

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. Толстогузов 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	Темлянцев Михаил Викторович доктор техн. наук, профессор, профессор по научной работе СибГИУ Тел. (3843) 784455
--	--	---

УДК 533.92.661.665

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

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, %:

C	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO+	CaO	Cr ₂ O ₃
20–55	35–70	1,5–4	2–5	Следы	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 окускованный 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 шунгитовых 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-

да кремния или наноразмерных композиций на его основе при переработке шунгита в плазменном потоке азота.

Для прогнозирования значений технологических параметров переработки проведен термодинамический и кинетический анализ восстановительных процессов в системе Si – O – C – H – N. Термодинамический анализ выполнен в интервале температур 2000 – 6000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа. При соотношении S : C : O : H : N = 1 : 3 : 2 : 20 : 60, соответствующем стехиометрическому, в пределах температурного интервала устойчивости карбида (2800 – 2050 К) степень превращения кремния в карбид максимальна и составляет 0,94 – 0,96, что может быть объяснено высокой термодинамической стабильностьюmonoоксида кремния. Избыток углерода в системе приводит к возрастанию его равновесной концентрации в конденсированной фазе. Введение водорода в систему обеспечивает 100 %-ную степень газификации углерода в цианистые соединения и углеводородные радикалы различного состава. Модельно-математическое исследование взаимодействия составляющих шунгит основных компонентов (кремнезема и аморфного углерода) с плазменным потоком показывает, что полное испарение частиц диоксида кремния и углерода достигается при крупности 5 – 15 мкм и 0,5 – 1 мкм соответственно и начальной температуре потока 5000 – 5500 К.

Плазменная переработка шунгита осуществлялась в трехструйном прямоточном реакторе, оборудованном тремя электродуговыми подогревателями (плазмотронами) ЭДП – 104 А мощностью до 50 кВт каждый, установленными в камере смешения под углом 30° к оси реактора. Камера смешения соединена с секционированным водоохлаждаемым каналом, имеющим внутренний диаметр 0,046 м. В комплекс оборудования, обеспечивающего работу реактора, входят системы электро-, газо- и водоснабжения, контрольноизмерительных приборов, автоматики, контроля состава плазмообразующего и отходящего из реактора газов, дозирования шихтовых материалов и улавливания продуктов. Мощность дугового разряда регулируется в пределах 30 – 140 кВт.

Для проведения исследований использовалась шунгитовая порода, содержащая, %: SiO₂ 54,0; Al₂O₃ 5,6; С (общий) 26,6; Fe₂O₃ 6,7. Перед плазменной обработкой шунгитовая порода подвергалась обжигу на воздухе при температуре 700 °C, что приводило к потере массы до 22,0 %.

При проведении термодинамического и кинетического анализов исследуемого процесса установлена его многопараметричность, что свидетельствует о целесообразности применения для экспериментального исследования метода математического планирования эксперимента, обеспечивающего возможность решения задач двух типов: оптимизации, чаще всего сводящейся к поиску

экстремума функции отклика, и описания, т.е. нахождения зависимости выхода целевого продукта от определяющих факторов в области, близкой к оптимуму, в виде интерполяционных уравнений. Поскольку оптимальные пределы измерения большинства управляющих воздействий прогнозированы при термодинамическом анализе и кинетических исследованиях, то в ходе исследований решалась вторая задача, т.е. построение интерполяционного уравнения, описывающего влияние технологических факторов на содержание (выход) карбида кремния. В качестве модели выбран неполный квадратный полином, учитывающий главные эффекты факторов и все двойные взаимодействия, а в качестве выходного параметра – содержание в продуктах обработки карбида. Для создания математической модели процесса реализована полуреплика полного факторного эксперимента 2⁵⁻¹ с генерирующим соотношением X₅ = - X₁ X₂ X₃ X₄ X₅ и разрешающей способностью – V. Выбраны следующие факторы и заданы уровни их варьирования: X₁ – начальная температура плазменного потока (T₀), К: 5600 и 5200; X₂ – температура закалки продуктов обработки (T₃), К: 2800 и 2600; X₃ – количество восстановителя (технический пропан) от стехиометрически необходимого для восстановления кремнезема шунгита до карбида, {C₃H₈}, %: 50 и 10; X₄ – концентрация водорода в плазмообразующем газе, {H₂}, % об.: 25 и 0; X₅ – концентрация атомарного азота в плазмообразующем газе, {NH₃}, N(NH₃)/C(C₃H₈), % от стехиометрии: 300 и 100. Обработка экспериментальных данных проводилась по схеме с равномерным дублированием опытов. Установлена с 95 %-ной степенью вероятности адекватность полученного интерполяционного полинома описываемому процессу обработки, поскольку F_{табл.} > F_{эксп.}, что свидетельствует об учете всех основных влияющих на процесс факторов. Незначимость большинства коэффициентов при двойных взаимодействиях подтверждает правильность выбора границ исследования и интервалов варьирования.

Уравнение, полученное при переводе модели от кодированных координат к натуральным значениям технологических факторов, имеет вид

$$Y = 33,70 + 0,0131 T_0 - 0,00865 T_3 - 0,221 \{C_3H_8\} + 0,000094 T_3 \cdot \{C_3H_8\} + 0,0102 \{NH_3\}.$$

Анализ уравнения показывает, что основной параметр оптимизации – содержание в продуктах плазменной обработки шунгита карбида кремния – является функцией факторов, ответственных за снятие с исследуемого процесса кинетических ограничений, а максимальная величина коэффициента регрессии при факторе X₁ (T₀) подтверждает лимитирующую роль в процессах испарения (газификации) оксида кремния и углерода. Влияние фактора X₂ (T₃) на состав синтезируемых продуктов проявляется через газовую фазу: так, с ростом температуры закалки повышается вероятность ограничения конденсации углерода, что

приводит к снижению содержания в карбиде углерода в несвязанном состоянии и делает возможным синтез карбида при избытке карбидизатора. При этом эффективность карбидизации зависит от концентрации в газовой фазе атомарного азота, поставщиком которого является аммиак (фактор X_5). Повышение температуры закалки ограничивает также длительность взаимодействия сформировавшихся частиц карбида с потоком газа- теплоносителя и, как следствие, содержание в нем связанного азота. Слабая чувствительность к разбавлению водородом обусловлена наличием в процессе карбиообразования других источников водорода – углеводородов и аммиака. Таким образом, результаты экспериментального исследования в целом подтверждают основные выводы, вытекающие из термодинамического и кинетического анализа и обеспечивают достижение оптимального сочетания факторов уже в пределах реализованного факторного эксперимента.

Продуктом плазменной переработки шунгита является композиционный материал следующего состава, %: $\beta\text{-SiC}$ – 80,2; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 4,9; Si своб. – 0,3; C своб. – 0,5; Fe_2O_3 – 2,2; $\alpha\text{-SiO}_2$ – 11,9. Анализ рентгеновских дифрактограмм и ИК-спектров не позволил охарактеризовать структурное состояние азота в тройном соединении кремния состава $\text{SiC}_{0,96}\text{N}_{0,04}$. Так, на рентгенограмме положение дифракционных максимумов 0,251; 0,217; 0,154; 0,131 нм и их интенсивности (1; 0,2; 0,60; 0,50) соответствуют карбиду кремния кубической модификации ($\beta\text{-SiC}$). На ИК-спектре отмечается трудно интерпретируемое смещение максимума поглощения при частоте 750 cm^{-1} в ближнюю область. В связи с этим для идентификации тройного кремний – углерод – азотсодержащего соединения рассмотрена гипотеза о том, что атомы азота замещают в решетке $\beta\text{-SiC}$ атомы углерода, для чего проведено сравнение изменения периода кристаллической решетки в зависимости от содержания азота, экспериментально определенного и рассчитанного для случая образования растворов замещения по следующему уравнению

$$\Delta a = \frac{x \cdot a_0 (R_C - R_N)}{C(R_{Si} - R_C)}$$

x – содержание азота, % мас.;

$a_0 = 0,4356$ нм – период кристаллической решетки $\beta\text{-SiC}$;

$R_{Si} = 0,116$ нм; $R_C = 0,077$ нм; $R_N = 0,070$ нм – атомные радиусы кремния, углерода, азота и их значения;

$C = 34,08$ – структурный коэффициент.

Установлено, что между экспериментально

определенными значениями изменения периода кристаллической решетки и массовым содержанием азота в продукте обработки существует линейная зависимость, а близость экспериментальных и расчетных значений изменения параметра подтверждает работоспособность анализируемой гипотезы и позволяет считать, что азот в синтезируемом карбиде находится в виде твердого раствора замещения.

Порошок карбида кремния имеет удельную поверхность 41000 m^2/kg и представлен ограненными частицами в форме куба с различным развитием притупляющих граней октаэдра, либо октаэдра с различным развитием притупляющих граней куба, т.е. наблюдается тенденция к округлению ребер и вершин, формированию выпуклых граней. Это свидетельствует о нестабильности в области размеров частиц порядка 50 нм и менее четкой огранки, характерной для массивных кристаллов и, следовательно, указывает на существование размерного предела применимости теоремы Вульфа, управляющего законами огранки кристаллов, формирующихся в плазменных потоках. Ограненная форма частиц указывает на образование карбида кремния по механизму пар – кристалл. Близость размеров частиц карбида кремния, определенных различными методами, позволяет предположить их монокристаллическое состояние. Установлено следующее распределение частиц по размерам: 10 – 30 нм – 6,0 %; 30 – 70 нм – 75,0 %; 70 – 90 нм – 19,0 %. Уровень микрискаженности кристаллической решетки $\beta\text{-SiC}$, оцениваемый по величине отношения $\Delta a / a_0$, составляет $(0,58 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$, что подтверждает неравновесное состояние в частицах размером менее 100 нм приповерхностных слоев, приводящее к деформации (скатию) кристаллической решетки, смещению атомов из идеальных положений, возникновению макро- и микронапряжений.

Таким образом, результаты исследования продуктов плазменной переработки шунгита подтверждают возможность получения промышленного продукта, содержащего до 80 % карбида кремния в форме $\beta\text{-SiC}$, который может быть рекомендован к использованию для изготовления карбидокремниевых оgneупорных изделий на глиноземистой связке, а после рафинирования от примесей – в гальванике и технологии конструкционной керамики.

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

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

Темлянцев

Михаил Викторович

доктор техн. наук, профессор, профессор по научной работе СиБГИУ

Тел. (3843) 784455