

СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДНОЙ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

А. С. Мазной

Национальный исследовательский Томский государственный университет
ООО «Нанокерамика»
г. Томск

Цель работы. Повышение износостойкости и устойчивости к разрушающему действию химически агрессивных сред имеют главное значение для разработки современных высокотехнологичных пористых материалов. Целью проекта является разработка научных основ технологии энерго- и ресурсосберегающего процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) пористых изделий различных форм (цилиндры, трубы, плиты, конусы) из оксинитридной керамики (композит состава β -SiAlON, β -Si₃N₄, муллитов) для нужд металлургических и химических производств – полученные материалы должны обладать химической стойкостью к расплавам металлов и горячим гидрометаллургическим кислотосодержащим пульпам.

Актуальность. Технологическое развитие Российской Федерации требует применения расширенного спектра керамических материалов со специальными свойствами, получение которых традиционными методами на сегодняшний день зачастую невозможно. Требуются современные керамики, способные заменить традиционные металлокомпозитные материалы, получаемые методами порошковой металлургии [1]. Нерешенной проблемой таких материалов является совмещение параметров коррозионной и термической стойкости, каталитической активности, газо-жидкостной проницаемости, теплопроводности при значительных габаритах изделий. Так, например синтез высокопористых керамических материалов больших габаритов (трубы высотой более 1000 мм, диаметром от 100 до 300 мм с толщиной стенки от 10 до 50 мм) с однородным распределением свойств по традиционной технологии порошковой металлургии ограничен, как свойствами самих порошков, так и функциональностью оборудования для их диспергации, гранулирования, спекания и т.п.

Содержание азотосодержащих минералов в природе весьма ограничено, между тем введение азота в состав керамик обеспечивает

важает значительный прирост эксплуатационных характеристик. Интерес к нитридам обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами. Среди них встречаются соединения тугоплавкие, износостойкие, коррозионностойкие, проводники, полупроводники и изоляторы, а также материалы с другими свойствами. Разработка технологий производства нитридных керамик является приоритетным направлением работы ученых и инженеров ведущих стран мира.

Актуальность предлагаемого проекта состоит в осуществлении фундаментально-прикладных поисковых исследований, которые обеспечат приоритетное и ускоренное развитие промышленной технологии производства современных пористых керамических материалов, основанной на использовании ресурсосберегающего метода СВС.

Новизна. В связи с ужесточением технологических и экологических требований к керамическим аппаратам химической и металлургической промышленности, требуется замена используемых на сегодняшний день материалов. При работе в промышленных условиях главная задача заключается в получении продукта стабильного качества в достаточно больших количествах. Поэтому весьма актуальным представляется прямое получение материалов, минуя стадию механического компактирования, вакуумирования, нагрева и др. методов. Актуальным становится вопрос о разработке технологий производства в режиме фильтрационного горения СВС изделий из пористых оксинитридных керамических материалов [2]. Важность решения данной задачи обусловлена дороговизной, а зачастую и невозможностью формования пористых изделий из дорогостоящих порошков нитридов классическими методиками высокотемпературного спекания и прессования. Исходя из опыта синтеза керамик методом СВС в режиме фильтрационного горения в г. Томске, в рамках проекта представляется возможным разработать научно-технологические основы промышленного синтеза пористых

композитов заданной структуры, пористости, формы и размеров, содержащих фазы Si_3N_4 и SiAlON ов для использования синтезированных деталей в различных примышленных приложениях.

Как показывают предварительные исследования, использование СВС процессов относительно просто в сравнении с традиционными технологиями и позволяют решать следующие задачи:

1. Синтез в режиме горения пористых изделий из материалов керамических и металлгибридных систем;

2. Получение пористых изделий повышенных габаритов (500-1000 мм и более);

3. Получение анизотропных и крупнопористых материалов;

4. Получение термо-коррозионно стойких и каталитически активных пористых материалов в виде готовых пористых изделий.

Высокий тепловой эффект реакции образования нитрида кремния (750 кДж/моль) позволяет вводить в исходный состав до 70 мас. % дешёвого природного алюмосиликатного сырья. Использование тепла реакции образования нитрида кремния приводит к осуществлению параллельно протекающих реакций в волне горения и, соответственно, получению композиционных керамических материалов на основе нитридов [3]. На данных эффектах и планируется реализовать технологию, предлагаемую в проекте.

Характеристика аналогов. По признанию многих специалистов нитрид кремния (Si_3N_4) и сиалоны (SiAlON), являются самыми многофункциональными среди известных керамических материалов. Их выдающиеся свойства позволяют им превосходить эксплуатационные характеристики используемых технических керамик и огнеупоров таких как, двуокись циркония (ZrO_2), оксид алюминия (Al_2O_3), карбид кремния (SiC) и карбид вольфрама (WC), во многих промышленных установках нефтегазовой отрасли, металлургии, тяжёлой промышленности, химических производств, автомобильной и авиакосмической промышленности. Оксинитридная керамика в сравнении с прочими керамическими материалами обладает более высокой прочностью на сжатие, твёрдостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью, а так же низким коэффициентом теплового расширения [4].

Постановка задачи. Разработать технологические основы СВ-синтеза пористых деталей цилиндрических, трубчатых, плоских и конусообразных форм (а так же форм, оп-

ределяемых потенциальным заказчиком) из оксинитридной керамики с заданными параметрами фазового состава, пористости (размер пор, морфология пористости, однородность или градиентность распределения параметров пористости в объёме материала), а так же физико-механических, теплофизических и эксплуатационных свойств (прочность на сжатие, высокотемпературная прочность, твёрдость, износостойкость, коэффициент теплового расширения, термическая и химическая стойкости).

Этапы проекта:

1. Отработка технологического процесса изготовления из элементных порошков и природных концентратов Томской области предматериала с заданными параметрами формы материала и его пористости. Необходимо выявить особенности смешения химреагентов, отработать методики формовки и предварительной механообработки смесей.

2. Отработка технологии синтеза изделий в реакторах постоянного давления и проточных реакторах (атмосфера азота). Определение оптимальных характеристик ресурсосберегающего синтеза с целью получения заданного химического состава продукта с сохранением заданных в предматериале параметров пористости, достижение необходимых физико-химических параметров материалов.

3. Отработка промышленных основ синтеза деталей повышенных габаритов (пластины, трубы, блоки) для использования в реальных промышленных установках. Исследование эксплуатационных характеристик получаемых изделий.

Разработанный пористый композит и изделия из него планируется адаптировать к возможности использования:

1. В качестве носителя катализаторов для синтеза синтетических жидких углеводородов;

2. При осушении и фильтрации кислото-содержащих металлургических пульп;

3. При продувке расплавов металлов инертным газом с целью его перемешивания;

4. При фильтрации расплавов черных и цветных металлов с целью их очистки от примесей;

5. При очистке отходящих горячих дымовых газов от пыли и примесей вредных газов.

Методы исследования. Во второй половине 20 века российскими учёными (акад. А.Г. Мержанов и др.) открыто новое технологическое направление в получении материа-

СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДНОЙ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

лов – метод СВС [5]. В сравнении с традиционно применяющимися методами порошковой металлургии СВС практически исключает применение высокотемпературного оборудования, т.к. основан на использовании тепла экзотермических реакций. Процесс СВС привлекателен, как в связи с очевидными энергосберегающими эффектами, так и благодаря возможностям достижения уникальных характеристик структурного, фазового состояния, и как следствие, высокой каталитической активности, коррозионной стойкости и других свойств материалов, требуемых практикой. Последнее реализуется из-за особых условий процесса: высокой температуры (до 3100 К), большого температурного градиента (10^6 - 10^7 К/мин), малости характерного времени реакционных превращений (10^{-1} - 10^{-4} с). Инновационный потенциал СВС-метода базируется на существенно меньших показателях энергос затрат и себестоимости исходных реагентов по сравнению с традиционными аналогами. Оценки показывают, что экономические затраты производства единицы продукции по способу СВС снижены по сравнению с традиционными как минимум на 30-40%.

К настоящему времени создано около 100 разновидностей технологии СВС, позволивших синтезировать сотни веществ и материалов. В настоящее время технологии СВС являются объектом пристального интереса зарубежных учёных. Работы по исследованию процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ведутся почти в 50 странах, в ряде стран уже существуют СВС-производства. Изобретение СВС – одно из немногих российских изобретений получивших мировое признание. Первенство успешных научных разработок пока удерживается в России, однако промышленное производство отечественных керамических СВС материалов до настоящего времени не находится на достаточно высоком уровне.

Томский научный центр (ТЦН СО РАН), Томский государственный университет (ТГУ) и ООО «Нанокерамика» располагают богатой теоретической и экспериментальной базой по данным тематикам, а так же имеет передовой опыт изготовления коммерческих партий металлокерамических материалов заданных параметров пористости и форм деталей [6].

Ожидаемые (полученные результаты). Разработка перспективной технологии энерго- и ресурсо-эффективного синтеза пористых материалов из оксинитридной керамики, основанной на самораспространяющемся высокотемпературном синтезе.

В результате реализации проекта будут получены и выработаны:

1. Результаты исследования влияния на процесс и продукт условий проведения синтеза и условий компоновки реакционных смесей компонентов. А именно будет экспериментально изучено влияние на структурно-фазовый состав и морфологию пористости синтезируемых керамических материалов следующих факторов: 1. элементного, фазового состава компонент шихты, 2. степени разбавления смеси оксидными природными концентратами, 3. начальной температуры синтезируемого материала, 4. дисперсности исходных порошковых компонент. 5. учёт влияния геометрических форм и размеров синтезируемых образцов;

2. Методики синтеза будут отработаны на модельных и специализированных стендах. Выявление оптимальных условий;

3. Результаты тестирования физико-химических свойств полученных керамических материалов и изделий. Выявление эксплуатационных характеристик, таких как плотность, прочность, ударная вязкость, устойчивость к окислению, теплопроводность, коэффициент теплового расширения и др.;

4. ТЗ на осуществление испытаний опытного образца; Будет проведена сертификация продукции по опытному образцу;

5. Работы по проекту будут подвергаться процедурам правовой защиты интеллектуальной собственности.

На данный момент закончены работы по первому и ведутся работы по второму этапу; получены следующие результаты:

1. Отработан технологический процесс изготовления из элементных порошков и природных концентратов Томской области пористого предматериала цилиндрической формы (высота 80 мм, диаметр 40 мм). Используются смеси кремния, алюминия, каолина и/или глинозёма. Отработаны особенности смешения реагентов, методики формовки и предварительной механообработки [7-9]. Химреагенты в процессе изготовления пористого предматериала сохраняют исходные свойства. Поры распределены по объёму равномерно, размер пор от 0,1 до 3 мм. Пористость предматериала от 40 до 77%;

2. Отрабатываются технологии синтеза предматериалов в реакторе постоянного давления в атмосфере азота при давлениях от 40 до 100 бар. Ведётся работа по определению оптимальных характеристик ресурсосберегающего синтеза с целью получения за-

данного химического состава продукта с сохранением заданных в предматериале параметров пористости. На данный момент получены образцы с однородной пористостью, степень привеса по азоту составляет 50% от расчётной, что говорит о большой доле непрореагировавших оксидов.

Экономическая эффективность. Достигается за счёт:

1. Использования в качестве сырья дешёвых природных концентратов и отходов промышленных производств. Себестоимость сырья для производства кубометра пенокерамики с пористостью 60% составляет 60000 рублей;

2. Исключения из технологической цепочки наиболее металло- и энергоёмкого оборудования. Себестоимость синтеза кубометра керамики с пористостью 60% составляет 40000 рублей;

3. Увеличения периода эксплуатации изделий за счёт применения технологии передовой керамики с повышенными эксплуатационными свойствами;

4. Технологическое оборудование дешевле при его производстве, имеет длительный (до 20 лет) период эксплуатации и может быть оборудовано современными средствами автоматизации; Обслуживание и работа с оборудованием не требует специфической квалификации персонала;

5. Особенностей технологической цепочки – оборудование может использоваться без предварительного выхода на пиковые мощности, что удобно для развивающегося бизнеса с непостоянными заказами, что так же значительно увеличивает периоды тех.обслуживания и амортизации;

6. Ориентированности не только на отечественный, но и на зарубежный рынок.

План коммерциализации полученных результатов. После завершения работ по НИОКР (ориентировочно период 3 года, объём затрат 4 млн. рублей) планируется привлечение инвестиций в размере 5 миллионов рублей для оборудования производственного помещения технологическими аппаратами. В распоряжении ТНЦ СО РАН имеется действующее подразделение по производству пористых изделий из металлокерамики методом СВС площадью 200 кв.м., в подразделении работают пять инженерно-технических сотрудников. Данный ресурс позволит производить до 100 изделий в месяц (трубчатой формы: высота 100 мм, диаметр 120мм, толщина стенки 20 мм.) общим объёмом до 0,7 кубометров пенокерамики. По результатам

предварительного маркетингового исследования спрос на такие изделия в металлургической отрасли РФ составляет 5000 штук в год. После отработки поставок изделий стратегическому заказчику (в том числе по вопросам обслуживания фильтров и утилизации), что займёт порядка 2-х лет, планируется расширение рынка сбыта в РФ и соответствующее успехам кампании расширение производства фильтров на территории СФО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боровинская И.П. СВС-керамика: синтез, технология, применение // Инженер. Технолог. Рабочий. – 2002. - N 6(18). - С.28-35
2. Мержанов А.Г. Концептуальный взгляд на проблему самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Фундаментальные и прикладные проблемы СВС: Материалы научного семинара (29-30 сентября 2009 г., г. Томск, Россия). – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2009.-с.93-109.
3. Maznoy A.S. Prospects for resource-saving synthesis of advanced ceramic materials on the basis of Tomsk oblast raw materials [Электронный ресурс] // Proceedings of the 16th International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists « MODERN TECHNIQUE AND TECHNOLOGIES MTT' 2010 » (April 12 - 16, 2010 TOMSK, RUSSIA) p. 58-60. URL: <http://portal.tpu.ru/tpu/files/eng-sbornik-2010.pdf> (дата обращения 15.09.2010);
4. MSI Euroteka, информационная система в области материаловедения [электронный ресурс]. режим доступа: <http://www.msiport.com>.
5. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. – М. : ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
6. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М. Функциональная пористая металлокерамика СВС: Разработка и применения // Фундаментальные и прикладные проблемы СВС: Материалы научного семинара (29-30 сентября 2009 г., г. Томск, Россия). – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2009.-с.55-60.
7. А.С. Мазной, А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов. О влиянии размеров частиц порошковых реагентов на морфологию пористости СВС материалов // Известия вузов. Физика. - 2009. Т. 52, с.68-73
8. Maznoy A.S. On the methods for studying porosity of SHS materials [Электронный ресурс] // Proceedings of the 16th International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists « MODERN TECHNIQUE AND TECHNOLOGIES MTT' 2010 » (April 12 - 16, 2010 TOMSK, RUSSIA) p. 55-57. URL: <http://portal.tpu.ru/tpu/files/eng-sbornik-2010.pdf> (дата обращения 15.09.2010);
9. Мазной А.С. О влиянии на морфологию пористости свс материала относительной плотности порошковой прессовки // Сборник материалов Шестой всероссийской конференции молодых ученых "Физика и химия высокоэнергетических систем" (14-17 апреля 2010 г., г. Томск). – Томск: Томский государственный университет, 2010. с. 251-255.