

МЕТАЛЛУРГИЯ

УДК 661.665:[658.567.1:669]

Г.В. Галевский, Е.В. Протопопов, М.В. Темлянцев

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В ТЕХНОЛОГИИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Мировое потребление карбида кремния составляет 600 – 700 тыс. т в год и оценивается в 670 млн. долл. США. Крупнейшими сферами использования карбида кремния являются металлургия (около 45 % мирового спроса), производство абразивов (до 30 %) и огнеупоров (до 25 %). Маломасштабными по фактическому объему (менее 1 %), но интенсивно развивающимися и имеющими высокую стоимостную оценку, являются рынки сбыта карбидокремниевых порошковых материалов: порошка с размером частиц менее 1 мкм (т.н. "микронизированный карбид") для керамики и нанопорошка с размером частиц менее 100 нм (т.н. "нанокарбид") для высококачественной конструкционной керамики и гальваники. Введение в обращение карбида кремния в виде нанокарбида открывает новые направления его применения [1].

Мировые производственные мощности по выпуску карбида кремния всех видов оцениваются в 1,1 млн. т в год. Географическая структура их распределения характеризуется следующими данными (тыс. т в год): Китай – 400-500, Норвегия – 85, Россия – 70, Япония – 59, США – 42, Венесуэла – 41, Канада – 40, Украина – 32,5, Бразилия – 30, Испания – 20, Польша – 20, Мексика – 20.

Лидером на мировом рынке производства карбида кремния является французская компания-гигант "Saint-Gobain". На втором месте находятся объединившиеся компании "Exolon-ESK" (США) и "Electroschmelzwerk Kempten GmbH" ("ESK") (ФРГ). В России основным производителем карбида кремния является ОАО "Волжский абразивный завод" (г. Волжский Волгоградской области), который выпускает кусок карбида кремния чёрного, зелёного и электротехнического, шлифзерно, шлифпорошки и микропорошки, абразивный инструмент на керамической и бакелитовой связках. Вклад России в мировое производство карбида кремния составляет около 70 тыс. т в год.

Цены на зерно и порошки карбида кремния в последние несколько лет остаются стабильными и составляют (долл. США за т):

Чёрный, чистотой около 99 %	
Сорт 1	1400 – 1500
Сорт 2	1150 – 1300
Зелёный, чистотой св. 99,5 %	1650 – 1850
Огнеупорный	

Сорт 1, чистотой около 98 %	1300 – 1400
Сорт 2, чистотой около 95 %	1050 – 1250
Микронизированный чистотой около 98 %	13000 – 15000
Нанокарбид чистотой около 98 %	200000 – 250000

В ближайшее время прогнозируется рост цен на нанокарбид кремния.

Новым направлением в технологии карбида кремния, позволяющим достичь нужных характеристик продукта и отвечающим требованиям ресурсосбережения, является использование в качестве сырья тонкодисперсных кремнезёмсодержащих материалов техногенного и природного происхождения, не представляющих ценности и имеющих большие объемы накоплений. Так, например, объектом внимания исследователей и практиков-технологов в течение уже 25 лет является микрокремнезём различного происхождения (техногенный, природный, искусственно синтезированный) [2]. Общим свойством микрокремнезёма является его чрезвычайно высокая дисперсность, составляющая 4-10 нм у искусственно синтезированных кремнезём-углеродных композиций, 100-200 нм у микрокремнезёма техногенного происхождения, образующегося при электроплавке кремния и высококремнистых ферросплавов, 1000-5000 нм у кремнезёмсоставляющей природных шунгитовых пород. Применение микрокремнезёма способствует освоению нанотехнологий в производстве карбида кремния и созданию наноматериалов на его основе.

К настоящему времени сформировались три направления использования микрокремнезёма в технологических процессах [3]: синтез кремний-органических соединений; вторичное использование в производственных циклах (при выплавке кремния и ферросилиция); синтез высокодисперсного карбида кремния (рис. 1).

Процессы образования микрокремнезёма в настоящее время мало изучены. Согласно принятым представлениям, источником микрокремнезёма является часть монооксида кремния, не прореагировавшего с углеродом или не сконденсировавшегося на более холодной шихте, которая выносится газами в низкотемпературные области. Более глубокое исследование механизма

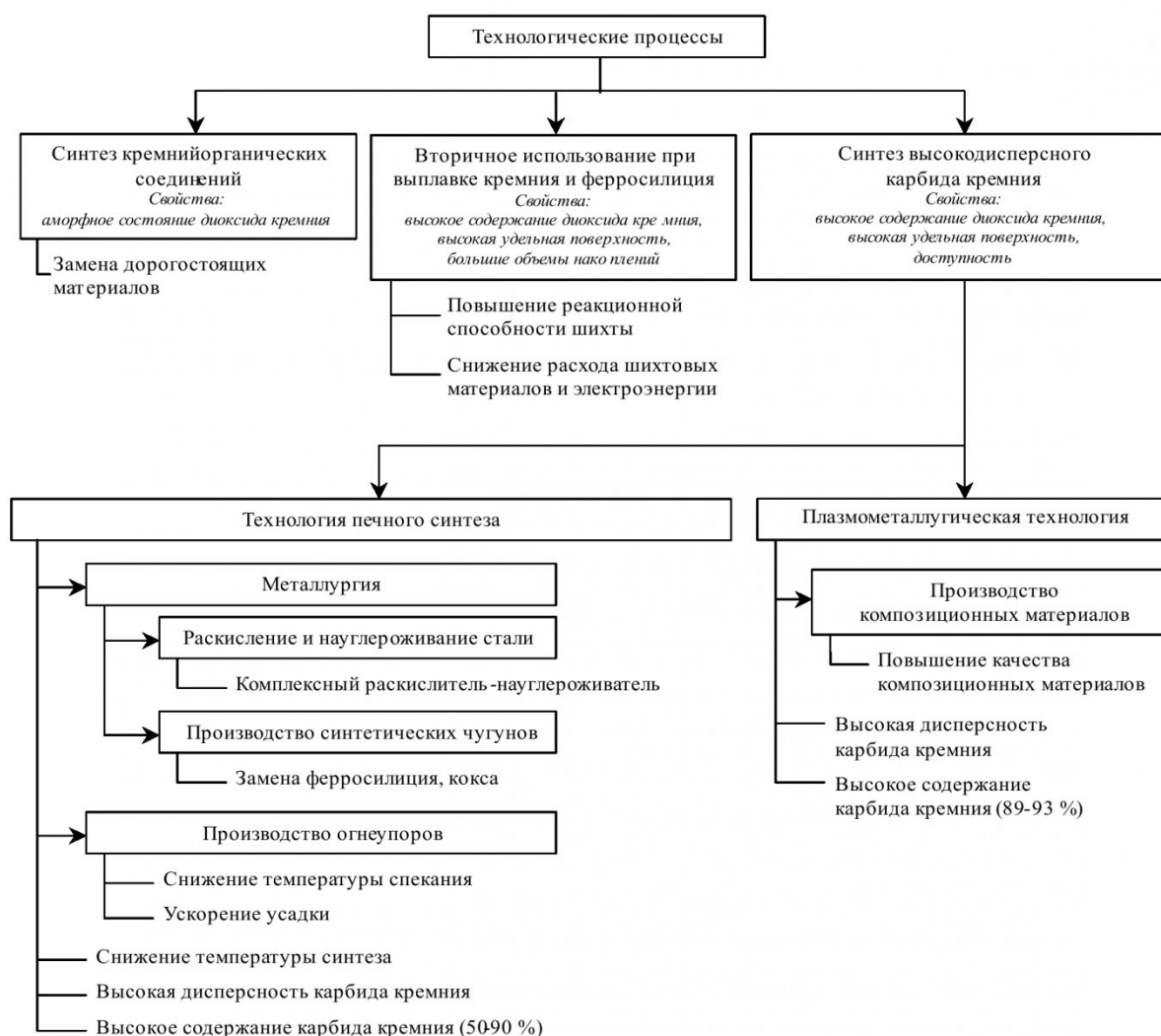


Рис. 1 – Использование микрокремнезёма в технологических процессах

образования микрокремнезема на основе диаграммы фазовых равновесий Si-O-C проведено в работе [4], согласно которой, процессы распада газовой фазы, выносимой из зоны высоких температур, начинаются в среднетемпературной зоне печи и определяются условиями равновесия фаз метастабильной части диаграммы и условиями охлаждения газа. Однако термодинамические и кинетические данные по восстановлению диоксида кремния углеродом [5], разработанные подробные схемы физико-химических взаимодействий в рудно-термических печах при выплавке кремния и ферросилиция [6, 7] позволяют предложить более полную и достоверную балансовую схему образования монооксида кремния (рис. 2) и охарактеризовать механизм образования микрокремнезема как сложный многоканальный процесс.

Физико-химические взаимодействия, обуславливающие образование микрокремнезема при производстве ферросилиция, можно разделить на три группы:

– образование микрокремнезема в самой печи в зоне температур 1400-1800 К (А, Б), связанное со взаимодействиями в газовой фазе

монооксида кремния и монооксида углерода. В печи может происходить диспропорционирование монооксида кремния, протекающее в низкотемпературных зонах при резком понижении температуры газовой фазы и равновесной концентрации SiO. При очень высоких скоростях охлаждения газовой фазы (закалке) возможна также непосредственная конденсация монооксида кремния. Значительная часть микрокремнезема, образовавшегося на этом этапе, возвращается в процесс;

– образование микрокремнезема в результате реакций окисления, протекающих, в основном, в открытых печах (В). Концентрация карбида кремния, кремния и углерода, вследствие развития указанных взаимодействий, а также вторичных реакций, в пылевых выбросах невелика, и микрокремнезем состоит, преимущественно, из диоксида кремния;

– образование микрокремнезема вследствие механического уноса мелких фракций шихты (Г).

Вследствие противоречивости существующих данных о характеристиках микрокремнезёма, проводилась его комплексная физико-химическая аттестация [2, 3], которая включала определение

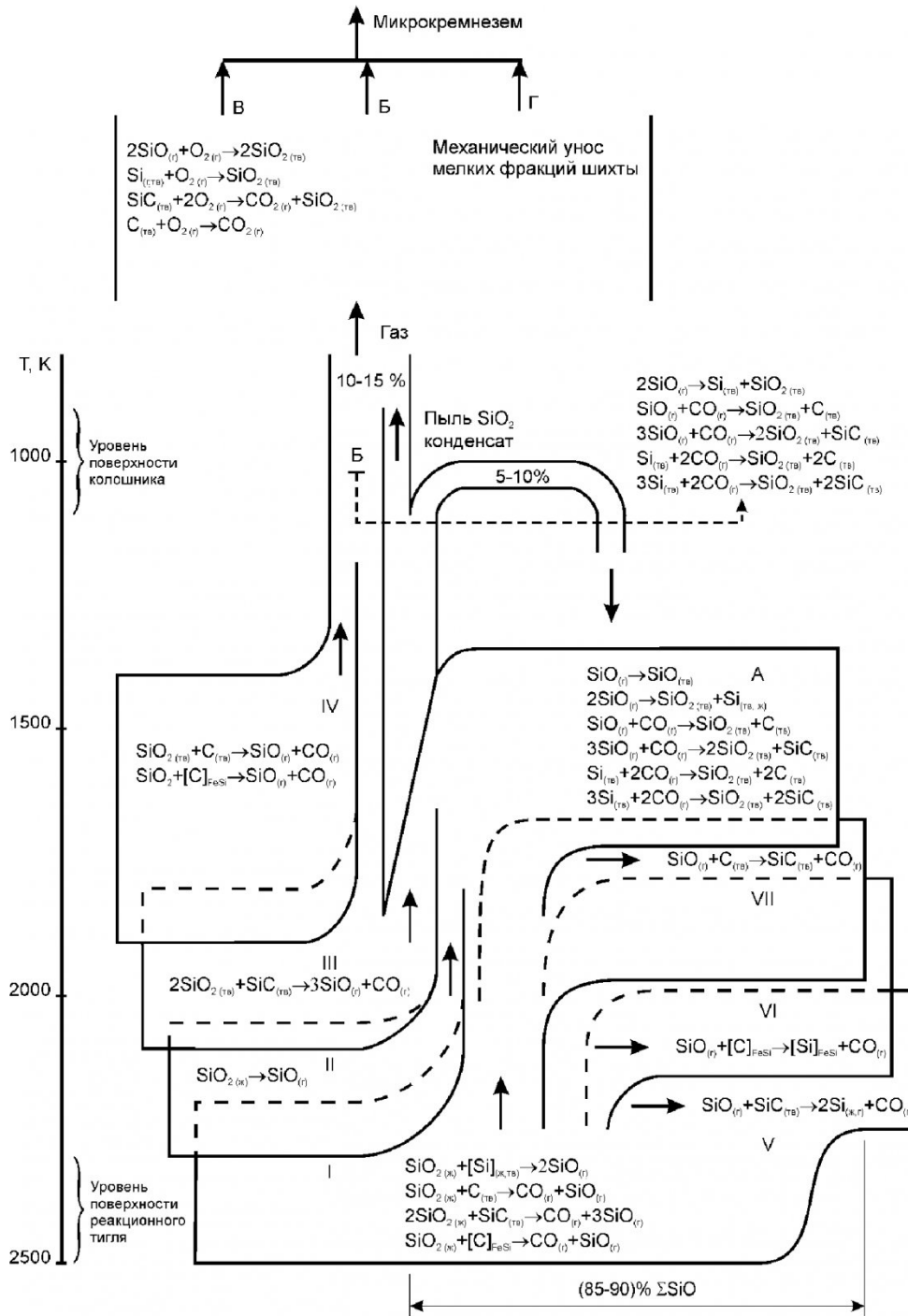


Рисунок 2 – Балансовая схема образования монооксида кремния в печах для плавки ферросилиция

фазового и химического составов, удельной поверхности, размера и морфологии частиц. Исследовался микрокремнезём, получаемый при производстве кристаллического кремния Кр1 на ОАО "РУСАЛ - Иркутск" (МК-Кр) и ферросилиция марки ФС75 на ОАО "Кузнецкие ферросплавы" (МК-ФС).

Техногенный микрокремнезём обоих видов представлен следующими фазами: β-квартц, α-квартц, оксиды железа, силикаты. В микрокремнезёме МК-ФС присутствует магнетит, а в микрокремнезёме МК-Кр – шпинель FeO·Al₂O₃. Установлено

присутствие в микрокремнезёме обоих видов оксидов кальция, фосфора, магния, марганца, титана, свободных углерода и кремния. Количественные различия в химическом составе микрокремнезёма касаются, в основном, содержания кремнезёма, соединений железа и свободного углерода (табл. 1). Удельная поверхность микрокремнезёма обоих видов составляет 20000-22000 м²/кг. Изучение микрофотографий, полученных методами растровой (РЭМ) электронной микроскопии, показывает, что оба вида микрокремнезёма в состоянии поставки представлены агрегатами шарообразной формы

различных размеров, изменяющихся в широком диапазоне – от 100 до 600 нм. Отдельные агрегаты образованы шарообразными частицами преимущественно размера 50-80 нм, число которых в агрегате зависит от его крупности (рис. 3, 4).

Для производства высокодисперсного карбида кремния на основе микрокремнезёма разработаны две технологии: плазмометаллургическая [8] и печного синтеза [2] (результаты реализации см. табл. 2, а микрофотографии микро- и нанопорошка карбида кремния – на рис. 5, 6).

Таблица 1 – Химический состав микрокремнезёма

Элемент (соединение)	Содержание, % масс.	
	Микро- кремнезём МК-Кр	Микро- кремнезём МК-ФС
SiO ₂	93,41-95,33	91,72-93,63
C _{своб}	1,96-3,28	0,56-1,18
Si _{своб}	0,30-0,34	0,18-0,20
Ca(CaO)	0,30	0,52
Al(Al ₂ O ₃)	0,40	0,68
Fe(Fe ₂ O ₃)	0,36	0,6-1,4
P(P ₂ O ₅)	0,18	0,20
Mn(MnO)	0,05	0,30
Mg(MgO)	следы	1,08
Ti(TiO ₂)	0,01	следы

Согласно существующим термодинамическим представлениям, процесс карботермического восстановления кремнезёма протекает с активным участием газообразных оксидов кремния. Размерный эффект, возникающий в однокомпонентной системе "газ - дисперсная кристаллическая фаза", заключается в изменении давления насыщенного пара над поверхностью кристаллических частиц в зависимости от степени дисперсности твердой фазы. Повышение скорости взаимодействия возможно за счет увеличения поверхности испарения

SiO₂ и применения углеродистого восстановителя с высокой адсорбционной способностью и развитой поверхностью.

По результатам исследований предложена схема механизма физико-химических взаимодействий при углеродотермическом восстановлении оксида кремния до карбида, позволяющая интерпретировать роль размерного фактора при синтезе карбида кремния (рис. 7).

При использовании достаточно мелких и хорошо перемешанных материалов первичным взаимодействием является твердофазное контактное взаимодействие диоксида кремния с углеродом SiO_{2(т)}+C_(т) "1", в результате которого уже при температуре ≈1500 К образуются газообразные монооксиды кремния и углерода, а при температурах выше 1800 К – карбид кремния и дефицитный по кислороду кремнекислородный расплав. Образование в зоне контакта кремнезёма с углеродом пленок кремнекислородного расплава увеличивает поверхность контакта и интенсифицирует процесс восстановления. Карбид кремния может образовываться и за счет взаимодействия газообразного монооксида кремния с твердым углеродом "2". Это взаимодействие также является ведущим в восстановительном процессе и от степени его развития зависит полнота извлечения кремния в карбид.

Таким образом, восстановление диоксида кремния до карбида в значительной степени осуществляется через образование расплава "4", который при высоких скоростях химических реакций и достаточно длительных выдержках успевает перерабатываться без значительного накопления. Образовавшийся карбид кремния затем взаимодействует с кремнекислородным расплавом "3" до полного его исчезновения.

Таблица 2 – Условия получения и основные характеристики карбида кремния

Условия получения и характеристики карбида кремния	Плазмометаллургическая технология	Технология печного синтеза
Оборудование	плазмометаллургический реактор	электродпечь сопротивления
Сырьевые материалы кремнезёмсодержащие:	микрокремнезём производства кремния и ферросилиция	микрокремнезём производства кремния и ферросилиция
углеродсодержащие:	природный газ (94,5% об. CH ₄)	коксовая пыль (82,69 % масс. С); сажа
Температура процесса, К	начальная температура плазменного потока 5400; температура закалки 2800-3000	1843 – 1943
Продолжительность процесса	25 · 10 ⁻³ сек	40-20 мин.
Фазовый состав	β-SiC, аморфный кремнезём	α-SiC, муллит, силикат
Химический состав, % масс.	карбид 90,87-93,23	карбид 89,77-92,02
Сопутствующие примеси, % масс.	- кремний 0,61-1,04 - оксид 4,93-7,59 - углерод 0,61-0,95	- кремний 1,06-1,32 - оксид 1,61-3,06 - углерод следы
Удельная поверхность, м ² /кг	36000-38000	3000-4000
Средний размер частиц, нм	61-65	200-900
Форма частиц	ограненная	неправильная, осколочная

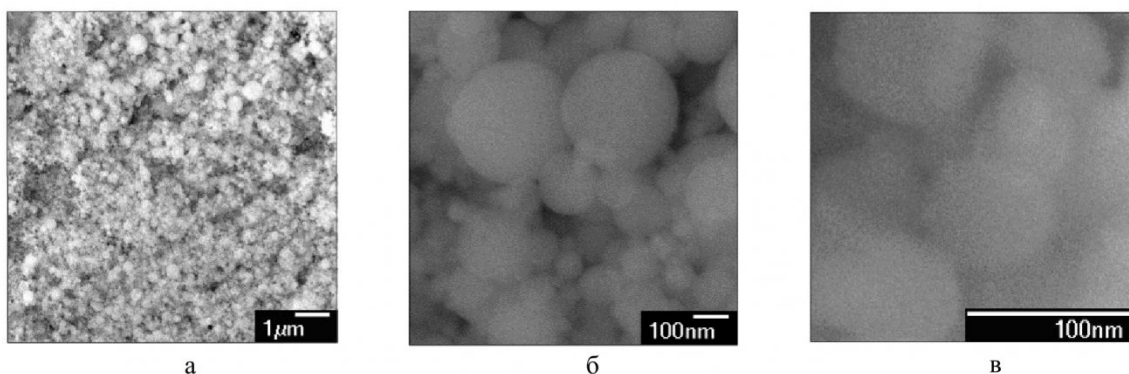


Рисунок 3 – Микрофотографии (РЭМ) микрокремнезёма МК-Кр: а – в состоянии поставки; б – ансамбль частиц и агрегатов; в – отдельные частицы

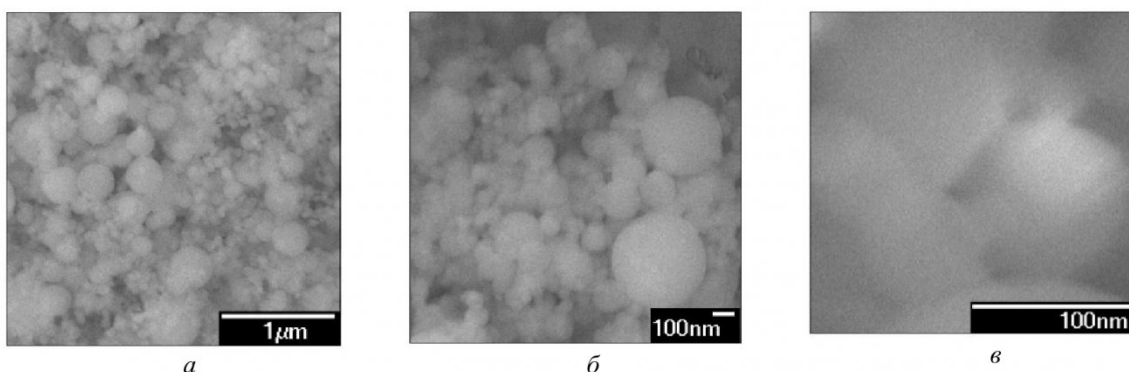


Рисунок 4 – Микрофотографии (РЭМ) микрокремнезёма МК-ФС: а – в состоянии поставки; б – ансамбль частиц и агрегатов; в – отдельные частицы

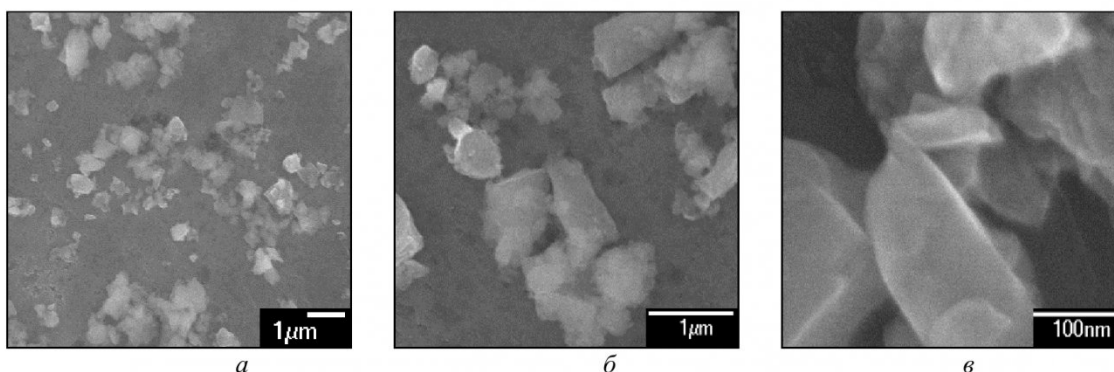


Рисунок 5 – Микрофотографии микропорошка карбида кремния – РЭМ: а – ансамбль частиц; б – отдельные частицы; в – поверхности отдельной частицы

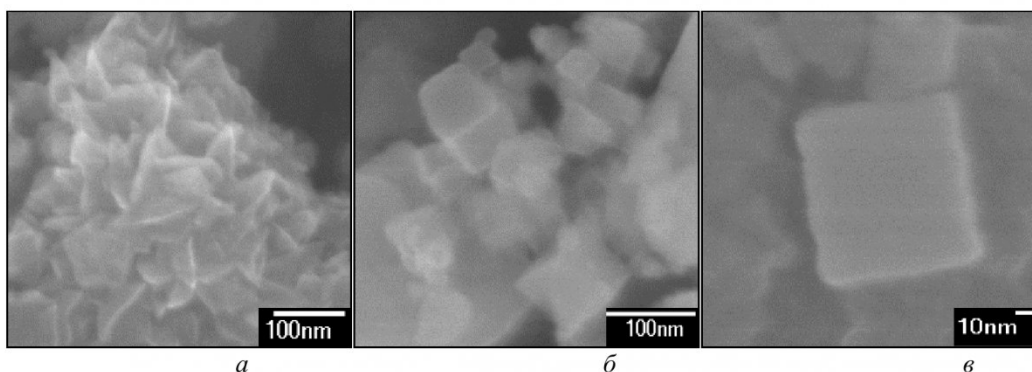


Рисунок 6 – Микрофотографии нанопорошка карбида кремния – РЭМ: а – морфологическая картина агрегата; б – ансамбль наночастиц; в – наночастица кубической формы

На основании анализа морфологических особенностей наноразмерного порошка карбида кремния [9], осаждаемого в виде ограниченных частиц, что свидетельствует об образовании их по

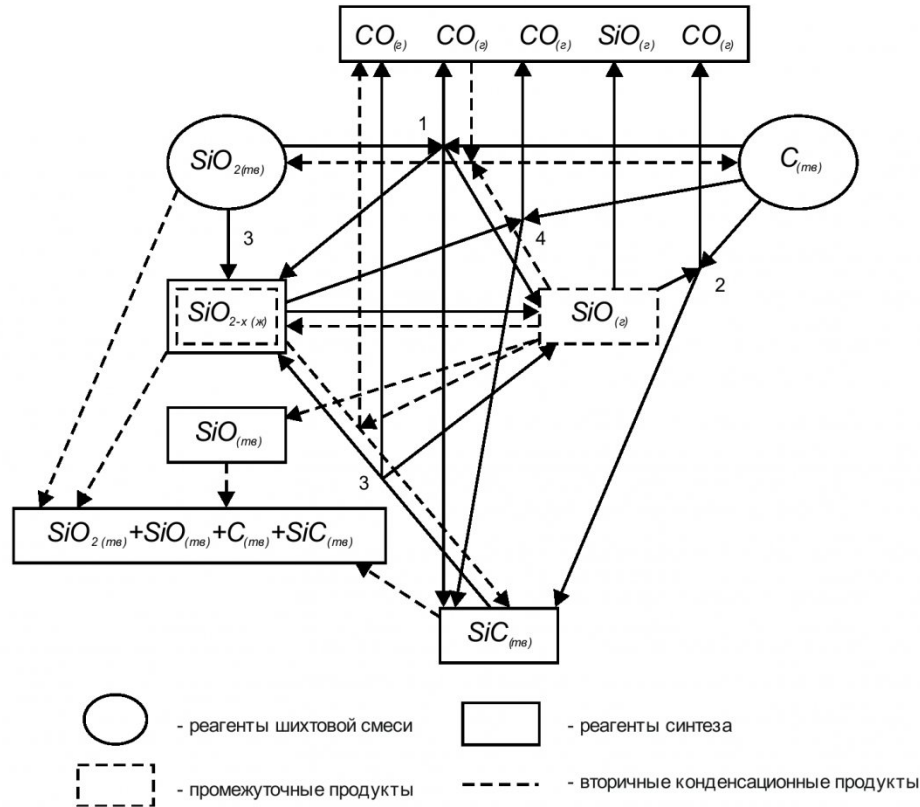


Рисунок 7 – Схема взаимодействий в процессе углеродотермического синтеза карбида кремния

механизму "пар – кристалл", и температурных зависимостей состава газообразных и фазового состава конденсированных продуктов синтеза в интервале температур 2000-4000 К (рис. 8), предложена обобщенная гипотетическая схема, приведенная на рис. 9. Представляется целесообразным выделить в плазменном потоке ряда пространственно разделенных зон, отличающихся по температурным условиям и, следовательно, по типу процессов, получающих в них преимущественное развитие [10].

В первой, высокотемпературной зоне, ограниченной сверху начальной температурой плазменного потока, протекают процессы, обеспечивающие формирование реакционных смесей необходимых составов: испарение,

диссоциация и восстановление диоксида кремния, диспропорционирование карбида кремния, пиролиз метана, "газификация" углерода. Характерной особенностью процессов газификации диоксида кремния является образование в качестве промежуточного продукта летучего монооксида SiO. Во второй зоне, ограниченной температурным интервалом 3200-2800 К, внутри которого происходит значительное снижение концентрации основного карбидизатора – цианистого водорода, с достаточно большой вероятностью можно предполагать протекание процесса карбидообразования при взаимодействии в газовой фазе. Кроме этого, на поверхности сформировавшихся сверхмалых частиц карбида активно протекают сорбционные

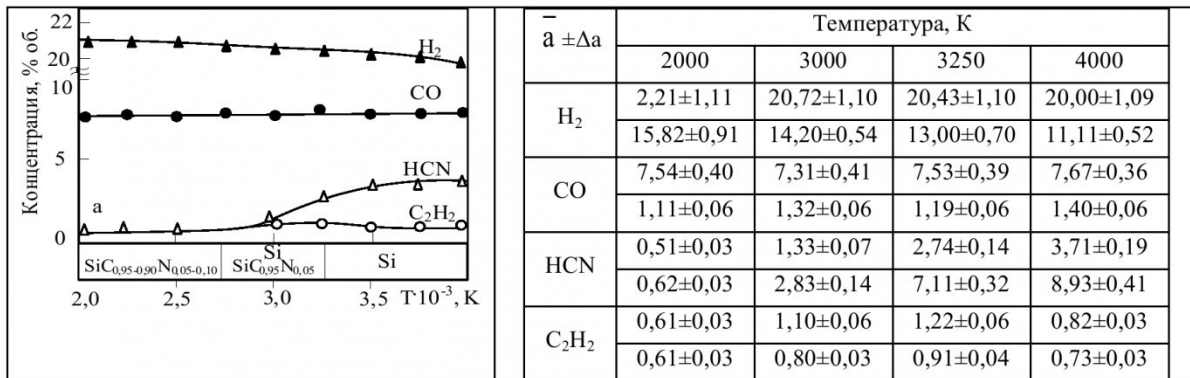


Рисунок 8 – Температурная зависимость состава газообразных и фазового состава конденсированных продуктов взаимодействия микрокремнезема с метаном в потоке азотной плазмы (\bar{a} , $\pm \Delta a$ – средние арифметические значения и доверительные интервалы концентраций)

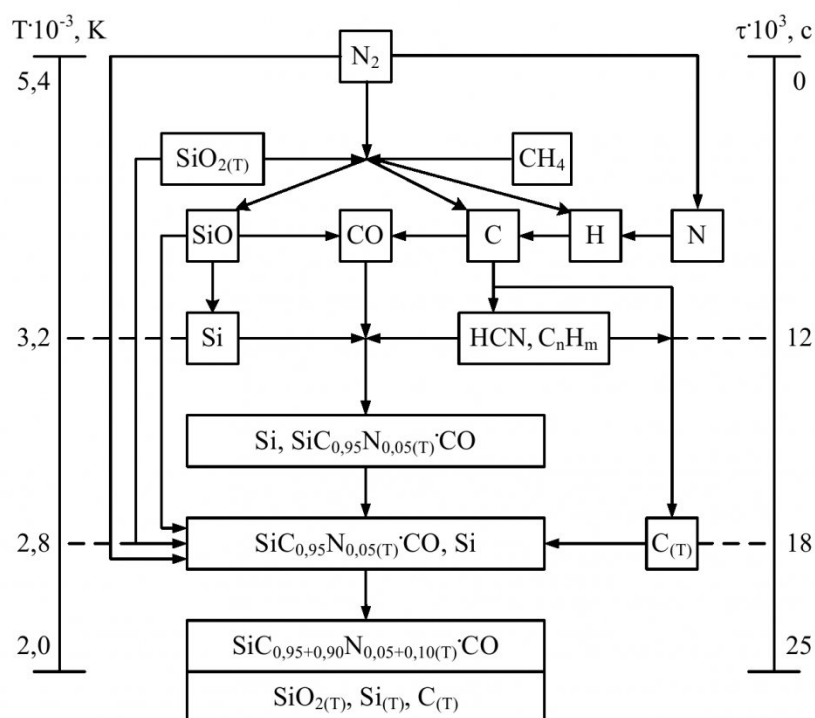


Рисунок 9 – Схема взаимодействий при плазметаллургическом получении карбида кремния

процессы, приводящие к насыщению их технологическими газами и газообразными продуктами синтеза. В третьей зоне, ограниченной интервалом 2800-2000 К, происходит азотирование частиц карбида кремния, содержание азота в котором является функцией температуры закалки и, следовательно, длительности азотирования образовавшихся в потоке частиц.

Таким образом, для условий азотного плазменного потока промышленного реактора исследованы особенности карбидообразования и выявлен одноканальный вариант механизма образования нанокарбида кремния с участием паров кремния и циановодорода по схеме "пар – кристалл".

Плазметаллургическая технология позволяет получать продукты в виде нанопорошков с минимальным количеством поверхностных дефектов, а управление процессом синтеза (регулирование состава газовой фазы, введение определенных добавок) обеспечивает требуемый состав. Получаемый таким способом порошок карбида кремния соответствует требованиям, предъявляемым к компонентам электроосаждаемых композиционных покрытий, и может быть использован в гальванотехнике. В настоящее время потребность в карбиде кремния с подобными характеристиками удовлетворяется, в основном, за счет особо тонких абразивных микропорошков.

При использовании технологии печного синтеза карбид кремния получается в виде микропорошка, температура синтеза может быть снижена на 800-900 ° (по сравнению с традиционным печ-

ным синтезом), а продолжительность – до 20-40 минут, что позволяет осуществить непрерывный технологический процесс, организовать экологически чистое производство, снизить расход электроэнергии почти в 2 раза, значительно уменьшить себестоимость продукции и, соответственно, расширить возможности ее использования. Однако, предложенная технология печного синтеза не решает проблему направленного получения карбида кремния со специальным и регулируемым комплексом свойств. Полученный таким способом высокодисперсный карбид кремния может быть использован в металлургии, в производстве огнеупоров и керамики.

Выводы. Проведена оценка мирового производства и потребления карбида кремния. Показана целесообразность применения техногенного микрокремнезёма для производства карбида кремния методами печного синтеза и плазметаллургической технологии. Предложена балансовая схема образования монооксида кремния на основе исследования физико-химических взаимодействий в руднотермических печах при плавке кремния и ферросплавов и проведен анализ процессов, обуславливающих образование микрокремнезема. Предложены схемы механизмов углеродотермического синтеза и плазметаллургического получения карбида кремния.

Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.15.3 (2014 / К)."

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руднева В.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2006. № 12. С. 13–15.
2. Полях О.А., Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния : монография : в 3 т. – т 1 : Микрокремнезем в производстве карбида кремния (монография) / научный редактор Г.В. Галевский – М. : Флинта : Наука, 2007. – 248 с.
3. Полях О.А., Галевский Г.В. // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. Москва – Новокузнецк: СибГИУ. 2005. В. 15. С. 56–60.
4. Толстогозув Н.В., Ёлкин К.С. // Докл. Совещ. "Электротермия-94": "Проблемы оптимизации технологического режима и методы расчета дуговых электротермических печей". СПб., 1994. С. 121–128.
5. Якушевич Н.Ф., Галевский Г.В. Взаимодействие углерода с оксидами кальция, кремния, алюминия – Новокузнецк: СибГИУ, 1999. – 250 с.
6. Якушевич Н.Ф., Коврова О.А. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1997. №8 С. 3–8.
7. Полях О.А., Галевский Г.В., Якушевич Н.Ф. // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. Москва – Новокузнецк: СибГИУ. 2005. Вып. 15. С. 49–55.
8. Руднева В.В., Галевский Г.В. // Перспективные материалы. 2008. Специальный выпуск (6), часть 2. С. 80–85.
9. Руднева В.В., Галевский Г.В., Юркова Е.К. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. №3. С. 32–37.
10. Руднева В.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2006. № 12. С. 16–19.

Авторы статьи

Галевский
Геннадий Владиславович
доктор техн. наук, профессор, директор
Института металлургии и материаловедения СибГИУ
Тел. (3843) 784455

Протопопов
Евгений Валентинович
доктор техн. наук, профессор, ректор
СибГИУ
Email: rector@sibsiu.ru,
pr_com@sibsiu.ru

Темлянец
Михаил Викторович
доктор техн. наук, профессор, проректор
по научной работе СибГИУ
Тел. (3843) 784455

УДК 533.92.661.665

Г.В. Галевский, Е.В. Протопопов, М.В. Темлянец

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ШУНГИТА

Докембрийские шунгитовые породы (шунгиты), содержащие древнейший некристаллический углерод (шунгитовое вещество), возраст которого датируется 2 млрд. лет, широко распространены на территории Карелии. Шунгитовый углерод пронизывает практически все породы региона на площади более 9000 км², ресурсы его оцениваются в 25·10¹⁰ тонн.

По принятой ориентировочной классификации шунгитовые породы подразделяются на пять групп, различающихся количественным соотношением между шунгитовым веществом и терригенным материалом (преимущественно кварцем). Наиболее перспективны для использования при производстве кремнистых сплавов и карбид - (нитрид) - кремниевых материалов породы второй и третьей групп, химический состав которых колеблется в следующих пределах, %:

С	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO+	CaO
20–55	35–70	1,5–4	2–5	Сг ₂ O ₃	0,1–0,5
MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	S	P
1–2	0,1–0,5	0,6–2	0,1–1,0	1–1,5	0,03

Шунгитовые породы представляют собой природный окискованный комплексный материал, углерод и кремнезем которого находятся в весьма мелкодисперсном состоянии. Шунгитовое веще-

ство имеет глобулярную морфоструктуру с размером глобулей от 100 до 5000 Å; размер кварцевых зерен колеблется от 1 до 5 мкм.

Многие физические свойства шунгитового вещества близки к свойствам стеклоуглерода, поэтому шунгит в породах может быть классифицирован как природный стеклоуглерод.

Показатели этих свойств колеблются в следующих пределах:

Плотность, г/см ³	1,83 – 2,00
Твердость по шкале Мооса	3,5
Коэффициент термического расширения, град ⁻¹	17·10 ⁻⁶
Модуль упругости на растяжение, кгс/см ²	27·10 ⁴
То же, на сдвиг	10·10 ⁴
Коэффициент Пуассона	0,28 – 0,33
Удельное электросопротивление, Ом·см	0,024 – 0,030

Доступность и своеобразие физико-химических свойств шунгитных пород предопределяют повышенный интерес к ним со стороны исследователей и инженеров – практиков, специализирующихся в области электротермии кремния, его сплавов и соединений.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения нанопорошка карби-