

ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

В.П. Макаров – докт. физ.-мат. наук, профессор,

Н.К. Касамытов – канд. физ.-мат. наук, доцент

Рассмотрены перспективность и преимущества технологии переработки шламовых отходов кремния методом изготовления шликера и реакционного спекания керамокомпозиционных материалов.

Ключевые слова: метод реакционного спекания; керамокомпозиционные материалы; шламовые отходы кремния.

Интенсивный рост гелиоэнергетики и прогресс во всех сферах кремниевого производства требует вовлечения огромного количества поликристаллического и монокристаллического кремниевого сырья. В процессе кремниевого производства, например, при изготовлении кремниевых пластин образуется многотоннажный шламовый отход кремния.

Объёмы вторичного кремния в виде шламовых отходов постоянно пополняются и в на-

стоящее время достигают огромных размеров. Вовлечение шламовых отходов кремния в производственный процесс синтеза керамических и керамокомпозиционных изделий позволит получить существенную экономию денежных, трудовых, энергетических ресурсов, а также улучшить состояние экологии и природопользования. Наличие шламовых отходов кремния в Кыргызской Республике выдвигает на первый план проблему их эффективной утилизации и рециркуляции.

Мировая проблема экономичной утилизации металлоотходов решена в большей степени для цветного и черного металлургического производства, и далеко не полностью для машиностроения, строительства и практически не решена для шламовых отходов кремниевого производства.

В настоящее время ряд вопросов, связанных с организацией учёта, классификации отходов кремния, экономической оценки и вовлечения их в производственный оборот, остаются недостаточно изученными и проработанными. Основным методом утилизации вторичного кремния является переплав и то только крупнокускового скрапа и обрезков монокремния, а остальные виды кремниевых отходов в худшем случае выбрасываются в отвал, а в лучшем – складировываются на прилегающих территориях завода.

Возврат шламовых отходов кремния в производство монокристаллических кремниевых пластин посредством переплава нецелесообразно, поскольку такой путь утилизации имеет очень низкую рентабельность. Это обусловлено тем, что шламовые отходы кремния представляют собой порошковую смесь, в состав которой входят: кремний, абразив (кристаллы алмаза или монокарбид кремния), смазочно-охлаждающая жидкость, железо, двуокись кремния и другие примеси [1].

Применение методов порошковой металлургии (ПМ), в частности шликерного формования и последующего реакционного спекания шламовых отходов кремния с получением керамокомпозиционных материалов, является ресурсосберегающей технологией, которая способна обеспечить экономию первичного дорогостоящего монокристаллического кремния. Этот метод ПМ позволяет утилизировать различные по размерам, химическому и фазовому составу шламовые отходы кремния.

Перспективность утилизации шламовых отходов кремния методом реакционного спекания обусловлена возможностью синтеза керамокомпозиционных материалов (ККМ), в состав которых могут одновременно входить несколько соединений в различных фазовых сочетаниях. Этот метод позволяет из шламовых отходов кремния получать новые керамокомпозиционные материалы с двойными либо тройными соединениями типа нитрида кремния, карбонитрида кремния, дисперсноупрочняющими карбидными и оксинитридными фазами и др.

Утилизация шламовых отходов кремния методом реакционного спекания очень привле-

кательна по двум основным причинам: низкой стоимостью и большими запасами шламовых отходов кремния, не требующими извлечения абразива и других примесей при получении керамокомпозиционных материалов. Другими словами, порошковые технологии утилизации позволяют использовать стартовый сырьевой материал (порошки) с коэффициентом чистоты 97–100%, что немаловажно при утилизации шламовых отходов кремниевого производства.

К современным методам переработки кремниевого вторсырья можно отнести ряд технологий, а именно: химическую технологию, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), электроискровую обработку, металлургическую технологию, плазмохимическую технологию, методы порошковой металлургии и другие [1–15]. Это связано с разнообразием отходов промышленного кремниевого комплекса (химического, металлургического, полупроводникового и др.). В связи с этим не существует единого и универсального метода утилизации и переработки кремниевого вторсырья. Для каждого типа технологического отхода кремния требуется индивидуальный подход при выборе того или иного метода переработки и утилизации. Это зависит от природы самих отходов, поскольку они могут быть различны по агрегатному состоянию (твёрдые, жидкие и газообразные).

Несмотря на применение различных физико-химических методов (СВС, плазмохимии, химической технологии, плавки и др.) утилизации шламовых отходов кремния наиболее рациональным, экономичным, безотходным, т.е., ресурсосберегающим, экологически более совершенным методом являются технологии ПМ, в частности шликерного литья и последующего реакционного спекания [1–3].

Метод шликерного формования ККМ изделий и последующее их реакционное спекание в газовой среде азота позволяет получать изделия сложной формы и конфигурации, которые полностью исключают конечную и финишную обработку резанием и шлифованием.

Известно, что в арсенале ПМ существуют различные методы изготовления керамических и керамокомпозиционных материалов (ККМ) на основе нитрида кремния. Каждый из применяемых методов ПМ при изготовлении керамических изделий на основе нитрида кремния имеет свои преимущества и недостатки. Например, традиционную нитридокремниевую керамику получают различными методами ПМ, а имен-

но: классическим прессованием и спеканием, горячим изостатическим прессованием, горячей экструзией и др. Отметим, что все эти методы по получению керамики основаны на предварительном синтезировании порошков нитрида кремния, которые имеют очень высокую стоимость по сравнению с кремниевыми отходами.

С помощью метода реакционного спекания ультрадисперсных шламовых отходов кремния можно синтезировать наноструктурированные керамокомпозиционные материалы, которые превосходят по ряду физико-механических и эксплуатационных свойств традиционные нитридокремниевые материалы [2, 3, 14, 15].

Анализ литературных данных показывает, что технология шликерного формования шламовых отходов кремния с последующим реакционным высокотемпературным синтезом в среде азота имеет ряд преимуществ по сравнению с классическими методами прессования и спекания порошков Si_3N_4 . Эти преимущества обусловлены следующими причинами.

Во-первых, стоимость керамики на основе шламовых отходов кремния, изготовленных методом реакционного спекания в 2–3,5 раза меньше стоимости аналогичного керамического материала, получаемого путём традиционного классического спекания порошков нитрида кремния [1].

Во-вторых, технология получения реакционно-связанных ККМ не требует введения в шламовые отходы кремния специальных оксидных добавок (ZrO , MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , CoO_2 до 10–15% вес.), которые требуются при классической технологии получения нитридокремниевой керамики, изготавливаемой из дорогостоящих порошков Si_3N_4 [1, 6, 15]. Введение оксидных добавок в порошок нитрида кремния используется при получении классической нитридокремниевой керамики методом ПМ, в частности, горячего изостатического прессования и спекания. Однако этот путь приводит к снижению высокотемпературной прочности и термостойкости за счёт влияния оксидов на зернограничные процессы, приводящие к “размягчению” межзёрренных границ [11]. Последний фактор приводит к существенному ограничению применения классических нитридокремниевых материалов, у которых эксплуатационные температуры в настоящее время не превышают 1200–1300°C.

В-третьих, при изготовлении ККМ методом реакционного спекания кремния в среде азота используется дешёвый шламовый отход кремния, позволяющий получать наноструктуриро-

ванные керамокомпозиционные материалы [2, 3, 13, 14], которые можно эксплуатировать до температур 1700°C.

В-четвёртых, температура реакционного спекания при получении керамокомпозиционных изделий на основе шламовых отходов кремния на 300–500°C ниже, чем температура спекания при классическом способе получения традиционных керамик Si_3N_4 , что также приводит к меньшим расходам энергии.

В-пятых, данная технология позволяет получать изделия ККМ практически любой конфигурации, при этом не требующих дополнительных механических обработок (резки и шлифовки) по доводке изделий ККМ до конечных размеров и форм.

Отметим, что главным достоинством метода шликерного литья с последующим реакционным спеканием является изготовление конечных изделий (заданных размеров и форм) ККМ, не требующих окончательных механических обработок – резания и шлифования. Данный метод ПМ позволяет изготавливать композиционные, армированные, пористые материалы, которые традиционными способами (литья, прокатки и др.) получить практически невозможно.

В настоящее время в отдельных промышленно развитых странах имеются производства по выпуску порошков тугоплавких соединений типа нитрида кремния, на основе которых изготавливаются нитридокремниевые материалы различными методами ПМ. Однако технология получения порошков нитрида кремния очень энергоёмкая. Этот фактор приводит не только к высокой стоимости нитридокремниевых порошков, но и сказывается на стоимости готовых керамических изделий. Это в целом тормозит развитие масштабного промышленного производства керамических изделий на основе нитрида кремния. Несмотря на высокую стоимость традиционных нитридокремниевых материалов, полученных из специально приготовленных порошков нитрида кремния, они нашли широкое применение в огнеупорной промышленности, радиоэлектронике, ракетостроении и других областях современной техники, связанных с эксплуатацией изделий в условиях высоких температур (1200–1300°C) и агрессивных сред.

В настоящее время в различных отраслях промышленности интенсивно развивается современная техника, обусловленная повышением эксплуатационных температур до 1700°C и увеличением термомеханических воздействий при работе жаропрочных материалов в агрессивных

средах. Такая тенденция развития требует создания нового класса материалов – керамокомпозиционных, термостойких материалов конструкционного назначения. Одним из первых классических керамокомпозиционных материалов является карбонитрид кремния. Результаты испытаний, представленные многочисленными научно-производственными фирмами зарубежных стран, показали принципиальную возможность создания двигателей с неохлаждаемыми элементами и узлами из термостойкой керамики на основе карбонитрида кремния.

В настоящее время в ряде промышленных стран серийное производство классических керамических изделий на основе нитрида кремния сдерживается недостаточным развитием сырьевой базы (порошков Si_3N_4) и их дороговизной. В связи с этим становится актуальным использование шламовых отходов кремния с целью получения новых керамокомпозиционных материалов методом шликерного литья и реакционного спекания с заданными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Методами реакционного спекания можно изготавливать различные керамокомпозиционные изделия с широким спектром применения в качестве жаропрочных конструкционных деталей; инструментальных материалов в виде пластин резцов; электротехнических деталей (контакты, диэлектрики, полупроводниковые детали и др.); жаропрочных изделий (термостойкие тигли, футеровочный материал, и др.).

Литература

1. Моделирование и технология получения керамики на основе кремния / Под ред. В.М. Лелёвкина, О.Н. Каныгиной. – Бишкек: Изд-во КРСУ, 2008. – 222 с.
2. Касмамытов Н.К., Макаров В.П. Наноструктурированные керамокомпозиционные материалы на основе нитрида кремния // Сб. тр. Всеросс. научн. конф. “НАНО-2009”. 24–30 апреля. – Екатеринбург, 2009. – С. 246–247.
3. Касмамытов Н.К., Макаров В.П. Технология получения наноструктурных керамокомпозиционных материалов // Перспективы развития научно-инновационной деятельности: Сб. тр. междунар. конф. 4–5 ноября 2008. – 14 с.
4. Плазмохимические процессы в технологии нитридов: Сб. научн. тр. / АН СССР Институт новых химических проблем. – Черноголовка, 1995. – С. 53–59, 121–136.
5. Блинов М.Ю., Мукасян А.С., Сычев А.Е., Боровинская И.П. Композиционная СВС – керамика на основе нитрида кремния // Структура, свойства и технология металлических систем и керамик: Темат. сб. тр. – М., 1988. – 104 с.
6. Андриевский Р.А., Зеер С.А., Леонтьев М.А. Особенности прессования и спекания ультрадисперсных порошков нитрида кремния // Физико-химия ультрадисперсных систем. – М.: Наука, 1987. – 167 с.
7. Викулин В.В., Курская И.Н. Конструкционные керамические материалы на основе реакционного нитрида кремния // Огнеупоры. – 1990. – №9. – С. 13–18.
8. Давидчук Н.К., Гадзырева Н.К., Гнесин Г.Г. Некоторые особенности формирования керамики на основе композиционных порошков $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$ // Порошковая металлургия. – 2001. – №1, 2. – С. 65–70.
9. Викулин В.В. Производство изделий на основе Si_3N_4 и их применение в авиационно-космической промышленности // Перспективные материалы. – 2006. – №5. – С. 14–19.
10. Семченко Г.Д., Анголенко Л.А., Опрышко И.Н., Старолат Е.Е. Синтез новообразований при термообработке в азотной среде и при ГП шихт из SiC и Si_3N_4 с использованием золь-гель композиций / Керамика и композиционные материалы: Сб. научн. тр. междунар. конф. – Сыктывкар, 2004. – С. 96–99.
11. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. – М.: Металлургия, 1991. – 293 с.
12. Kral C., Fatrdla K., Lengauer W., Rafaja D. Structure and elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides. – [Http://krystal.karlov.mff.cuni.cz/ecm/abstract /c/1/603.htm](http://krystal.karlov.mff.cuni.cz/ecm/abstract/c/1/603.htm). – 25.02.2000. – Р. 1–3.
13. Викулин В.В., Курская И.Н. Конструкционные керамические материалы на основе реакционного нитрида кремния. // Огнеупоры. – 1990. – №9. – С. 13–18.
14. Забелин С.Ф., Зеленский В.А., Забелин К.С. К вопросу об особо активированном состоянии объемных нанокристаллических материалов: Матер. междунар. конф. ПРОСТ–2006. – М.: МИСиС, 2006. – С. 134.
15. Андриевский Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства // Успехи химии. – 1995. – №4. – С. 311–329.