

УДК.

ПОРОШОК НИТРИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТИГЛЕЙ

Шакиров Ш.М., Умиров У.

Ташкентский государственный технический университет

В статье приведены некоторые свойства нитрида кремния и подробно описана технология его получения, а также подробно описана получения порошка нитрида кремния пригодных для изготовления тиглей для переплавки цветных металлов и их сплавов.

Ключевые слова: стойкость, тигель, нитрид кремния, теплопроводность, оксид железа, пористость, азотирование, соляная кислота

Последнее 20 лет объем производства цветных металлов в Республике Узбекистан выросла на порядок. Это связана не толка увеличением спроса на внешнем рынке, но увеличениям спроса во внутренним рынке. Немалая доля добытых в республике цветных металлов потребляет автопаром.

Технология изготовления деталей из цветных металлов несложна она заключается, плавки метала и получения отливка заданной формы и размеров (заготовка) далее окончательная геометрия деталей достигается механической обработки заготовок.

Несмотря на использование всевозможных обмазок и красок чугунные тигли применяемые для плавки цветных металлов уже редко применяются, поскольку имеют ряд существенных негативных характеристик:

1. Сильное взаимодействие материала тигля с расплавом. Для примера, при плавке или передержке алюминиевых сплавов в чугунном тигле происходит постепенное насыщение расплава железом, что приводит к образованию при кристаллизации интерметаллида $FeAl_3$, который приводит к резкому охрупчиванию литого материала. Кроме того, вывести Fe из алюминиевого сплава крайне затруднительно;

2. Низкий срок службы тиглей по причине низкой стойкости при контакте с расплавом и окисления. Средний срок службы (данные по автопрому) чугунных тиглей в печах электросопротивления при работе с алюминиевыми сплавами составляет 2-3 месяца.

3. Низкая теплопроводность и высокая теплоемкость тигля, что приводит к увеличению потребления электроэнергии и увеличению времени выхода на режим, соответственно.

4. Окисление поверхности тигля. Образовавшийся в результате взаимодействия с воздухом оксид железа («окалина») попадает как в расплав, загрязняя его, так и в случае применения электропечей сопротивления попадает

на электроспирали вызывая преждевременный выход из строя нагревательных элементов печи.

Тигли изготовленных на основе нитрида кремния лишены этих основных недостатков, но ставят перед производителями этих тиглей высокие требования к качеству продукции. Качество тиглей, их долговечность, оказывают существенное влияние на себестоимость продукции. Поэтому получение качественных долговечных тиглей очень актуально не только для предприятия автопарома, но и для предприятий горно-металлургических отрасли.

Одним из важных свойств нитрида кремния является его исключительно высокая химическая стойкость [2, 6, 7]. Сопротивление окислению на воздухе при температуре 1200° значительно превосходит стойкость многих других тугоплавких соединений и их сплавов; так, например, привес при окислении за два часа образцов SiC, содержащих в качестве связки Si₃N₄, составляет 2,5 мг/см², TiB₂—10,0 мг/см², TiC — 42,5 мг/см², в то время как вес Si₃N₄ за 80 час увеличивается всего на 5,0 мг/см². Нитрид кремния стоек против действия многих расплавленных металлов. В табл. 1 приведены соответствующие данные, полученные при испытаниях тиглей из Si₃N₄, приготовленных шликерным методом [6].

Таблица 1.

Стойкость нитрида кремния против действия расплавленных металлов

Металл	Температура, °С	Время контакта, час	Стойкость
Алюминий	800	950	Не действует
»	1000	100	То же
Свинец	400	144	»
Олово	300	144	»
Цинк	550	500	»
Магний	750	20	Слабо действует
Медь	1150	7	Сильно действует

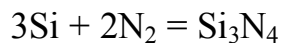
Изготовление изделий из нитрида кремния методами литья с последующей механической обработкой невозможно, так как это соединение не плавится, а диссоциирует. Поэтому производство изделий из Si₃N₄ осуществляется исключительно методами порошковой металлургии, заключающимися в прессовании заготовок из порошка нитрида кремния и последующем их спекании в среде азота при температуре ниже температуры заметной диссоциации.

Сырьем для получения тиглей на основе нитрида кремния служить его порошок. При изготовлении изделий из порошка нитрида кремния допускается содержание азота в нитриде кремния в пределах 30 – 39%, так как в процессе спекания изделий в среде азота происходит дополнительное азотирование.

Для получения порошка нитрида кремния Si₃N₄ существует ряд методов [1], из которых наиболее удобным в промышленном производстве является метод непосредственного азотирования элементарного кремния взятого в

форме порошка. Указание об этом методе имеется в ряде работ [2, 3, 6, 8—12]. Детальное исследование процесса азотирования кремния приведено в работах [4, 5].

При непосредственном азотировании порошкообразного кремния нитрид кремния получается по реакции



которая идет, начиная с температуры 1000°.

На рис. 1 показана зависимость содержания азота от температуры азотирования при выдержке 1 час. Как видно из графика, максимальное содержание азота в нитриде кремния достигается при температуре 1600°, а начиная, с температуры 1700—1710° содержание азота в нем заметно снижается. Зависимость содержания азота от времени выдержки при 1600° показана на рис. 2. При двухчасовом азотировании при 1600° получается нитрид кремния с содержанием 37,8%N, т. е. близким к стехиометрическому (39,8%).

Однако для получения нитрида кремния хорошего качества нельзя производить нагрев сразу до оптимальной температуры азотирования (1500 - 1600°), так как быстрый нагрев приводит к вплавлению кремния уже при температуре 1400°. Поэтому должен быть применен двухстадийный метод азотирования: первая стадия – при 1300 - 1350° с выдержкой не менее 3 час.; вторая – при 1500 - 1600° с выдержкой в течение 3 - 4 час.

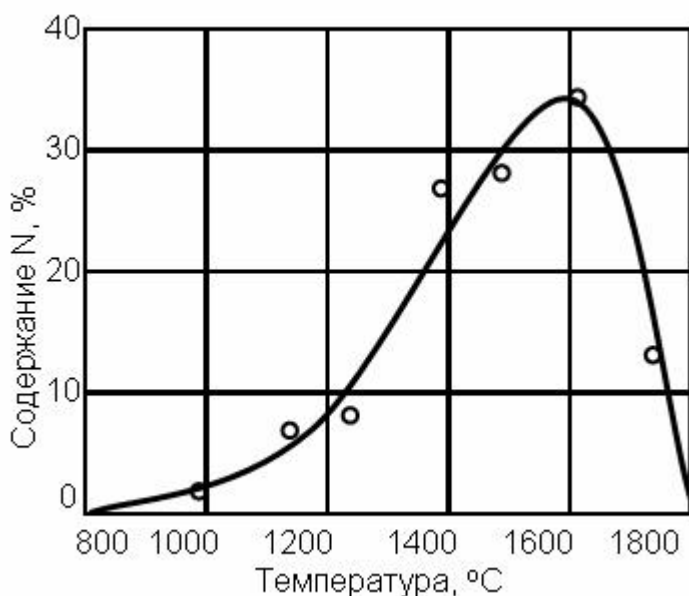


Рис. 2. Зависимость содержания азота от температуры азотирования при выдержке 1 час

На полноту протекания процесса азотирования существенно влияет пористость брикета из порошка кремния (если перед азотированием порошок кремния брикетируется) и размер частиц порошка.

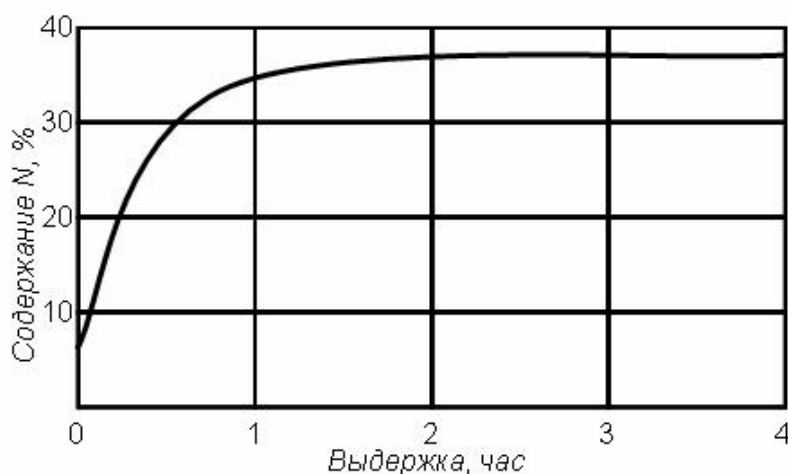


Рис. 3. Зависимость содержания азота от времени азотирования кремния при 1600° С

Брикеты, плотность которых близка к 100%, азотируются лишь в тонком поверхностном слое. При формировании брикетов следует обеспечить необходимую пористость, гарантирующую достаточный доступ азота к поверхности отдельных частиц в данных условиях азотирования. Необходимая пористость составляет обычно 30 - 35%, поэтому давление прессования брикетов не должно превышать $0,5 \text{ т/см}^2$.

Брикеты в процессе азотирования сохраняют первоначальные размеры, т. е. изменения линейных размеров (усадки) при азотировании не наблюдается. Время азотирования (при постоянной температуре) одной частицы кремния, когда она полностью превращается в Si_3N_4 , может быть приближенно определено по формуле [14]

$$t = \frac{R^2 \cdot C_0}{6D(C_1 - C_2)},$$

где R – радиус частицы; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$; C_0 – количество азота, необходимое для превращения 1 см^3 кремния в Si_3N_4 ; C_1 – растворимость азота в Si_3N_4 ; C_2 – растворимость азота в кремнии.

Из этой формулы следует, что время выдержки при азотировании увеличивается пропорционально квадрату радиуса частиц.

Для приготовления нитрида кремния обычно используется кремний, выпускаемый промышленностью в форме кусков и блоков различных марок, из которых наиболее подходит кремний марки Кр0 (кремний отборный) с содержанием примесей не более 1,0 - 1,2% (Fe, Al, Ca, C). Применение кремния этой марки позволяет получать нитрид кремния технического качества с минимальным содержанием примесей, в то время как использование в качестве исходного материала марок Кр1 и Кр2 приводит к большей степени загрязнения конечного продукта.

Вторым исходным материалом является технический азот, получаемый кислородными заводами из воздуха. Этот азот, поставляемый в баллонах, содержит примеси кислорода в количестве до 6% и влаги до 2—3%.

Магистрами кафедры «Материаловедение и технология материалов» ТашГТУ во главе научными сотрудниками был получен порошок нитрида кремния для изготовления тигля. Технология получения порошка нитрида кремния схематически приведена на рис. 4.



Рис. 4. Технологическая схема получения порошка нитрида кремния

Дробление кусков технического кремния проводилось на щековой дробилке до получения порошков с размерами частиц 1 – 3 мм. Раздробленный кремний подвергался размолу в шаровой мельнице в продолжение 8 час, после чего протирали на сите через сетку №150.

Для полного удаления продуктов износа дробилки и мельницы отсеянная фракция порошка кремния подвергался четырехкратной отмывки в фарфоровом реакторе 50%-ным кипящим раствором соляной кислоты с последующей обработкой осадка на нутч-фильтре соляной кислотой той же концентрации. Отмывка на нутч-фильтре продолжался до тех пор, пока проба фильтра не прекращает давать красную окраску при добавлении раствора роданистого аммония или калия. После прекращения отмывки осадок подвергался промывки подогретой (60–80° С) водой и сушили при температуре 150 – 200 ° С в продолжение 2 часа на стальной противнях, толщина укладки не более 2 см.

Подготовленный этим способом порошок кремния подвергается прессованию на гидравлическом прессе в брикеты диаметром 30 – 35 мм и высотой 30 – 40 мм в стальных пресс-формах под давлением 0,2 – 0,5 т/см² и затем сушили.

Азотирование брикетов кремния производится по вышеуказанному двухступенчатому режиму: при 1300– 1350° в течение 3 час. и при 1500– 1600° в течение 3– 4 час.

Процесс азотирования кремния производится в индукционной тигельной печи. Схема печи показана на рис. 5 (без генератора).

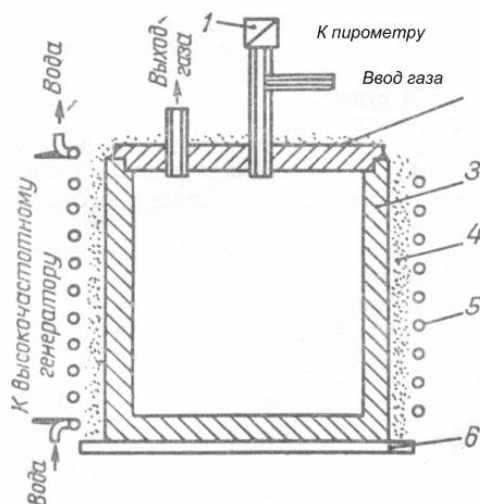


Рис.5. Схема тигельной индукционной печи: 1 –призма; 2 –крышка; 3 – графитовый тигель; 4 – циркониевая засыпка; 5 – индуктор; 6 – асбоцементная плита

Рабочей частью печи является графитовый тигель диаметром 200 мм, в который загружаются брикеты кремния. После загрузки брикетов тигель сверху закрывается графитовой крышкой, в центре которой на трубке имеется стеклянное окошко для измерения температуры, а на диаметрально противоположных сторонах от центра имеются две графитовых трубки для входа и выхода азота. После загрузки места стыков крышки и тигля, а также места входа трубок (которые в свою очередь ввинчиваются на резьбе) уплотняются мокрым асбестом.

Тигель помещен в водоохлаждаемый индуктор, питаемый от лампового высокочастотного генератора типа ЛГП–200. В пространство между тиглем и индуктором, а также на крышку засыпается стабилизированная двуокись циркония. Перед включением нагрева в рабочую зону печи подается очищенный и осушенный азот.

Для равномерного прогрева находящихся в тигле брикетов кремния производится медленный (со скоростью 5 – 6° в минуту) подъем температуры. По достижении температур – 1350°, а затем ~ 1550°, соответствующих первой и второй стадиям азотирования, производится выдержка в продолжение 3 – 4 час.

Полученный нитрид кремния охлаждается вместе с печью. Весь цикл нагрева, выдержки по режиму и охлаждения составила 24 часа при этом расходовался около 10 мт³ азота. За один цикл в тигельной печи производится 9 – 10 кг нитрида кремния.

Брикеты после азотирования дробятся на щековой дробилке и размалываются в шаровой мельнице. Размол производится 3 – 4 часа в барабанах валковой мельницы при загрузке шихты на 1/3 объема барабана в соотношении веса шаров к шихте 3:1. Размолотый нитрид кремния протирается на сите с сеткой 270 меш.

В процессе получения порошка нитрида кремния велось контроль химического и гранулометрического состава порошка кремния, режимов производственного процесса, а также химического состава готового продукта [14].

Расход материалов и энергии на 1 кг нитрида кремния составляла: кремния 1 кг, азота 6 м³, электроэнергии 50 квт-ч. Полученный продукт содержал 58—59% Si_{общ}, до 2% Si_{своб} и 35—38% N.

Литература

1. Г.В. Самсонов. Силициды и их использование в технике. Изд. АН УССР, Киев, 1989, стр. 130.
2. O.Glemser, K. Biltz, P. Naumann, Z. anorgan. und allgem. Chem, 291, 51, 1987.
3. B.Vassilos, F.Wilde. «Nature», 179, 435, 1977.
4. В.Ф.Функе, Г.В.Самсонов. Приготовление и некоторые свойства нитрида кремния. «Журнал общей химии», 1998, № 28, стр. 267.
5. И.С. Брохин, В.Ф. Функе, Г.В. Самсонов. Получение и исследование нитрида кремния. Сб. «Твердые сплавы», Труды ВНИИТС. Metallurgizdat, 1979, стр. 240.
6. J. Collins, R. Gerbv, J. «Metals», sect. I, 7, 612, 1985.
7. И.С. Брохин, В.Ф. Функе. Получение и исследование некоторых свойств керамики из нитрида кремния. «Огнеупоры», 1997, № 12, стр. 562.
8. W. Valmain, Liebigs Ann. Chem., 52, 324, 1988.
9. К. С. Евстропьев, К. А. Т о р о п о в. Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, М., 1980, 223.
10. L. Weiss, T. Engelhardt. Z. anorgan. und allgem. Chem, 65, 38, 1910.
11. H. Funk. Z. anorgan. und allgem. Chem. 143, 313, 1952.
12. H. Ni n eke, L. Brantley. J. Amer. Chem. Soc., 52, 48, 1930.
13. Г. В. Самсонов, В. П. Латышева. Реактивная диффузия бора и углерода в переходные металлы IV—VI групп. «Физика металлов и металловедение», 1996, 2, стр. 309.
14. Л. Н. Кугай, Т. Я. Косолапова. Анализ нитрида кремния. Информ. письмо ИМСС АН УССР, № 11, Изд. АН УССР, Киев, 1956.