



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ Э 000172

(19) **SU** (11) **869214** **A**

3(50) С 01 В 31/36

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 2922652/23-26

(22) 08.05.80

(72) Т.Я. Косолапова, Э.В. Прилуцкий, Л.Т. Домасевич и В.И. Ивченко

(71) Ордена Трудового Красного Знамени институт проблем материаловедения АН УССР

(53) 661.665:546.261(088.8)

(56) I. Dufek G., Wruss W., Vende A., Krieffer R. "Ein Betrag zur Herstellung von feinkornigem Borkarbid "Planseber Aulmermet". 1975, 24. N 4. 280-283.

2. Schwetz K.A. Zipp A. "Herstellung und Eigenschaften ultrafeiner B-SiC Sinterpulver". Radex-Rudschau. 2, 1978, 489-498 (прототип).

(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ, преимущественно кремния или бора, включающий смешение в водном растворе углеродсодержащего соединения с неорганической кислотой, упаривание

смеси, карбонизацию и термообработку в вакууме при 1400°C и выше, отличающийся тем, что, с целью повышения чистоты карбидов и упрощения процесса, неорганическую кислоту - борную и кремниевую вводят в количестве выше стехиометрического и карбонизацию ведут при нагреве до 1100-1200°C с выдержкой до прекращения газовыделения.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что кремниевую кислоту используют с избытком 2-10%, и борную кислоту с избытком 120-130% выше стехиометрического.

3. Способ по п. 1-2, отличающийся тем, что термообработку ведут при 1400-1700°C с выдержкой до прекращения газовыделения.

4. Способ по п. 1-3, отличающийся тем, что смесь перед карбонизацией брикетируют.

09 **SU** (11) **869214** **A**

РПФ

Изобретение относится к области получения порошкообразных неорганических материалов и может быть использовано, в частности, в порошковой металлургии и инструментальной промышленности.

Известен способ получения мелкодисперсных порошков карбида бора, путем смешения сажи с водным раствором борной кислоты, с последующим обезвоживанием смеси и прокатыванием при 1700°C [1].

Недостатками указанного способа является невозможность получения монодисперсных порошков карбида бора с размером частиц менее 1 мкм.

Наиболее близким техническим решением является способ получения ультрадисперсных порошков карбида кремния путем смешения в водном растворе углеродсодержащего соединения (сахарозы) и неорганической кремниевой кислоты при стехиометрическом количестве сахарозы или ее избытке по отношению к стехиометрическому от 100 до 230 масс. %, с последующим упариванием смеси, пиролизом сахарозы при 300°C , карбонизацией при $1400-1500^{\circ}\text{C}$ в вакууме или в потоке инертного газа и термообработки полупродукта, например, при $1400-1500^{\circ}\text{C}$ в вакууме после дополнительного введения в смесь углерода для удаления остаточного количества окиси кремния [2].

Недостатками способа является невозможность получения высококачественных порошков карбида кремния и высокая трудоемкость процесса.

Целью изобретения является повышение чистоты полученных ультрадисперсных порошков карбидов кремния и бора и упрощение процесса.

Для осуществления поставленной цели предлагается в водный раствор углеродсодержащего соединения (сахарозы) вводить неорганическую кислоту (борную или кремниевую) в количестве выше стехиометрического упаривание смеси, карбонизацию проводить (в вакууме) при нагреве до $1100-1200^{\circ}\text{C}$ с выдержкой до прекращения газовой выделения и термообработку при $1400-1700^{\circ}\text{C}$. Кремниевую кислоту используют с избытком 2-10 масс.%, а борную кислоту с избытком 120-130 масс.% выше стехиометрического. Термообработку смеси ведут в вакуу-

ме при $1400-1700^{\circ}\text{C}$ с выдержкой до прекращения газовой выделения, смесь перед карбонизацией предварительно брикетируют.

Отличие предложенного способа заключается в том, что неорганическую кислоту - борную или кремниевую вводят в количестве выше стехиометрического и карбонизацию ведут при нагреве до $1100-1200^{\circ}\text{C}$ с выдержкой до прекращения газовой выделения; дополнительно кремниевую кислоту используют с избытком 2-10% и борную кислоту с избытком 120-130% выше стехиометрического, термообработку ведут при $1400-1700^{\circ}\text{C}$ с выдержкой до прекращения газовой выделения и смесь перед карбонизацией брикетируют.

В воде растворяют сахарозу (или любой другой углевод, например, дешевые производные целлюлозы, отходы сахарного производства) и борную (или кремниевую) кислоту, после чего смесь нагревают на воздухе при перемешивании для обезвоживания. Полученная сухая масса представляет собой светло-серый порошок.

Сухую массу загружают в контейнер и нагревают в печи в токе инертного газа до температуры пиролиза сахарозы либо другого углевода (300°C) в течение 2-х часов. Затем температуру повышают до 700°C с целью удаления кристаллизационной воды. Полученная шихта представляет собой идеально перемешанную чрезвычайно дисперсную смесь двуокиси кремния (борного ангидрида) и углерода с размером частиц около 30-50 Å и поверхностью 800-1200 м²/г.

Полученную шихту брикетируют на связке на 5% раствора синтетического каучука в бензине в количестве 2% от массы шихты. Давление прессования 50 кгс/см². Диаметр прессформы 20 мм.

Брикеты шихты подвергают нагреву до температуры $1100-1200^{\circ}\text{C}$ и давлению в системе $10^{-2}-10^{-4}$ мм рт.ст. до прекращения газовой выделения.

Полученный на первой стадии восстановления полупродукт представляет собой ультрадисперсную смесь карбида кремния (бора) и избыточной двуокиси кремния (борного ангидрида).

Для получения высококачественного ультрадисперсного карбида кремния (карбида бора) не выгружая из печи, про-

водят дальнейший подъем температуры до 1400–1700°C и пары кремния и монооксида кремния отгоняются в вакууме.

Полученный таким образом продукт, представляет собой осебочистый порошок карбида кремния (карбида бора) с размером частиц около 500 Å. Размер частиц можно регулировать повышением температуры второй стадии восстановления. Общее содержание примесей в таком порошке не превышает $10^{-3}\%$.

Использование избытка кремниевой кислоты менее 2% от стехиометрического, как показал опыт приводит к появлению в продукте (готовом порошке карбида кремния) свободного углерода в количестве 0,1–0,3%, тогда как при избытке кремниевой кислоты более 2% от стехиометрического свободный углерод не обнаружен. Использование избытков кремнекислоты более 10% от стехиометрического нецелесообразно, так как приводит к уменьшению выхода готового продукта (карбида кремния) и удлинению второй стадии восстановления.

При получении ультрадисперсного порошка карбида бора минимальный избыток борной кислоты составляет 120% от стехиометрического, что связано со значительной летучестью борной кислоты в вакууме. При этом избытке в готовом продукте (порошке карбида бора) не содержится свободного углерода. Использование избытка борной кислоты более 130% от стехиометрического нецелесообразно, так как приводит к уменьшению выхода готового продукта (порошка карбида бора) и удлинению второй стадии восстановления.

Пример 1. Для получения 10 г ультрадисперсного порошка карбида кремния используют кремниевую кислоту $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (содержание SiO_2 – 80,2%) марки "r" и сахарозу $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ марки "ХЧ".

Навеску 25,7 г сахарозы растворяют в 50 мл дистиллированной воды и в раствор помещают навеску 20,6 г кремниевой кислоты.

Полученную смесь нагревают для упаривания и получения светло-серого легко сыпучего порошка.

Порошок помещают в фарфоровую лодочку и затем нагревают в контейнере в токе инертного газа (0,2 л/мин)

до 300°C в течение 2-х часов, после чего выдерживают при этой температуре 1 час.

Для удаления остатков кристаллизационной воды в кремниевой кислоте шихту нагревают до 700°C в течение 30 мин и еще 30 мин выдерживают при этой температуре.

Затем контейнер извлекают из печи и проводят охлаждение до комнатной температуры в токе инертного газа.

Полученную шихту, представляющую собой ультрадисперсную смесь двуокиси кремния и углерода, с избытком SiO_2 по отношению к стехиометрии 9,9% брикетируют на связке из 5% раствора синтетического каучука в бензине в количестве 2% от массы шихты. Давление прессования 5,0 ГПа. Диаметр прессформы 20 мм.

Полученные брикеты загружают в графитовый стакан и помещают в вакуумную печь, вакуумируют до 10^{-4} – 10^{-5} мм рт.ст. и нагревают до 1150°C за 3 часа. Выдержка при этой температуре составляет 1,5 часа.

Затем производят подъем температуры до 1700°C за 30 мин. Вакуум в системе снижается до 10^{-2} мм рт.ст. Выдержка для прохождения реакции и подъема вакуума составляет 2 часа.

После того, как вакуум в печи достигает 10^{-4} мм рт.ст. печь выключают.

Полученный порошок представляет собой карбид кремния в количестве 8,9 г с размером частиц около 1 мкм. Содержание примесей в продукте не более $1 \cdot 10^{-2}$ масс.%.

Выход карбида кремния составляет 89%.

Пример 2. Для получения 10 г порошка карбида кремния используют те же реагенты как и в примере 1.

Навеску сахарозы 25,7 г растворяют в 50 мл дистиллированной воды и в раствор помещают 19,6 г кремниевой кислоты.

Далее, как в примере 1 до получения шихты $\text{SiO}_2 + \text{C}$.

Шихта содержит 36,3% углерода и 63,7% SiO_2 , что соответствует избытку двуокиси кремния 3,3%.

Шихту брикетируют так же, как в примере 1.

Брикеты загружают в вакуумную печь, вакуумируют и за 3 часа нагревают до температуры 1100°C, при этом

вакуум в системе снижается с $5 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст., после чего выдерживают при этой температуре 2 часа. За это время вакуум увеличивается до $1-2 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст., что соответствует прекращению газовыделения на первой стадии восстановления.

Затем повышают температуру до 1400°C , в результате чего вакуум снижается до $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. При этой температуре смесь выдерживают 4 часа. Вакуум увеличивается до $8 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст., что свидетельствует о прекращении газовыделения и об окончании второй стадии восстановления.

Печь выключают и по остывании разгружают.

В результате эксперимента получено 9,7 г карбида кремния.

Размер частиц, измеренный непосредственно электронно-микроскопическим анализом составляет около 500 Å (0,05 мкм).

Содержание примесей в продукте не более $1 \cdot 10^{-2}$ масс. %.

Выход порошка карбида кремния составляет 97%.

Пример 3. Для получения 10 г порошка карбида кремния используют навеску сахарозы 25,7 г растворяют в 50 мл дистиллированной воды и в раствор помещают 19,1 г кремниевой кислоты.

Далее, как в примере 1, упаривают и пиролизуют смесь до получения шихты.

Шихта содержит 37% углерода и 63% SiO_2 , что соответствует ее избытку в 2,1% от стехиометрического.

Шихту брикетируют так же, как в примере 1, загружают в вакуумную печь. Вакуумируют и в течение 3-х часов нагревают до 1200°C . Вакуум в системе снижается с $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. до $8 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. Выдержка при этой температуре составляет 2 часа. За это время вакуум в системе увеличивается до $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.

Затем температуру поднимают до 1500°C за 30 мин. Вакуум печи при этом снижается до $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. Выдержка при 1500°C составляет 3 часа. За это время вакуум повышается до $9 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст., что свидетельствует об окончании газовыделения и прекращения второй стадии восстановления.

Печь отключают и после охлаждения разгружают.

В эксперименте получено 9,9 г порошка SiC.

5 - Размер частиц SiC, измеренный электронномикроскопическим анализом составляет около 1000 Å (0,1 мкм).

Содержание примесей в продукте не более $1 \cdot 10^{-2}$ масс. %.

10 Выход SiC составил 99%.

Пример 4. Для получения 10 г ультрадисперсного порошка карбида бора используют борную кислоту H_3BO_3 марки "чда" и сахарозу $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ марки "ХЧ".

Навеску сахарозы 43,4 г растворяют в 50 мл дистиллированной воды и затем растворяют 102,8 г борной кислоты, что составляет 130% избытка ее по отношению к стехиометрии.

Смесь нагревают на электроплитке при непрерывном перемешивании до обезвоживания.

Полученную сухую порошкообразную смесь борной кислоты и сахарозы помещают в герметичном контейнере в печь и нагревают в токе инертного газа (аргона) до температуры 300°C в течение 2-х часов, после чего выдерживают при этой температуре 1 час для пиролиза сахарозы и частичной дегидратации борной кислоты. После этого температуру в печи поднимают до 700°C в течение 30 минут и еще 30 минут выдерживают при этой температуре для полного удаления кристаллизационной воды.

После этого контейнер извлекают из печи, охлаждают до комнатной температуры, не прекращая подачи инертного газа.

Полученную шихту брикетируют на связке из 5% раствора синтетического каучука в бензине в количестве 2% связки от массы шихты.

Давление прессования 5 ГПа.

Диаметр прессформы 20 мм.

Полученные брикеты загружают в графитовый стакан и помещают в вакуумную печь. Вакуумируют и нагревают до 1150°C за 2 часа. Вакуум при этом изменяется с $5-6 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. до $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.

При 1150°C выдерживают 40 минут, при этом вакуум увеличивается до $4 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст., что свидетельствует о прекращении первого этапа восстановления.

Затем в течение 30 минут температуру в печи поднимают до 1700°C , вакуум снижается до $8 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. и через 20 минут опять поднимается до $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.

Печь выключают, охлаждают до комнатной температуры и разгружают.

В результате эксперимента получено 9,6 г ультрадисперсного порошка B_4C с размером частиц $2000\text{--}3000 \text{ \AA}$ (0,2–0,3 мкм).

Результаты химического анализа порошка: B_2O_3 – не обнаружен,

$\text{B}_{\text{общ}}$ – 78,8%, $\text{C}_{\text{общ}}$ – 21,3%.

Выход порошка карбида бора составил 96%.

Пример 5. Для получения 10 г ультрадисперсного порошка карбида бора в 50 мл дистиллированной воды растворяют 43,4 г сахарозы и 100,6 г борной кислоты (что соответствует 125% избытка H_3BO_3 от стехиометрического).

Далее как и в примере 4 получают шихту, брикетируют ее, загружают в графитовый стакан и помещают в вакуумную печь.

Нагрев печи проводят в течение 2-х часов до температуры 1100°C , выдерживают при этой температуре до прекращения газовой выделений 1 час 20 мин и поднимают за 30 мин температуру до 1400°C . Выдерживают при этой температуре до полного прекращения газовой выделений 2,5 часа.

После этого печь выключают, охлаждают и разгружают.

В результате эксперимента получено 9,8 г порошка карбида бора с размером частиц $200\text{--}300 \text{ \AA}$ (0,02–0,03 мкм).

Результаты химического анализа порошка: B_2O_3 – не обнаружен,

$\text{B}_{\text{общ}}$ – 78,1%, $\text{C}_{\text{общ}}$ – 22,1%.

Выход порошка карбида бора составил 98%.

Пример 6. Для получения 10 г порошка карбида бора в 50 мл дистиллированной воды растворяют 43,4 г сахарозы и 98,3 г борной кислоты (что соответствует 120% избытку H_3BO_3 от стехиометрического).

Далее, как и в примере 4 получают шихту, брикетируют ее, загружают в графитовый стакан и помещают в вакуумную печь.

Нагрев печи проводят в течение 2-х часов до температуры 1200°C , затем выдерживают при этой темпера-

туре до прекращения газовой выделений 30 мин.

Затем печь нагревают до 1500°C и выдерживают 1,5 часа. После прекращения газовой выделений вакуум в печи достигает $8 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст., что свидетельствует об окончании процесса получения порошка карбида бора. Печь охлаждают и разгружают.

В результате эксперимента было получено 9,9 г порошка карбида бора с размером частиц около 500 \AA (0,05 мкм).

Результаты химического анализа порошка: B_2O_3 – не обнаружен,

$\text{B}_{\text{общ}}$ – 78,0%, $\text{C}_{\text{общ}}$ – 21,9%.

Выход карбида бора составил 99%.

Таким образом, по предлагаемому способу резко упрощена технологическая схема получения порошков высокочистых ультрадисперсных карбидов. В предлагаемом способе требуется формально 5 операций, две из которых (двухстадийный нагрев) совмещены в вакуумной печи и не требуют разгрузки или какой-либо другой операции, тогда как в известном способе требуется 8 операций при гораздо большем уровне трудозатрат и времени обработки. При этом операции смешения, упаривания и пиролиза одинаковы для известного и предлагаемого способов. Операция брикетирования введена для повышения производительности и уменьшения уноса порошка в процессе вакуумной обработки шихты. Высокотемпературная обработка в предлагаемом способе хотя и проходит в две стадии, но имеет суммарную длительность операции всего на 20–30% больше, в то время, как суммарная длительность процесса меньше в два-три раза. Вместе с этим производительность процесса за счет брикетирования увеличена еще в 2–3 раза.

Последующие за операцией высокотемпературного отжига стадии обработки применяемые в известном способе оказываются ненужными.

Вместе с указанным преимуществом в предлагаемом способе ультрадисперсные порошки карбидов кремния (бора) имеют значительно более высокую чистоту. Так, для лучших образцов порошка SiC , полученных по известному способу сумма примесей составляет не менее $3 \cdot 10^{-1}\%$, тогда как в предлагаемом способе не более

$1 \cdot 10^{-4}$ %. Полученный продукт значительно более высокого качества.

В предлагаемом способе высокая чистота порошков карбида кремния

(бора) обеспечивается особенностями технологического процесса, при этом их дисперсность, составляющая доли микрона, недостижима известным способом.

Составитель Л. Сенчаков

Редактор В. Филипенко

Техред М. Надь

Корректор О. Билак

Заказ 1063/ДСП

Тираж 362

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4