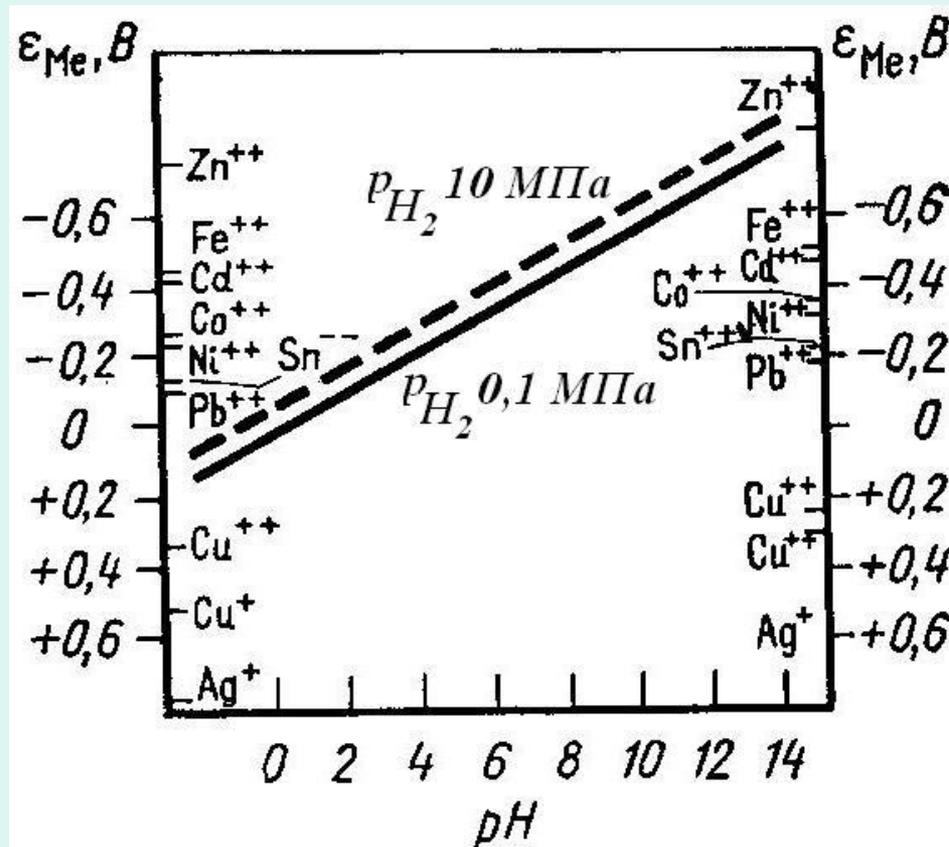


# Получение порошков автоклавному осаждением

- Процесс разработан Н.Н. Бекетовым в 1860 г.
- Используется для производства порошков Ni, Cu, Co.
- Металл, вытесняемый в растворе из его соединения водородом под давлением, осаждается в виде твердых частиц на дно камеры реактора.

# Получение порошков автоклавным осаждением

- $Me^{2+} + H_2 \rightarrow Me + 2H^+$
- $\varepsilon = \varepsilon_0 - 0,058pH - 0,058 \lg p_{H_2}$



# Исходное сырье

Рудные концентраты, например, никель-кобальтовый, медно-цинковый, медно-свинцово-цинковый, медно-цинковый скрап или отходы металлообработки подвергают обработке серной кислотой или аммиачно-карбонатному выщелачиванию, при повышенном давлении в автоклавах.

Полученный раствор сульфата или комплексной аммиачной соли металла очищают от примесей и подают в автоклав на восстановление водородом

# Получение порошков меди

- Исходное сырьё

раствор сульфата меди или медно-аммиачной комплексной соли

Давление газа в автоклаве 2,4–3,5 МПа (в том числе  $p_{\text{H}_2}$  до 1,5–2,5 МПа) и 140–170 °С

Извлечение меди в осадок составляет 99 %.

Размер частиц регулируют в пределах от 2–3 до 15–20 мкм, вводя в раствор в автоклаве мелкий порошок меди.

Себестоимость порошка примерно вдвое меньше себестоимости электролитических порошков меди.

# Получение порошков тугоплавких соединений

Металлоподобные тугоплавкие соединения различных металлов и неметаллов называются:

Соединения с водородом → (*гидриды*),

Соединения с углеродом → (*карбиды*),

Соединения с азотом → (*нитриды*),

Соединения с бором → (*бориды*)

Соединения с кремнием → (*силициды*)

# Методы получения порошков карбидов

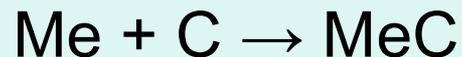
- прямой синтез из элементов;
- восстановление оксидов металлов углеродом с одновременной карбидизацией;
- плазмохимический метод;
- осаждение из газовой фазы

# Технологическая схема производства карбидов прямым синтезом из элементов или восстановлением-карбидизацией



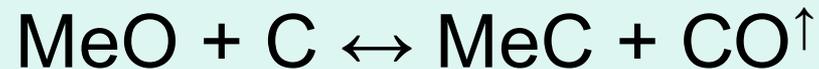
# Прямой синтез из элементов

можно получить продукт высокой степени чистоты  
из порошков компонентов



- Взятые в необходимых соотношениях исходные компоненты подвергают смешиванию в смесителях. Длительность смешивания лежит в пределах 2–6 ч.
- брикетируют шихту при давлении 50–150 МПа
- брикеты подвергают нагреву в печах сопротивления в среде защитного газа или в вакууме при 1200 – 1600 °С.

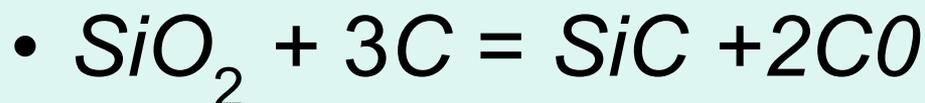
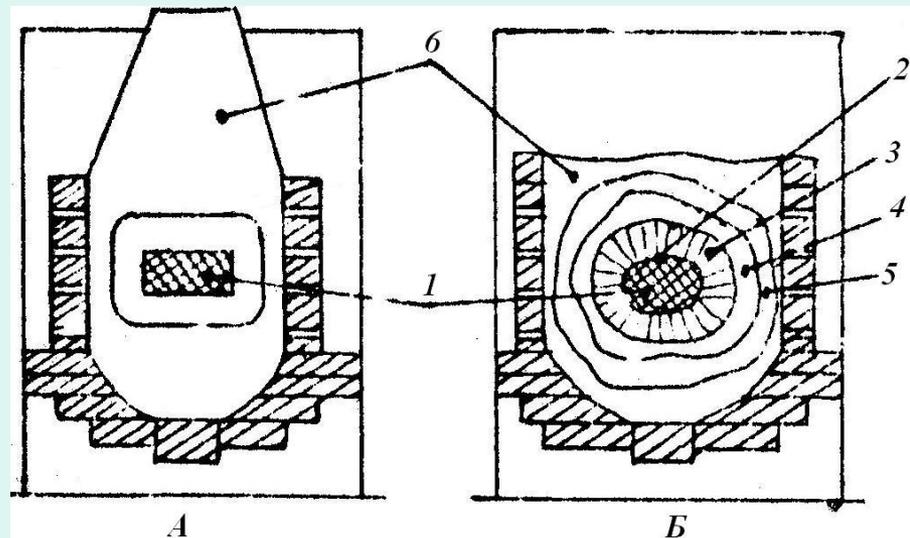
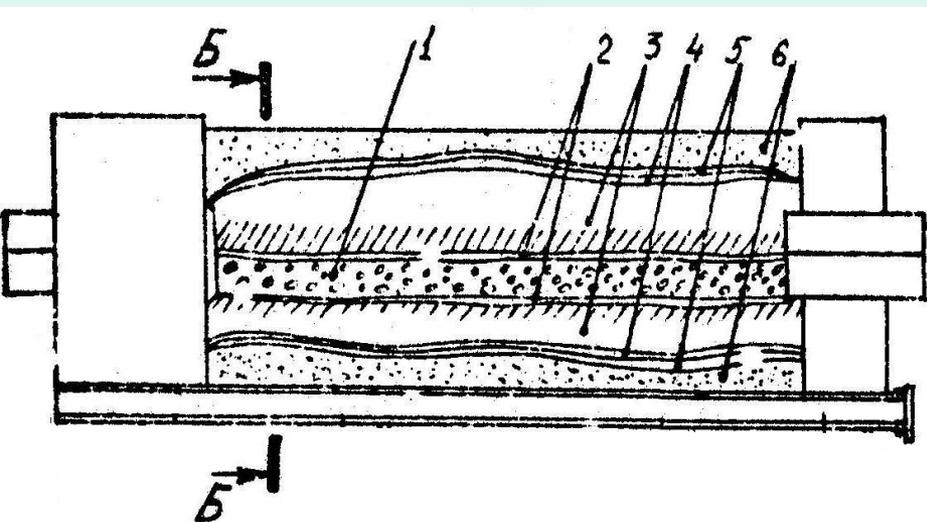
# Восстановление оксидов металлов углеродом с одновременной карбидизацией



По сравнению с прямым синтезом более экономичен

Широко используется для получения карбидов тугоплавких металлов IVa и Va подгрупп, а также карбидов хрома и бора.

# карботермическое восстановление оксидов



- 1 -сердечник печи 2-слой графита; 3- крупокристаллический карбид кремния; 4- мелкокристаллический карбид кремния; 5 - частично прореагировавшая шихта 6- непрореагировавшая шихта

# Методы получения порошков нитридов

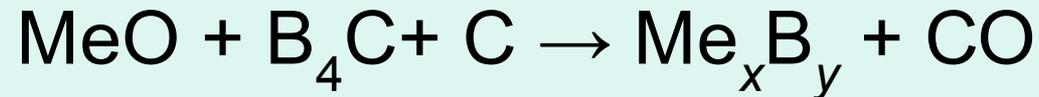
- азотирование металлов или их гидридов азотом или аммиаком;
- метод плазмохимического синтеза;
- восстановление оксидов металлов твердым восстановителем (углеродом) в среде азота (аммиака);
- осаждение нитридов из газовой фазы

# Азотирование металлов (гидридов металлов)

- Процесс осуществляется под воздействием азота, аммиака на порошки металлов или их гидридов в муфельных проходных печах при температуре 800–1 200 °С и непрерывной подаче газа в течение 1–2 ч.

# Методы получения порошков боридов

Восстановление оксидов металлов углеродом карбида бора (борокарбидный метод)



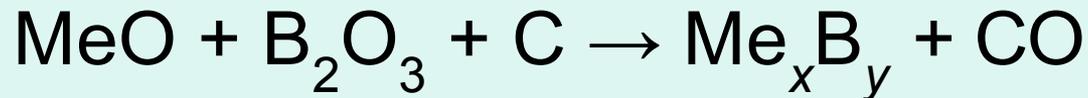
Основной промышленный метод.

Прокаленные компоненты смешивают в шаровой мельнице в течение 6–8 ч при отношении массы шихты к массе шаров 1 : 3. Шихту протирают через сито и брикетируют при давлении 50–100 МПа. Процесс получения боридов осуществляют в вакуумных печах или в печах сопротивления с графитовой трубой в среде водорода или конвертированного газа при температуре 1500–1800 °С.

# Методы получения порошков боридов

Совместное восстановление смесей оксидов металлов и борного ангидрида углеродом (углеродный метод)

Один из основных при производстве боридов в промышленных масштабах.



В качестве исходного сырья могут быть использованы более дешевые материалы (оксиды, борный ангидрид)

# Методы получения порошков силицидов

## Восстановление из оксидов с одновременным силицированием

Разработано несколько вариантов:

- 1) восстановление оксидов металлов кремнием;
- 2) совместное восстановление оксидов металлов и кремния углеродом;
- 3) восстановление оксидов металлов карбидом кремния;
- 4) совместное восстановление оксида кремния, силикатов с оксидами металлов углеродом.

Используют первые 2.

## Восстановление из оксидов с одновременным силицированием

- $\text{MeO} + 3\text{Si} \rightarrow \text{MeSi}_2 + \text{SiO}$
- $\text{MeO} + 2\text{SiO}_2 + 5\text{C} \rightarrow \text{MeSi}_2 + 5\text{CO}$
- Первый метод позволяет получать более чистые порошки особенно по С. Процесс ведут в вакууме при 1300–1800 °С.
- **$\text{MoSi}_2$  получают по реакции**  
$$\text{MoO}_3 + 2\text{SiO}_2 + 7\text{C} = \text{MoSi}_2 + 7\text{CO}$$

# Синтез гидридов

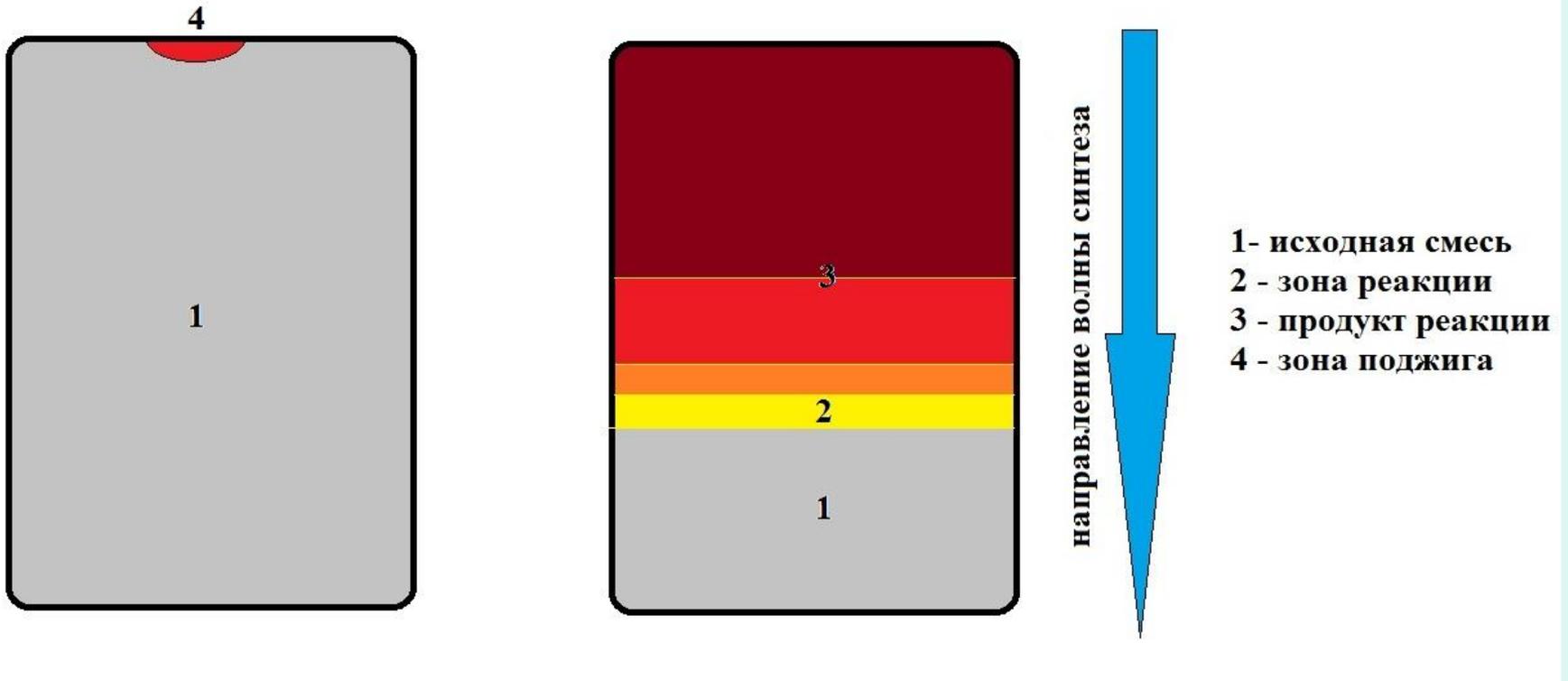
- *Гидрид титана*  $TiH_2$  готовят обычно гидрированием при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  титановой губки, полученной магниетермическим восстановлением  $TiCl_4$ . После наводороживания губку (гидрид титана) измельчают.
- *Гидрид гафния* состава  $HfH_2$  получают гидрированием металлического гафния при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .
- *Гидрид ниобия*  $NbH$  получают при  $500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ , а гидрид тантала  $Ta_2H$  – при  $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ .

# Химические основы СВС-процесса



- Где  $x = \text{Ti}; \text{Zr}; \text{Hf}; \text{V}; \text{Nb}; \text{Ta}; \text{W}; \text{Cr}; \text{Mo}$  и др.;
- $y = \text{H}_2; \text{N}_2; \text{C}; \text{B}; \text{Si}; \text{O}_2; \text{S}; \text{Se}$  и др.;
- $z$  - гидриды, карбиды, бориды, нитриды, силициды, оксиды и др.;
- $Q$  - тепловой эффект реакции.

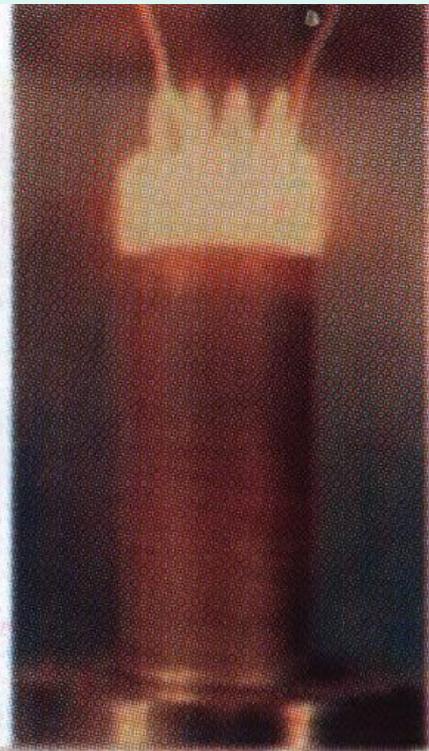
# Схема процесса СВС



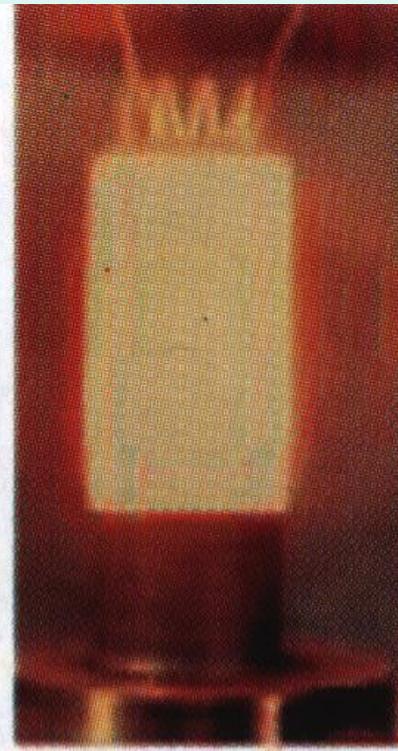
# Кадры горения порошков Ti + C



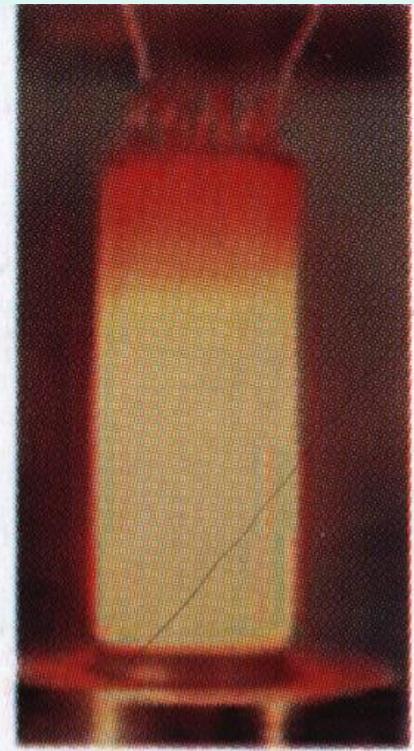
t=0s



t=0.1s



t=2.7s



t=4.0s

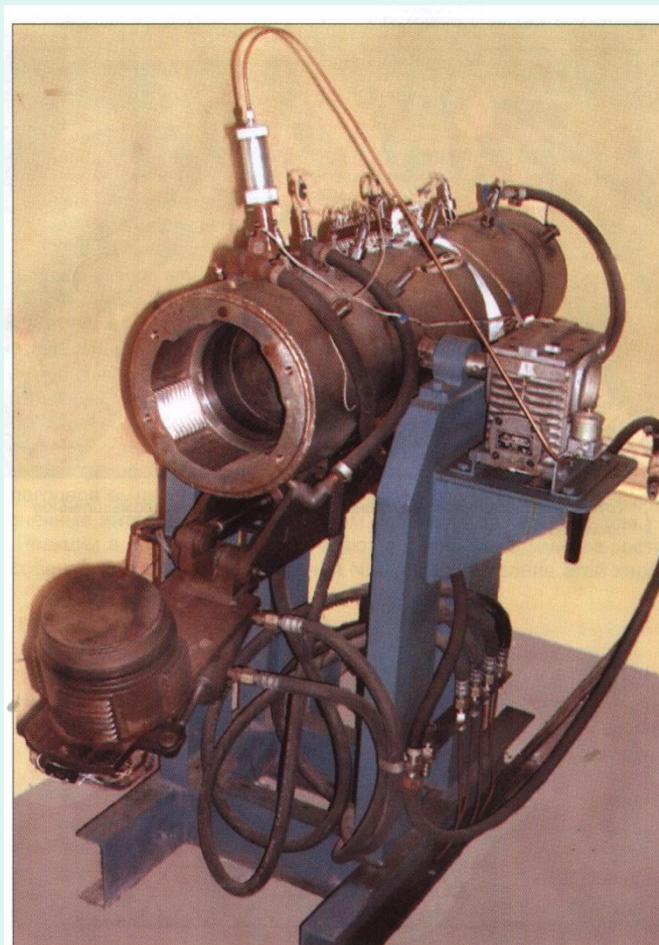
# типы СВС - процессов

- 1) горение смесей порошков  $X$  и  $Y$  в вакууме или инертной газовой среде (например, получение карбидов, боридов, силицидов);
- 2) горение порошков  $X$  в газообразном окислителе  $Y$  (например, получение нитридов при горении металлов в газообразном азоте);
- 3) горение порошков  $X$  в жидком окислителе  $Y$  (например, получение нитридов при горении металлов в жидком азоте).

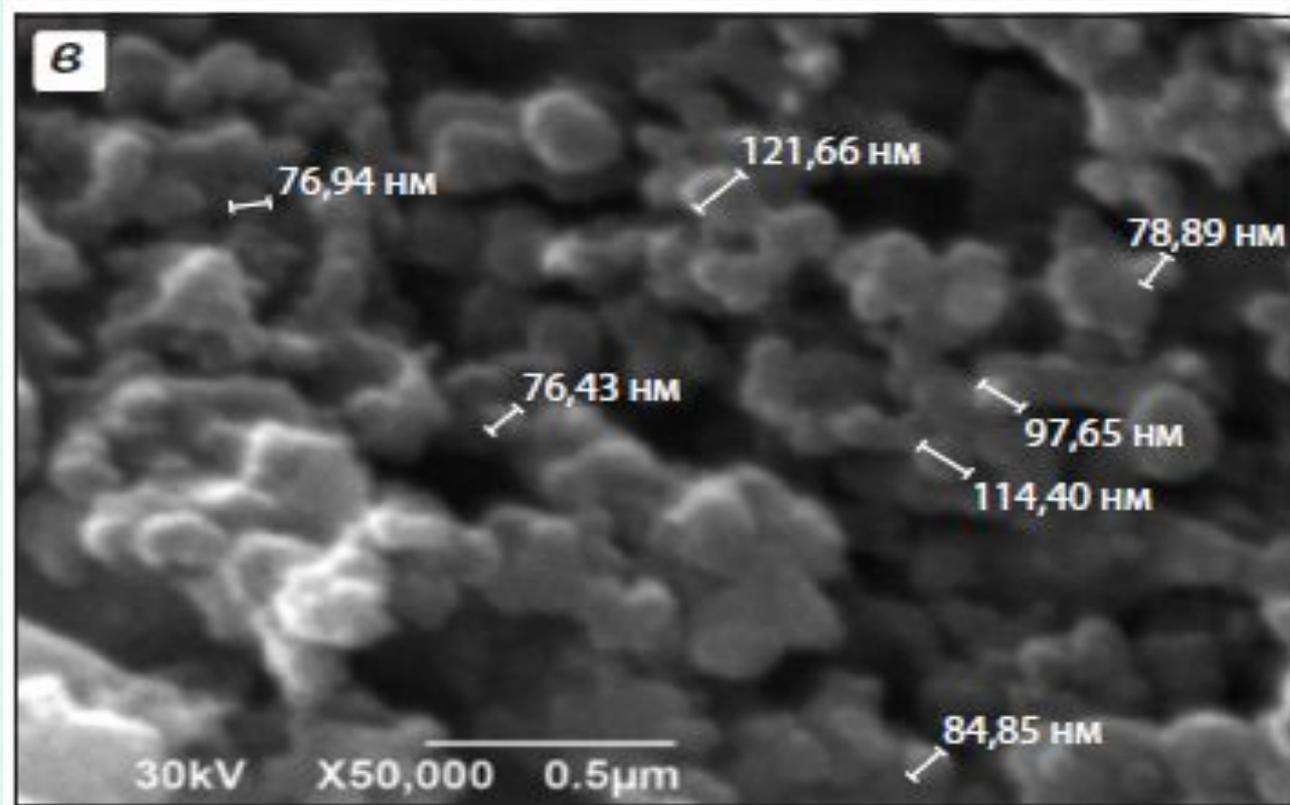
# Типичные значения физических показателей СВС

- 1. Максимальная температура в волне синтеза 800 – 4000 °С,
- 2. Скорость распространения волны синтеза 5-150 мм/с,
- 3. Толщина зоны синтеза в волне 0,1- 5 мм,
- 4. Скорость нагрева вещества в волне  $10^3 – 10^6$  °С/с.
- 5. Количество выделенного тепла до 420 Дж/г
- 7. Продолжительность инициирования 0,05 - 5 с.

# Промышленный СВЧ-реактор



# Нанопорошок SiC, полученный методом СВС



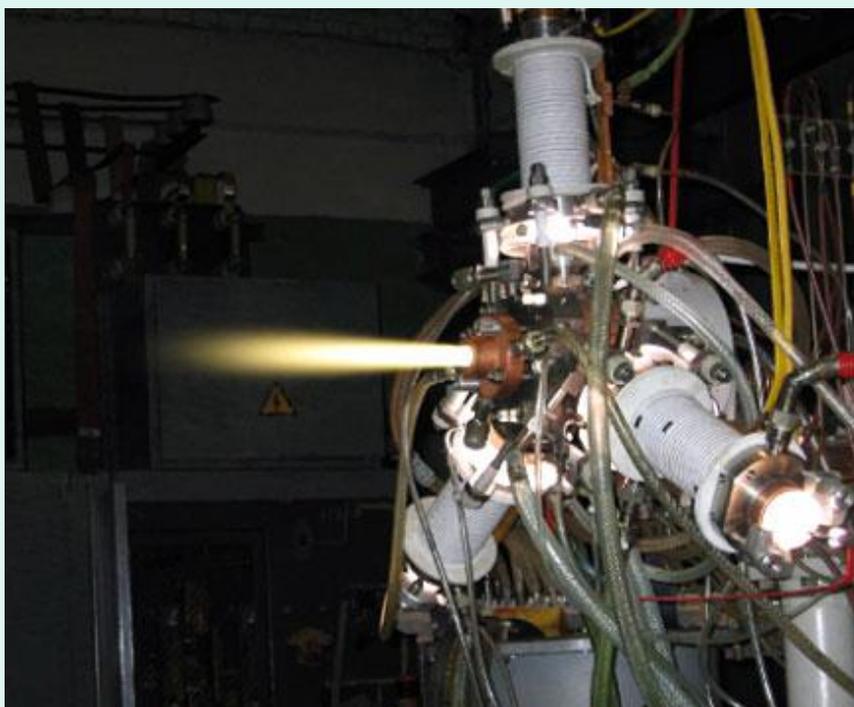
# Плазмохимический синтез (ПХС)

- **Плазма** — частично или полностью ионизированный газ, образованный из нейтральных атомов (или молекул) и заряженных частиц (ионов и электронов).

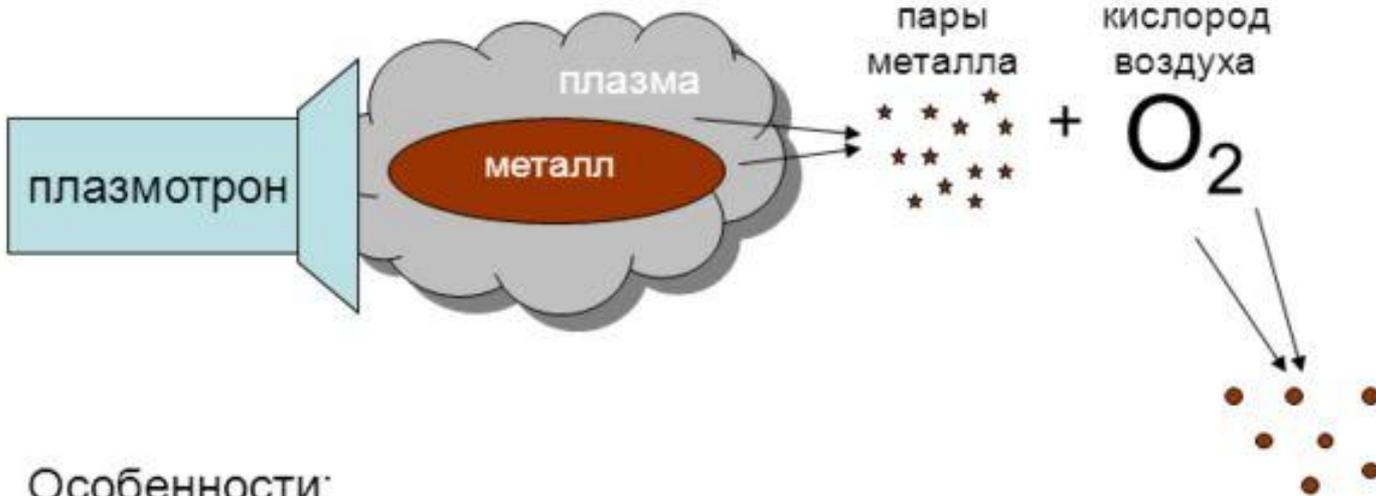
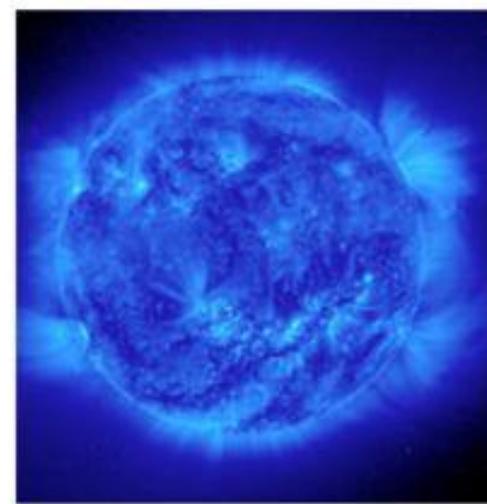
- **Плазмохимические процессы**

- **квази-равновесные и неравновесные**
- кинетические закономерности квазиравновесных процессов определяются только высокой температурой взаимодействующих частиц, тогда как специфика неравновесных процессов обусловлена большим вкладом химических реакций, инициируемых «горячими» электронами.
  - **квази-равновесные**
    - - процессы получения газообразных продуктов;
    - - процессы получения твердых продуктов;
    - - процессы, протекающие на поверхности жидкой или твердой фазы

# плазмотроны



# Плазмохимический синтез

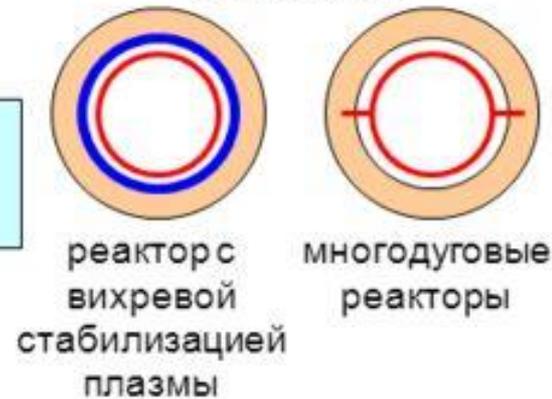


Особенности:

- высокая скорость образования зародышей
  - малая скорость роста
- за счет:
- сверхбыстрый нагрев
  - сверхбыстрое охлаждение



содержание примесей:



+

- высокая скорость образования и конденсации
- высокая производительность
- универсальность
- низкая материалоемкость

-

- широкое распределение частиц по размерам

# Основные химические реакции ПХС

- $\text{П} + \Gamma_1 \rightarrow \text{T} + \Gamma_2$
- $\text{П} + \Gamma_1 + \Gamma_2 \rightarrow \text{T} + \Gamma_3$
- Получение оксидов:
  - $\text{O}_{2(\text{пл})} + \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$
  - $\text{Ar}_{(\text{пл})} + \text{O}_2 + \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{Ar}$
- Получение нитридов:
  - $\text{NH}_{3(\text{пл})} + \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiN} + \text{HCl}$
  - $\text{N}_{2(\text{пл})} + 4\text{H}_{2(\text{пл})} + 2\text{TiCl}_4 \rightarrow 2\text{TiN} + 8\text{HCl}$
  - $\text{N}_{2(\text{пл})} + 4\text{H}_2 + 2\text{TiCl}_4 \rightarrow 2\text{TiN} + 8\text{HCl}$
  - $\text{NH}_3 + \text{H}_{2(\text{пл})} + \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiN} + \text{HCl}$
- Получение боридов:
  - $\text{N}_{2(\text{пл})} + \text{H}_2 + \text{TiCl}_4 + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{TiN} + \text{TiB}_2 + \text{HCl}$
  - $\text{N}_{2(\text{пл})} + \text{H}_2 + \text{TiCl}_4 + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{TiN} + \text{TiB} + \text{HCl}$
- Получение карбидов:
  - $\text{H}_{2(\text{пл})} + \text{CH}_3\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiC} + \text{HCl}$

# Основные химические реакции ПХС



- Получение оксидов:



- Получение нитридов:



# Основные химические реакции ПХС

- $\Pi + T_1 + \Gamma_1 \rightarrow \Pi + T_2 + \Gamma_2$
- $\Pi + T_1 + T_2 \rightarrow \Pi + T_3$
- Получение карбидов:
  - $N_{2(\text{пл})} + SiO_2 + C_n H_m \rightarrow N_2 + SiC + C_x H_y$
  - $Ar_{(\text{пл})} + C + Ti \rightarrow TiC + Ar$

# Получение карбонитридов

- $N_{2(\text{пл})} + Me + C_n H_m \rightarrow N_2 + MeC_x N_y + H_2$
- $N_{2(\text{пл})} + MeO + C_n H_m \rightarrow N_2 + MeC_x N_y + \text{газ}$
- $N_{2(\text{пл})} + MeCl_k + C_n H_m \rightarrow N_2 + MeC_x N_y + HCl$

# Плазмохимический синтез карбидов

