5	0,025	0,3	95	6–12	0,4–1
SICONIDE P		0,7–1,5	0,05	0,3	95	6–12	0,4–1

Таблица 3

Свойства изделий из $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Свойство	Изделия российского производства	Изделия зарубежных фирм
Плотность, г/см ³	3,24	3,30
Пористость, %	0	<1
Прочность на изгиб, МПа	750 (20 °C), 530 (1000 °C)	850 (20 °C)
Микротвердость, HV	19 800	18 000

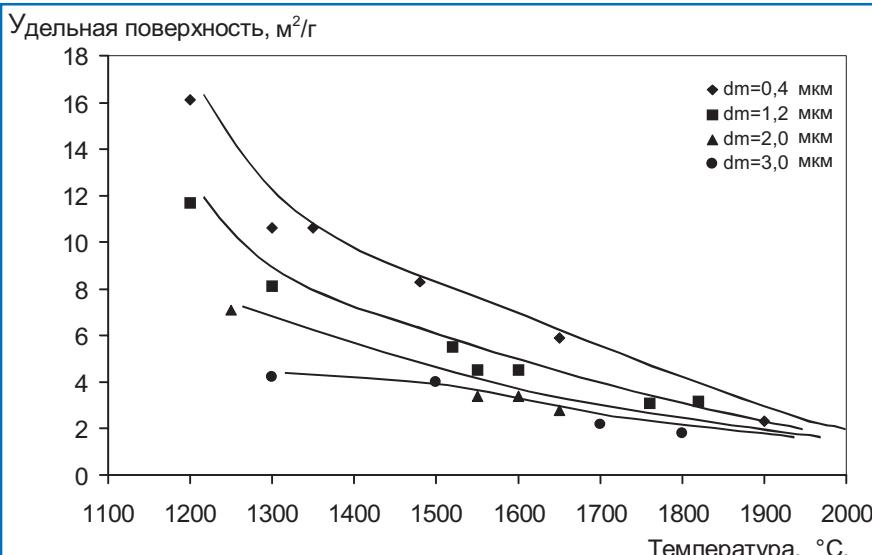


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности AlN от температуры и размеров частиц исходного алюминия

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 конструкционных деталей, работающих в агрессивных средах. Изготовление и испытания

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:		
dm (вычислен по удельной поверхности)		0,75
d ₅₀ (вычислен по 50 частицам)		1,1–1,3
Удельная поверхность, м ² /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 kleях-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



Рис. 4. Цех синтеза СВС-продуктов

ния деталей были проведены как в России, так и за рубежом (табл.3).

Не менее важную роль для оптимальной переработки керамических порошков в изделия играют размеры частиц. Были проведены исследования по нахождению приемов регулирования размеров частиц также важного для практического использования порошка – нитрида алюминия.

На рис.3 представлена зависимость удельной поверхности нитрида алюминия от температуры и размеров частиц исходного алюминия. Как видно на рисунке, снижение температуры синтеза и уменьшение размера частиц алюминия дают возможность получать порошки AlN с большой удельной поверхностью (т.е. малым размером частиц).

В настоящее время разработаны две марки СВС-AlN, отвечающие мировым стандартам; их характеристики приведены в табл.4.

Объемы использования AlN, произведенного по технологии СВС в ИСМАН, постоянно возрастают. В табл.5 представлены некоторые примеры конкретного применения СВС-порошка нитрида алюминия для изготовления изделий различного назначения.

Удачным примером промышленного освоения СВС-технологии производства керамических порошков (нитрид кремния, нитрид бора) является строительство полностью автоматизированного и роботизированного испано-российского завода (Испания, г. Соломанка). Завод создан совместными усилиями ученых ИСМАН (разработка опытных технологий) и специалистов испанской государственной фирмы ENUSA (автоматизация производства, строительство зданий, приобретение вспомогательного оборудования и др.). В настоящее время завод начал выпуск порошков Si_3N_4 и BN (рис.4).

В ближайшее время предполагается увеличение объемов и ассортимента керамических порошков различного назначения. С этой целью прорабатываются варианты организации промышленных производств, оснащенных СВС-технологиями, как в России, так и за рубежом.

При всех достоинствах порошкового варианта СВС он обеспечивает в основном получение полупродуктов, которые необходимо в дальнейшем перерабатывать в изделия (или покрытия) с помощью традиционных методов спекания, горячего или изостатического прессования, напыления и т.д. Оптимальным, с технологической и экономической точек зрения, использованием синтеза в режиме горения является совмещение СВС с различными механическими и физическими воздействиями (прессование, газостатирование, тепловой взрыв). В этом случае синтез веществ с заданными химическим и фазовым составами, формирование структуры материала и его геометрической формы осуществляются в одну стадию, минуя стадию приготовления порошков-полуфабрикатов. Так, при СВС-газостатировании процесс проводится в шихте, предварительно спрессованной в виде конечного изделия или материала, требующего незначительной обработки до нужной формы и размеров.

Реакция образования тугоплавкого соединения (чаще всего нитрида) или смеси соединений протекает в режиме фильтрационного горения (газообразный азот подводится из порового пространства шихты или при необходимости из объема газостата). Время прохождения фронта реакции по образцу составляет секунды, доли минуты, температуры достигают 2500–3000 °C. СВС-газостаты, сконструированные участниками работы, позволяют проводить процесс при давлениях газа до 350 МПа.

Формирование материала или изделия представляет собой сложный процесс, к которому иногда предъявляются взаимоисключающие требования (например, необходимость высокой пористости исходных заготовок для обеспечения хорошей фильтрации газа-реагента и низ-



Рис. 5. Детали двигателя из «черной керамики»:

1 – толкатели; 2 – втулки толкателей; 3 – втулки промежуточной шестерни; 4, 8 – пары трения; 5 – шарикоподшипники; 6 – наконечники штанги толкателя; 7 – износостойкие пластины

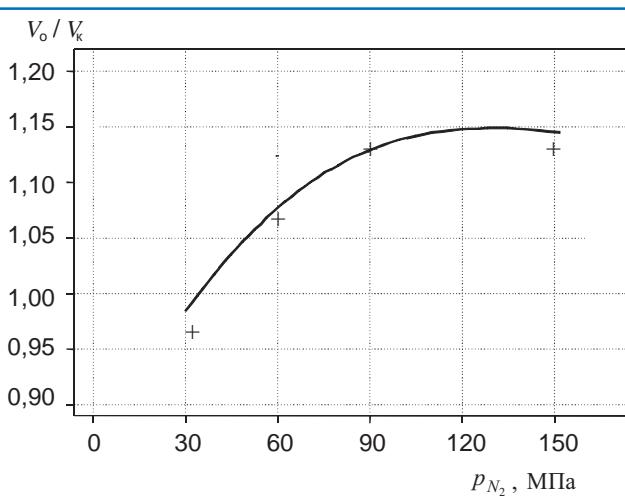


Рис. 6. Зависимость объемной усадки от давления азота (система $\beta\text{-Si}_{4,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_{1,7}\text{N}_{6,3}$ – BN (10%), содержание горючей составляющей 42,5% (масс.), $p_0 = 0,63$)

Таблица 7
Сравнительные характеристики термической стойкости СВС-сиалона

Материал изделий	Потеря массы в шлаке, % (масс.)	Потеря массы в коррозионно-стойкой стали, % (масс.)
Z_2O_3 – графит	60	20
Al_2O_3	–	30
Si_3N_4 (горячепрессованный)	–	17
SiALON (традиционное спекание)	–	5
$\beta\text{SiALON-SiC-BN}$ (CBC)	0	0

удается получать изделия (рис.5) «в размер» при синтезе сложной по составу и важной для практического применения «черной керамики» ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-TiN}$) 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 °C по сравнению с традиционной керамикой (табл.7).

В табл.8 представлены сравнительные характеристики огнеупорной сиалоновой керамики.

Таблица 6
Свойства «черной керамики»
(оптимальный состав)

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

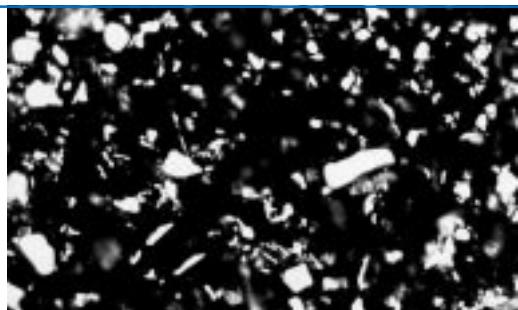
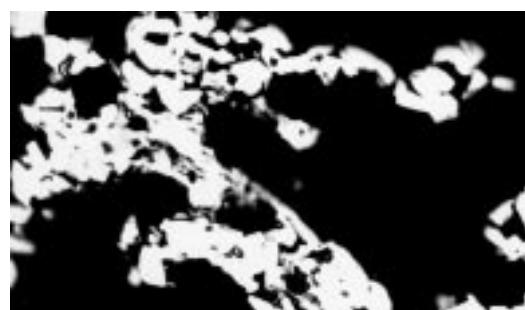
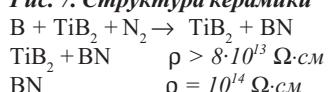
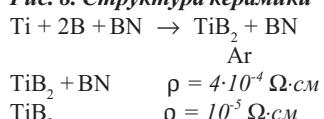
кой пористости конечного материала или изделия при условии сохранения геометрической формы и размеров).

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,

Таблица 8

Сравнительные характеристики видов огнеупорной керамики

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

вать каркасные структуры. Примером может служить система $\text{TiB}_2 - \text{BN}$. Изучение этой системы позволило обнаружить, что при различных путях проведения реакций образуются различные структуры керамики $\text{TiB}_2 - \text{BN}$ (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 ($\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$, $\text{SiAlON} - \text{TiN}$), 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, позволя-

Таблица 9

Некоторые области применения керамических изделий (прямой синтез)

Материал изделия	Изделия и их применение
BN, BN – TiB_2 , $\text{BN} - \text{SiO}_2$, BN_xC_y , $\text{BN} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiAlON} - \text{SiC} - \text{BN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC} - \text{TiN}$, $\text{SiAlON} - \text{TiN}$, $\text{TiB}_2 - \text{B}_4\text{C}$	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 сложнолегированных 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, алюндом, графитом Защита деталей лазерных установок; высокая термопрочность (CO_2 - 3 кВт) Втулки для резаков воздушно-плазменной резки (вместо Al_2O_3) Чехлы для измерения температуры расплава алюминия и других металлов, $T_{\text{распл}} = 790^\circ\text{C}$, 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	$0,5 \cdot 10^{-6}$ – $0,7 \cdot 10^{-7}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$ – $1,5 \cdot 10^{-7}$

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

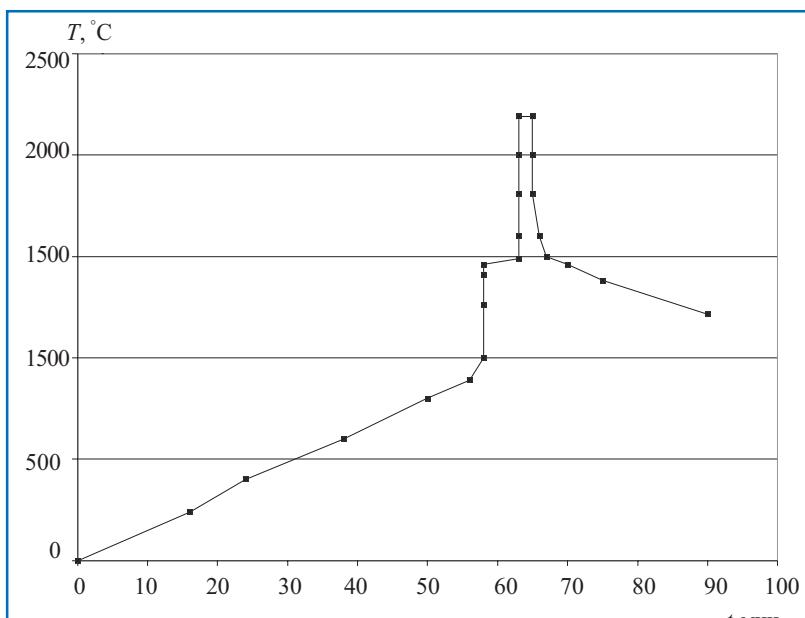


Рис. 9. Изменение температуры горения шихты в режиме теплового взрыва (TiC)

ющие синтезировать оксидную керамику, близкую к природным минералам (перовскит, цирконолит, поляуцит и др.), в которыхочно 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):



СВС → пористая гетерогенная

СВС-компактирование

керамика → CaTiO_3 (керамика),

(здесь KA – 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-

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 хлороганическими 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.