



(19) **KG** (11) **1766** (13) **C1**
(51) **B22F 3/23** (2015.01)
B22F 8/00 (2015.01)

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ И
ИННОВАЦИЙ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя (владельца)

(21) 20140066.1

(22) 18.06.2014

(46) 28.08.2015, Бюл. № 8

(76) Макаров В. П.; Касмамытов Н. К.; Ласанху К. А. (KG)

(56) Патент RU № 2350430, кл. B22F 3/23, B22F 8/00, 2009

(54) Способ получения керамического композиционного материала из отходов кремниевого производства

(57) Изобретение относится к области порошковых композиционных материалов, в частности, к способам получения керамического материала из отходов производства полупроводникового кремния.

Задача изобретения - получение высококачественного керамического композиционного материала с высокой термостойкостью, твердостью и химической стойкостью к агрессивным средам.

Поставленная задача решается в способе получения керамического композиционного материала из отходов кремниевого производства в среде газообразного метана и повышенной температуры, где в качестве отходов используют исходную шихту в виде полидисперсных порошков кремния, карбида кремния и графита с размером частиц не более 0,7 мкм, затем исходную шихту спекают в среде метана при температуре 1500 °С с добавлением легкоплавкой органической связки.

Полученный керамический композиционный материал обладает высокой термостойкостью, жаропрочностью и химической стабильностью в агрессивных средах.

1 н. п. ф., 1 пр., 2 табл.

Изобретение относится к области порошковых композиционных материалов, в частности, к способам получения керамического материала из отходов производства полупроводникового кремния.

Известно, что в процессе струнной резки цилиндрических слитков монокремния для получения кремниевых кристаллических полупроводниковых монокремниевых пластин для гелиоэнергетики образуются отходы в виде абразива монокарбида кремния, также при изготовлении и вытачивании вспомогательных деталей и механизмов из брусков графита, применяемых в производстве монокристаллического полупроводникового кремния, образуется порошок-отход графита. Кремнийсодержащие отходы являются ценным исходным материалом для получения керамических композиционных материалов, которые пригодны для эксплуатации в условиях высоких температур и агрессивных сред.

Известен способ утилизации порошков кремнийсодержащих отходов черной и цветной металлургии (патент RU № 2350430, кл. B22F 3/23, B22F 8/00, 2009), где в качестве исходной шихты используют порошки отходов с размером частиц менее 5,0 мм, содержащих 30 % сплавов кремния, в котором содержится не менее 10 % кремния, затем шихту сушат с получением порошков влажностью менее 0,2 %, высушенную шихту, имеющую пористость от 30 до 80 %, помещают в атмосферу инертного газа (например, азота) при давлении в пределах 0,3-20,0 МПа, спекание осуществляют кратковременным местным нагревом исходной шихты до начала экзотермической реакции азотирования и окисления, в результате спекания происходит реакция в

режиме послойного и объемного горения при температурах 1500-2300 °С с образованием спеченного композиционного материала, при этом в исходную шихту вводят смесь активирующих добавок в виде измельченного порошка, содержащего не менее 60 % нитрида, оксинитрида и карбида кремния и получают высококачественные азотсодержащие продукты для металлургии, в частности, лигатуры.

К недостаткам известного способа можно отнести его сложность из-за введения в исходную шихту различных активирующих добавок для активации процесса реакционного синтеза материала, что приводит к большому разбросу плотности и неравномерному химическому составу.

Задача изобретения - получение высококачественного керамического композиционного материала с высокой термостойкостью, твердостью и химической стойкостью к агрессивным средам.

Поставленная задача решается в способе получения керамического композиционного материала из отходов кремниевого производства в среде газообразного метана и повышенной температуры, где в качестве отходов используют исходную шихту в виде полидисперсных порошков кремния, карбида кремния и графита с размером частиц не более 0,7 мкм, затем исходную шихту спекают в среде метана при температуре 1500 °С с добавлением легкоплавкой органической связки.

Сущностью изобретения является получение композиционного материала из отходов полидисперсных частиц размерами не более 0,7 мкм смеси порошков-отходов SiC с примесями Si и порошка-отхода графита. В качестве отходов используют отработанный абразив монокристаллического кремния, в котором присутствует монокремний в количестве 10-12 % по массе. Этот отход смесь-порошка SiC и Si образуется в процессе струнной резки монокремния, при котором получают кремниевые полупроводниковые пластины для гелиоэнергетики. Графит как отход-порошок образуется при изготовлении и вытачивании вспомогательных деталей и механизмов из брусков графита, применяемых в производстве монокристаллического полупроводникового кремния. Этот графитовый порошок-отход после помола в различных процентных соотношениях добавляют в смесь полидисперсного порошка-отхода SiC и Si с фракционным составом частиц, не превышающим 0,7 мкм. Данный способ позволяет получать любой требуемый состав шихты и получать различные спеченные керамические материалы с различным соотношением фазовых составляющих композиций смеси карбида кремния с кремнием и графитом. Графитовый порошок-отход добавляют в исходную шихту в качестве связующей матрицы, в котором равномерно распределяются наполнитель - тугоплавкие частицы SiC и Si. Полученную шихту смешивают с легкоплавким органическим связующим (каменноугольным пеком и спиртом) до получения шликерной массы. Из полученной шликерной массы формуют различные образцы под давлением 980 Па. Образцы высушивают при температуре 800 °С.

После охлаждения из формованных шликерных образцов осуществляют отгонку легкоплавкого связующего компонента, а затем готовую заготовку насыщают углеродом по разработанному технологическому регламенту при 1500 °С.

Результаты физико-механических и физико-химических свойств разработанной композиционной керамики представлены в таблице 1 и 2.

Испытание химической стойкости композиционной керамики проводилось в концентрированных кислотах и щелочах при нормальных условиях 25 °С. Высокую коррозионную стойкость композиционная керамика проявляет в концентрированных кислотах - фосфорной ($7,5 \cdot 10^{-5}$ г), азотной ($10 \cdot 10^{-5}$ г) и серной ($11,5 \cdot 10^{-5}$ г) (см. табл. 2).

Полученный керамический композиционный материал обладает высокой термостойкостью и жаропрочностью, теплопроводностью, высокой твердостью и химической стабильностью.

Предлагаемый способ принципиально отличается от известных тем, что из указанных отходов, путем их высокотемпературной обработки в среде метана, получают спеченные композиционные кремнийсодержащие материалы, которые могут найти применение в химической, машиностроительной, микроэлектронной и других отраслях промышленности и техники.

Пример осуществления способа.

Графитовый порошок-отход добавляют в качестве связующей матрицы в исходную шихту - наполнитель, содержащий тугоплавкие частицы кремния и карбида кремния (SiC и Si), затем полученную шихту смешивают с легкоплавким органическим связующим (каменноугольным пеком и спиртом) до получения шликерной массы. Из полученной шликерной массы формуют

различные образцы под давлением 980 Па. Образцы высушивают при температуре 800 °С.

После охлаждения из твердых образцов производят отгонку легкоплавкого связующего, а затем готовую заготовку насыщают углеродом по разработанному технологическому регламенту «Насыщение углеродом изделий» при 1500 °С в газообразном метане.

Полученный керамический композиционный материал обладает высокой термостойкостью, жаропрочностью и химической стабильностью в агрессивных средах.

Преимущества способа заключаются в следующем:

1. Используются отходы полупроводникового кремниевого производства;
2. Не требуется введения каких-либо оксидных порошков для повышения реакционной способности шихты;
3. Не требуется введения активирующих добавок в виде дорогих порошков карбида, нитрида и оксинитрида кремния;
4. Полученный материал состоит на 97 % из (SiC и Si), и С с равномерным химическим составом по всему объему композиционного материала.

Таблица 1

Физико-механические свойства композиционной керамики

№ образца	Количественное соотношение исходных продуктов, % (SiC и Si) и С	Микротвердость, МПа	Плотность, кг/м ³	Пористость, р %	Усадка, %
1	30+70	180	1600	15	3
2	50+50	220	1900	13,2	3
3	70+30	320	2000	13	2

Таблица 2

Физико-химические свойства композиционной керамики

Использованные реагенты	Т°, С	m _н , г.	m _к , г.	t, час	М г/час
HCl	25	1,5702	1,4352	792	17,1 · 10 ⁻⁵
HNO ₃	25	1,6933	1,7725	792	10 · 10 ⁻⁵
H ₂ SO ₄	25	2,5202	2,6112	792	11,5 · 10 ⁻⁵
H ₃ PO ₄	25	1,5502	1,6101	792	7,5 · 10 ⁻⁵
KOH	25	1,6378	1,4418	792	24,8 · 10 ⁻⁵
NaOH	25	1,6691	1,5099	792	20,1 · 10 ⁻⁵

Примечание: m_н - начальная масса образца,

m_к - конечная масса,

М - потеря массы образца в агрессивной среде за час.

Формула изобретения

Способ получения керамического композиционного материала из отходов кремниевого производства в среде газообразного метана и повышенной температуры, отличающийся тем, что в качестве отходов используют исходную шихту в виде полидисперсных порошков кремния, карбида кремния и графита с размером частиц не более 0,7 мкм, затем исходную шихту спекают в среде метана при температуре 1500 °С с добавлением легкоплавкой органической связки.

Выпущено отделом подготовки материалов

720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03