

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, проректор
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, %:

С	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO+ Cr ₂ O ₃	CaO
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 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 стеклоглерода, поэтому шунгит в породах может быть классифицирован как природный стеклоглерод.

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-

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 $\text{Si} - \text{O} - \text{C} - \text{H} - \text{N}$. Термодинамический анализ выполнен в интервале температур 2000 – 6000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа. При соотношении $\text{S} : \text{C} : \text{O} : \text{H} : \text{N} = 1 : 3 : 2 : 20 : 60$, 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 стабильностью моноксида 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 смещения под углом 30° к оси реактора. Камера смещения соединена с секционированным водоохлаждаемым каналом, имеющим внутренний диаметр 0,046 м. В комплекс оборудования, обеспечивающего работу реактора, входят системы электро-, газо- и водоснабжения, контрольно-измерительных 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, %: SiO_2 54,0; Al_2O_3 5,6; С (общий) 26,6; Fe_2O_3 6,7. Перед плазменной обработкой шунгитовая порода подвергалась обжигу на воздухе при температуре 700 °С, 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 2^{5-1} с генерирующим соотношением $X_5 = -X_1 X_2 X_3 X_4 X_5$ и разрешающей способностью – V. Выбраны следующие факторы и заданы уровни их варьирования: X_1 – начальная температура плазменного потока (T_0), К: 5600 и 5200; X_2 – температура закалки продуктов обработки (T_3), К: 2800 и 2600; X_3 – количество восстановителя (технический пропан) от стехиометрически необходимого для восстановления кремнезема шунгита до карбида, $\{\text{C}_3\text{H}_8\}$, %: 50 и 10; X_4 – концентрация водорода в плазмообразующем газе, $\{\text{H}_2\}$, % об.: 25 и 0; X_5 – концентрация атомарного азота в плазмообразующем газе, $\{\text{NH}_3\}$, $\text{N}(\text{NH}_3)/\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$, % 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 $F_{\text{табл.}} > F_{\text{эксп.}}$, 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
$$Y = 33,70 + 0,0131 T_0 - 0,00865 T_3 - 0,221 \{\text{C}_3\text{H}_8\} + 0,000094 T_3 \cdot \{\text{C}_3\text{H}_8\} + 0,0102 \{\text{NH}_3\}.$$

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 X_1 (T_0) подтверждает лимитирующую роль в процессах испарения (газификации) оксида кремния и углерода. Влияние фактора X_2 (T_3) 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 сформированных частиц карбида с потоком газа-теплоносителя и, как следствие, содержание в нем связанного азота. Слабая чувствительность к разбавлению водородом обусловлена наличием в процессе карбидообразования других источников водорода – углеводородов и аммиака. Таким образом, результаты экспериментального исследования в целом подтверждают основные выводы, вытекающие из термодинамического и кинетического анализов и обеспечивают достижение оптимального сочетания факторов уже в пределах реализованного факторного эксперимента.

Продуктом плазменной переработки шунгита является композиционный материал следующего состава, %: β -SiC – 80,2; α -Al₂O₃ – 4,9; Si своб. – 0,3; C своб. – 0,5; Fe₂O₃ – 2,2; α -SiO₂ – 11,9. Анализ рентгеновских дифрактограмм и ИК-спектров не позволил охарактеризовать структурное состояние азота в тройном соединении кремния состава SiC_{0,96}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 (β -SiC). На ИК-спектре отмечается трудно интерпретируемое смещение максимума поглощения при частоте 750 см⁻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 β – 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 β – 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 м²/кг и представлен ограниченными 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. Ограниченная 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 микроискаженности кристаллической решетки β – 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 (сжатию) 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 β – SiC, который может быть рекомендован к использованию для изготовления карбидокремниевых огнеупорных 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, проректор
по научной работе СибГИУ
Тел. (3843) 784455