

## СВС-КЕРАМИКА: СИНТЕЗ, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

И.П. БОРОВИНСКАЯ, д-р хим. наук

The article deals with R&D investigation in the field of high-temperature SHS-ceramics. Synthesis and application of silicon nitride-, aluminum nitride-, SiALON- and titanium carbide-based materials and items are considered. Various types of SHS-technologies: SHS-powder technology, SHS-gas-static technology, SHS-compacting technology, are discussed. SHS processes applied to actual ecological problem of immobilization of radioactive waste, containing uranium, strontium and cesium, are presented.

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 керамических 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, нит-

рида 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 (совмещение СВС с механическим прессованием), термовакуумный 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 для практического применения представлены в табл. 1.

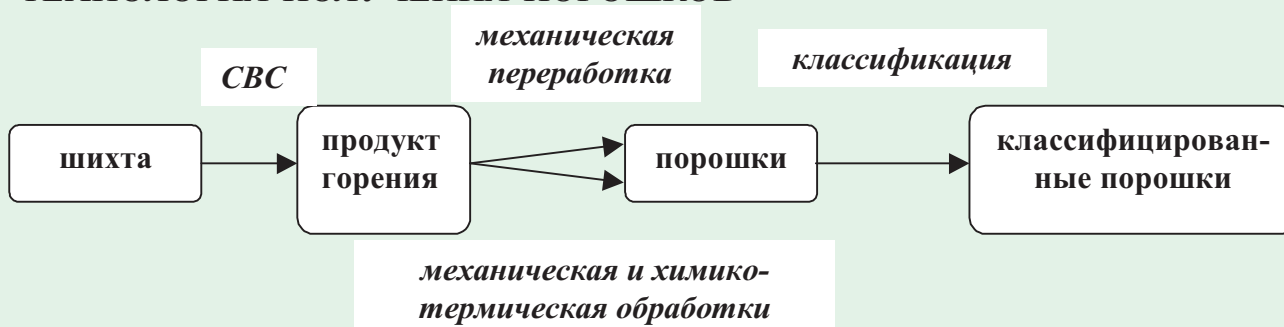
Для производства качественных керамических порошков, материалов и изделий очень важно понимание влияния условий синтеза на химический и фазовый составы продуктов, а также на их структуру. Как известно, СВС-технологии по сравнению с традиционными способами производства керамики отличаются высокими температурами ( $>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и большими скоростями (секунды, минуты) протекания реакций взаимодействия исходных компонентов. В таких условиях, близких к экстремальным, формируется каче-

Таблица 1

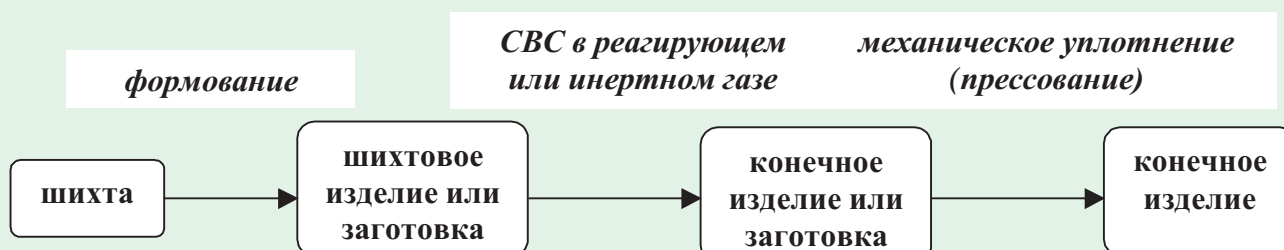
**Керамические СВС-материалы**

Порошки	Керамические материалы и изделия "прямого" синтеза	Металлокерамика (материалы и изделия "прямого" синтеза)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , AlN, BN, SiALON, TiB <sub>2</sub> , TiC, TiC-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	BN, BN – TiB <sub>2</sub> , BN – SiO <sub>2</sub> , BN <sub>x</sub> C <sub>y</sub> , AlN – TiB <sub>2</sub> , AlN – Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN – TiB <sub>2</sub> – BN, AlN – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> – SiC – TiN, SiALON – BN, SiALON – SiC, SiALON – SiC – BN, Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O – ZrO <sub>2</sub> – BN, CaTiO <sub>3</sub> , CaZrTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TiC – Ni(Mo), TiC – Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (Ni,Co), TiB <sub>2</sub> , TiB – Ti, TiC <sub>x</sub> (x = 0,42 – 0,47), TiB <sub>2</sub> – B <sub>4</sub> C, TiC (пористые изделия) TiC – Ni/Ni, TiB – Ti/Ti (градиентные материалы)

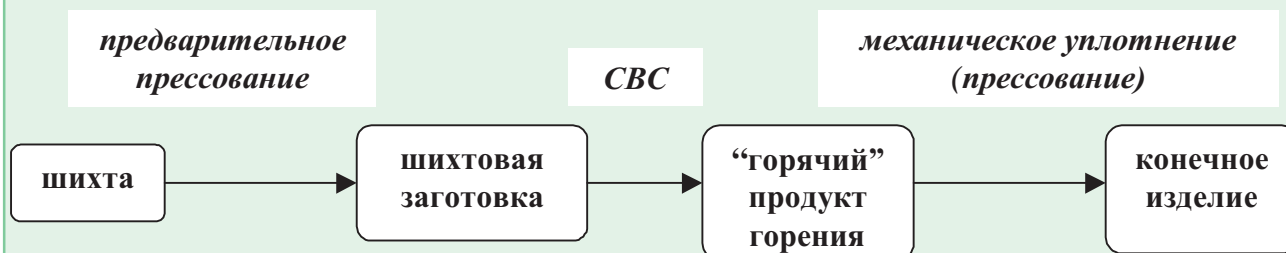
## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ



## ТЕХНОЛОГИЯ СВС-ГАЗОСТАТИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ (прямое получение)



## ТЕХНОЛОГИЯ СИЛОВОГО СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ (твердые сплавы)



## ТЕРМОВАКУУМНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

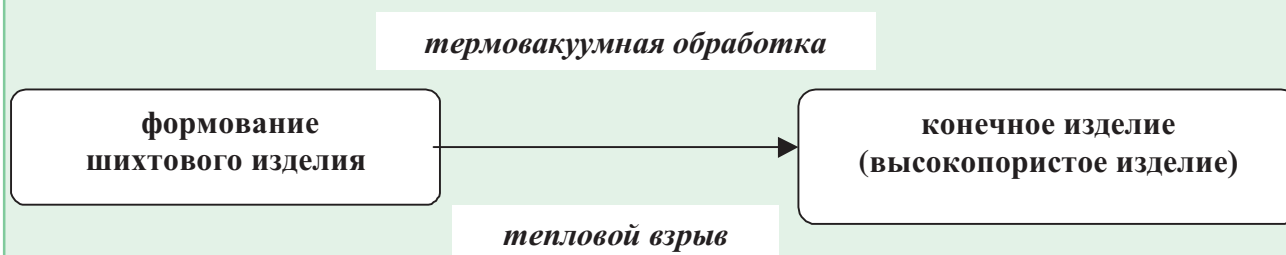
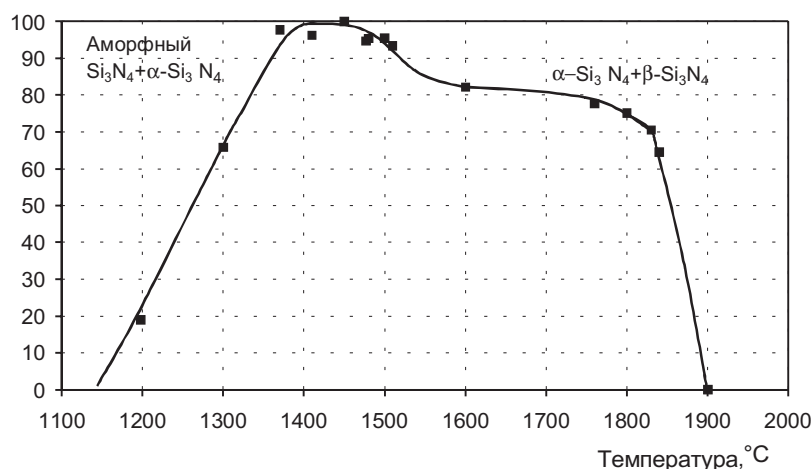


Рис. 1. Схемы СВС-технологий

Отношение пиков, Кх100%



**Рис. 2. Зависимость фазового состава  $\text{Si}_3\text{N}_4$  от температуры синтеза,  $K = \alpha/(\alpha+\beta)$**

ство 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, с помощью которых можно 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 аморфных до 100%  $\alpha$ -фазы или 100%  $\beta$ -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  $\alpha$ -нитрид кремния, наиболее пригодный для изготовления керамических изделий, на уровне мировых стандартов (табл.2).

В свою очередь, высокое качество  $\alpha$ -нитрида кремния позволило успешно использовать его для производства износостойких конструкционных деталей, работающих в агрессивных средах. Изготовление и испытания деталей были проведены как в России, так и за рубежом (табл.3).

Не менее важную роль для оптимальной переработки керамических порошков в изделия играют раз-

Таблица 2

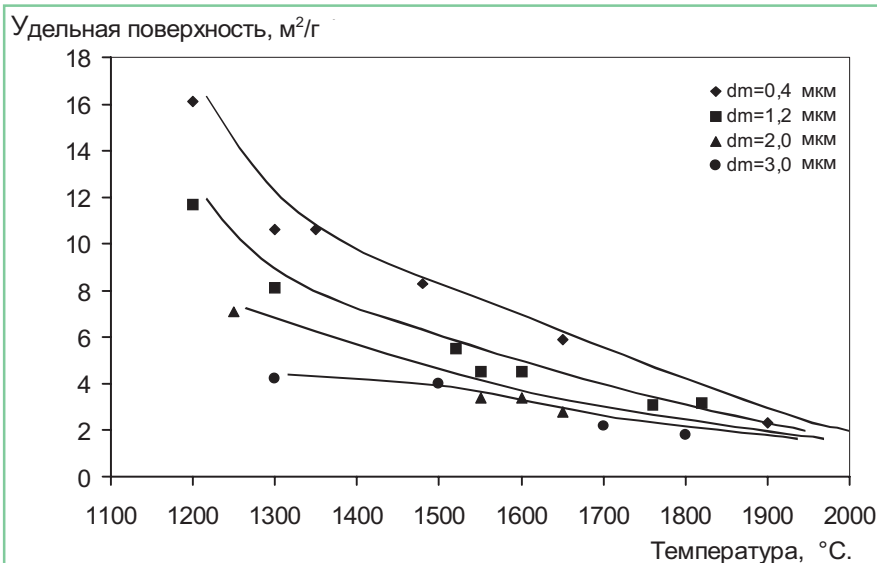
**Некоторые характеристики СВС-нитрида кремния в сравнении с порошками ведущих мировых фирм**

Производитель	Химический состав, % (масс.)				$\alpha$ -фаза, %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /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 <sup>3</sup>	3,24	3,30
Пористость, %	0	<1
Прочность на изгиб, МПа	750 (20 °C), 530 (1000 °C)	850 (20 °C)
Микротвердость, HV	19800	18000



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

меры 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 AIN с большой удельной поверхностью (т.е. малым размером частиц).

В настоящее время разработано 2 марки СВС-AIN, отвечающие мировым стандартам, их характеристики приведены в табл.4.

Таблица 4

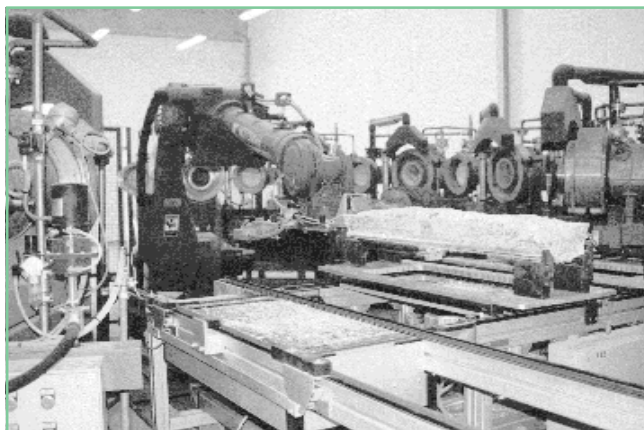
**Характеристики порошков нитрида алюминия**

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, $\text{м}^2/\text{г}$	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 $\geq 100$ 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 $^{14}\text{C}$ при облучении в ядерном реакторе	Низкое содержание примесей природного (стабильного) углерода по сравнению с продуктами традиционных технологий



**Рис. 4. Цех синтеза СВС-продуктов**

Объемы использования АИ, 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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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 форм 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 (подвод газообразного азота осуществляется из порового пространства шихты или, при необходимости, из объема газостата). Время прохождения фронта реакции по образцу составляет секунды, доли минуты, температуры достигают 2500 - 3000 °С. 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 низкой 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 за счет реакционного захвата азота). Используя этот эффект, удастся получать изделия «в размер» при синтезе сложной по составу и важной для практического применения «черной керамики» ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  –  $\text{SiC}$  –  $\text{TiN}$ ) (рис.5) и других материалов сложного состава.



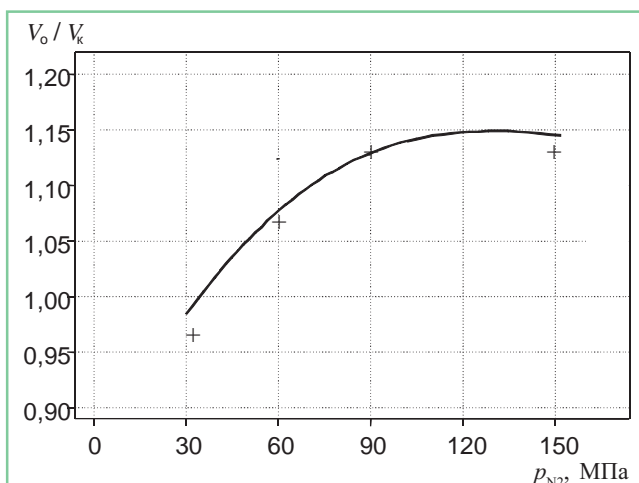
**Рис. 5. Детали двигателя из «черной керамики»: 1 – толкатели; 2 – втулки толкателей; 3 – втулки промежуточной шестерни; 4, 8 – пары трения; 5 – шарикоподшипники; 6 – наконечники штанги толкателя; 7 – износостойкие пластины**



Таблица 7

**Сравнительные характеристики термической стойкости СВС-сиалона**

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



**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.),  $\rho_0 = 0,63$ )**

«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

Таблица 6

**Свойства “черной керамики”  
(оптимальный состав)**

Плотность, г/см <sup>3</sup>	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

синтезировать нужные для практического использования материалы и изделия. В особенности полно эффект объемной усадки проявляется при синтезе в режиме CBC сиалоновой керамики. На рис.6 показана зависимость объемной усадки ( $V_0/V_x$ ) 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.

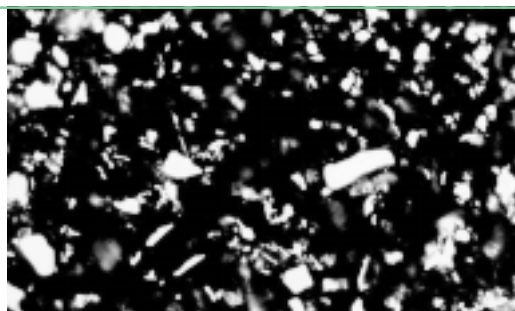
Очень важной особенностью CBC в формировании структуры керамических изделий с заранее заданными свойствами явилась способность реагентов образовывать каркасные структуры. Примером может служить система TiB<sub>2</sub> – BN. При изучении этой системы было обнаружено, что различные пути проведения реакций приводят к образованию различных структур керамики TiB<sub>2</sub> – BN (рис.7,8).

В случае проведения реакции в газообразном азоте формируется матрица из BN с отдельными частицами TiB<sub>2</sub>. Материал является хорошим диэлектриком

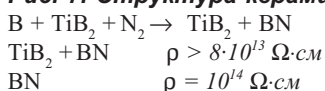
Таблица 8

**Сравнительные характеристики видов огнеупорной керамики**

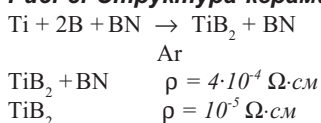
Показатель	Рефракс 20 (Англия)	Рефракс 50 (Англия)	SiALON-SiC (CBC) (Россия)
Объемная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,6	2,6	2,7
Пористость, %	>15	>15	<12
Средний коэффициент расширения, 1/°C (25 – 1400 °C)	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
Прочность на изгиб, МПа:			
20 °C	44	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**



(на уровне BN). При протекании СВС в инертном аргоне наблюдается ярко выраженная каркасная структу-

ра («мостики»  $\text{TiB}_2$ ). Материал обладает высокой электропроводностью и используется при изготовлении испарительных элементов для испарения алюминия и других металлов (индукционный нагрев). Сейчас этот эффект управления структурой материала применен для других, не менее важных материалов, таких, как  $\text{Si}_3\text{N}_4$  –  $\text{TiN}$ ,  $\text{SiALON}$  –  $\text{TiN}$ , 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 и более лет. Нами разрабатываются варианты технологий, позволяющие 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.

Таблица 9

**Некоторые области применения керамических изделий (прямой синтез)**

Материалы изделий	Изделия и их применение
BN, BN – $\text{TiB}_2$ , BN – $\text{SiO}_2$ , $\text{BN}_x\text{C}_y$ , BN – $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiALON}$ – $\text{SiC}$ – 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 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 термopрочность ( $\text{CO}_2$ - 3 кВт) Втулки для резаков воздушно-плазменной резки (вместо $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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 $\text{B}_4\text{C}$ производства США)

Таблица 10

## Физико-химические характеристики керамики

Пористость (открытая), %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup>	Содержание отходов в шихте, %	$R_n$ , г/см <sup>2</sup> , 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.

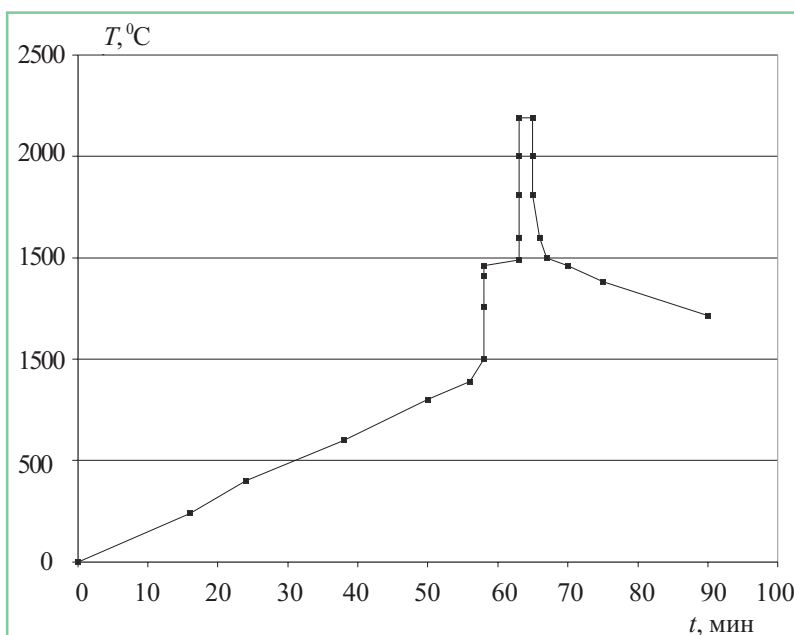


Рис. 9. Изменение температуры горения шихты в режиме теплового взрыва (TiC)

Основная схема процесса (на примере синтеза перовскита):



СВС → пористая гетерогенная

СВС-компактирование  
керамика →  $\text{CaTiO}_3$  (керамика),

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 керамических 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 фильт-

рующее 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 свой-

ствами, 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 сделать со многими типами фильтров, производимых традиционными методами. Потребителями СВС-фильтров могут быть жители квартир и загородных домов, оздоровительные учреждения, детские сады; пищевые производства: хлебопекарни, пивзаводы, рестораны, химчистки, фермерские хозяйства и т.д.

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

В заключение следует отметить, что исследования и практические разработки, результаты которых представлены в данной статье, были выполнены с участием сотрудников лаборатории Проблем СВС Исследовательского центра СВС ИСМАН: Т.В. Бариновой, В.А. Бунина, В.В. Закоржевского, К.Л. Смирнова, В.И. Уварова, а также М.Ю. Блинова, В.Э. Лоряна, В.И. Ратникова. Автор благодарит Т.В. Перегудову за помощь в подготовке статьи.