

ХИМИЯ

М. В. КАМЕНЦЕВ

**ВЛИЯНИЕ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ
КАРБИДА КРЕМНИЯ ***

(Представлено академиком И. В. Гребенниковым 8 IV 1939)

Со времен Эчесона и Фиц-Джеральда—первых, организовавших производство карбида кремния, общепризнанным считается вредное влияние полуторных окислов на процесс образования карбида кремния. Обычно это объясняют понижением температуры диссоциации карбида кремния (1). Механизм явления представляют следующим образом: окислы восстанавливаются до металлов, а последние разлагают карбид кремния, сами образуя карбиды; при этом кремний испаряется; при дальнейшем нагреве эти вновь образовавшиеся карбиды разлагаются, металл перегоняется в зону более низкой температуры, где он снова оказывает свое вредное влияние, и т. д.

Однако Бруннер (2) и Баур (3) показали, что карбид алюминия испаряется, не разлагаясь, а Прескотт и Хинке (4) нашли, что начало его образования имеет место при 1 800°, т. е. выше температуры, при которой давление CO реакции $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ достигает 1 атм. [1470° по Бруннеру (2)]. С другой стороны, общеизвестно, что карбид железа неустойчив уже при температуре образования SiC, а давление паров железа достигает 1 мм лишь при 1 900°. Анализ продуктов печи из разных температурных зон (табл. 1) показывает, что глинозем возгоняется при температуре, далеко

Таблица 1

Анализ продуктов из различных зон печи для получения карбида кремния (завод «Ильич»)

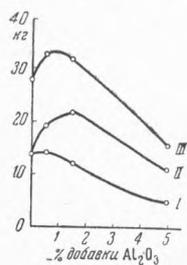
Продукт	SiC	SiO ₂	C _{своб.}	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Примерная температура слоя
Зеленый разноцветный	92.83	0.85	1.19	0.61	4.19	0.30	0.10	1 950°—2 200°
Черный крупнокристаллический	90.67	1.81	2.16	1.00	2.80	1.40	0.29	1 950°—2 200°
Черный мелкокристаллический	88.87	1.15	2.25	2.08	2.52	3.40	0.22	1 850°—1 950°
Аморфный	87.27	3.05	0.71	4.71	6.49	0.69	0.31	1 650°—1 850°
Силоксикон	77.69	6.79	Нет	6.05	2.73	1.56	—	1 500°—1 650°

* Работа проведена при участии инженера А. Т. Дедюра.

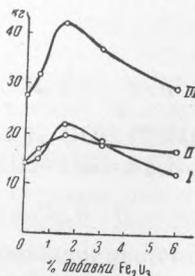
не достигающей начала диссоциации карбида кремния; железо же не перераспределяется в печи.

Вышеизложенное заставляет сомневаться в правильности существующего представления о механизме влияния полуторных окислов на процесс образования карбида кремния, что и привело нас к проведению настоящей работы.

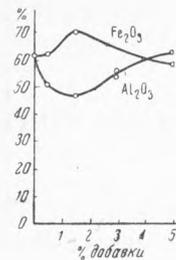
Опыты в печи типа Эчесона. Для приближения к производственным условиям опыты были проведены в печи типа Эчесона мощностью 40 kW. Сырьем служил кварцевый песок (захожский, ст. Поповка, Окт. ж. д.), содержащий после промывки 99.8% SiO₂, 0.1% Al₂O₃ и следы Fe₂O₃, и нефтяной кокс с содержанием 1% золы (в последней



Фиг. 1.—Выход продуктов из печи в зависимости от добавки Al₂O₃.

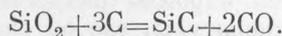


Фиг. 2.—Выход продуктов из печи в зависимости от добавки Fe₂O₃.



Фиг. 3.—Выход SiC в % от теоретического в зависимости от количества добавки в печи Таммана.

10.0% Al₂O₃ и 19% Fe₂O₃). В шихту вводился избыток 5% углеродистого материала против теоретического по уравнению



Добавка Al₂O₃ вводилась в виде химически чистого глинозема, а Fe₂O₃ в виде размолотой калачевской железной руды, содержащей 96.5% Fe₂O₃ и лишь 0.1% Al₂O₃. Добавки тщательно смешивались с шихтой.

Все опыты проведены при одинаковом режиме: продолжительность—24 часа, температура зерна—около 2400°.

Результаты опытов сведены в табл. 2 и графически изображены на фиг. 1 и 2. Кривые: I—обозначает выход крупнокристаллического продукта (собственно продукт с промышленной точки зрения); II—выход мелкокристаллического продукта (не промышленный продукт, служащий возвратом) и III—общий выход.

Как видим, добавка глинозема снижает выход крупнокристаллического карбида кремния за счет выхода мелкокристаллического продукта; выход последнего даже растет до 1.5% Al₂O₃ в шихте. Добавка же

Fe₂O₃ вызывает рост выхода именно крупнокристаллического карбида кремния. При добавке 1.5% Fe₂O₃ выход крупнокристаллического продукта составляет 160% от выхода его без добавки.

Таблица 2
Зависимость выхода карбида кремния от добавки полуторных окислов в шихту по опытам в печи Эчесона

% добавки		Выход карбида кремния в кг		
Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Крупнокристаллический	Мелкокристаллический	Всего
—	—	—	13.8	27.7
0.5	—	14.0	18.9	32.2
1.5	—	40.2	21.3	31.5
5.0	—	4.4	10.4	14.8
—	0.5	14.7	17.0	31.7
—	1.5	21.9	20.0	41.9
—	3.0	18.8	18.5	37.3
—	6.0	12.6	17.0	29.6

Проведенное нами определение крупности кристаллов продуктов, полученных при различных добавках (табл. 3), ясно указывает на отрицательное влияние Al_2O_3 и положительное— Fe_2O_3 на рост кристаллов карбида кремния.

В табл. 4 даны анализы карбида кремния (крупнокристаллического); глинозем почти нацело удаляется из продукта, содержание же железа указывает на отсутствие его перераспределения в печи во время процесса.

Содержание свободного углерода не указывает на увеличение диссоциации SiC с увеличением добавки, а в случае добавки Fe_2O_3 дает даже его снижение.

Минералогический просмотр показал, что зерна карбида кремния из опытов с добавкой глинозема имеют плохо развитую форму, темную окраску и содержат много непрореагировавшей шихты. При добавке же Fe_2O_3 кристаллы хорошо развиты и чаще зеленого, чем черного цвета.

Опыты в печи Таммана. Опыты в графитовом тигле в печи Таммана проведены в дополнение к опытам в печи Эчесона и в идентичных условиях. Применены были те же сырьевые материалы, длительность опыта большая—3 часа: 1.5 часа—нагрев и 1.5 часа—выдержка при температуре ок. 2200° .

Навеска шихты (87.4 г. песка и 49.4 г. нефтяного кокса+добавка) рассчитана на теоретический выход 50 г SiC. Результаты опытов сведены в табл. 5 и графически изображены на фиг. 3.

Таблица 3

Влияние добавки полуторных окислов в шихту на величину кристаллов карбида кремния

(для крупнокристаллического продукта из опытов в печи Эчесона)

Добавка в %		Содержание зерен в %		
Al_2O_3	Fe_2O_3	крупнее 0.35 мм	0.35—0.18 мм	мельче 0.18 мм
—	—	58.3	39.3	3.8
1.5	—	47.8	46.2	6.9
3.0	—	23.5	62.9	15.7
—	0.5	61.4	34.6	3.9
—	1.5	71.5	24.5	4.0
—	3.0	79.8	17.8	2.4

Таблица 4

Состав карбида кремния в зависимости от добавки полуторных окислов в шихту по опытам в печи Эчесона

% добавки		SiC	Своб	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	RO
Al_2O_3	Fe_2O_3						
—	—	92.36	4.34	1.51	0.41	0.46	0.28
0.5	—	93.27	2.96	2.36	0.64	0.27	0.21
1.5	—	89.32	4.25	1.12	0.66	0.52	0.67
3.0	—	93.50	4.00	0.48	0.98	0.35	0.38
—	0.5	90.70	5.12	2.11	0.67	0.41*	0.38
—	1.5	91.12	3.20	1.93	0.50	2.78	0.44
—	3.0	89.44	2.81	0.11	0.33	7.17	0.26

* Проба на анализ отмагничена.

Влияние добавки Fe_2O_3 в этих опытах аналогично полученному в печи Эчесона. Баланс железа показывает, что оно целиком остается в продукте. Железо определялось нами в кислотной вытяжке без сплавления SiC; это позволяет утверждать, что железо располагается на поверхности кристал-

Таблица 5

Выход карбида кремния в зависимости от добавки полупроцентных окислов в шихту по опытам в печи Таммана

Добавка		Al ₂ O ₃			Fe ₂ O ₃		
в г	в %	Выход в г	Выход в % от теор.	Кол. Al ₂ O ₃ в продукте в г	Выход в г	Выход в % от теор.	Кол. Fe ₂ O ₃ в продукте в г
0.0	0.0	30.8	61.6	0.06	30.8	61.6	0.06
0.71	0.5	25.3	50.6	0.08	31.0	62.0	0.55
2.15	1.5	23.3	46.6	0.11	35.0	70.0	1.80
4.26	3.0	27.95	55.9	0.04	26.7	53.4	3.23
7.12	5.0	30.95	61.9	0.18	28.95	57.9	7.15

лов карбида кремния, чем и объясняется получение зеленых кристаллов даже при содержании его до 17% (в расчете на металл). Глинозем, как и в опытах в печи Эчесона, нацело удаляется из продукта; что касается выходов—картина получается иная: в то время как в печи Эчесона выход падал с увеличением содержания глинозема в шихте, здесь мы наблюдаем сначала падение, а затем возрастание выхода. Это кажущееся противоречие происходит потому, что в печи Таммана кремнезем в значительной степени улетучивается, чем и объясняется сравнительно малый выход продукта. В печи же Эчесона кремнезем из печи не удаляется. Так как добавка глинозема, как мы себе представляем (см. ниже), задерживает реакцию образования SiC, связывая кремнезем, то с увеличением содержания глинозема улет кремнезема уменьшается. При высокой же температуре, когда это соединение разрушается, кремнезем реагирует очень энергично с углеродом, что и повышает выход SiC.

Минералогический просмотр показал, что при значительном содержании глинозема кристаллы получаются мелкие, темного цвета. Образцы же даже с максимальным содержанием железа имеют хорошо развитые кристаллы зеленого цвета.

В ы в о д ы. Присутствие окислов железа в шихте до 2—3% оказывает положительное влияние на выход карбида кремния и способствует образованию более крупных и правильно развитых кристаллов. Наличие весьма значительных количеств железа в продукте не препятствует образованию зеленых кристаллов. Факт получения зеленого карбида кремния с содержанием до 17% железа весьма интересен.

Железо, введенное в шихту, целиком остается в продукте, почти все находится на поверхности его кристаллов и легко может быть удалено кислотной промывкой.

Присутствие глинозема в шихте при получении карбида кремния сказывается отрицательно на процессе. Это отрицательное действие вызывает главным образом ухудшение качества продукта, а именно уменьшает выход крупнокристаллического продукта за счет малоценного мелкокристаллического. Выход же последнего даже несколько растет по сравнению со случаем чистой шихты (до содержания 1.5—2% глинозема в шихте).

В присутствии глинозема карбид кремния получает стремление кристаллизоваться в мечевидные и тонкопластинчатые зерна, т. е. получает формы, наименее выгодные с точки зрения работы продукта как абразива.

Глинозем почти нацело удаляется из продукта, повидимому благодаря испарению.

Результаты данной работы позволяют утверждать, что обычно встречаемое в литературе толкование влияния примесей (в частности полупроцентных окислов) на процесс образования карбида кремния является неверным. Так, окислы железа вместо вредного оказывают положительное влияние на процесс (в известных пределах своего содержания). Механизм положительного влияния может быть нами принят в соответствии с положением, высказанным проф. И. А. Соколовым⁽⁵⁾. Металлическое железо, полученное в результате восстановления окислов, растворяет углерод и тем, активизируя его, сдвигает равновесие реакции восстановления кремнезема, а следовательно и образования карбида кремния в область более низкой температуры, чем и увеличивает зону карбида в печи. Положительное влияние железа может быть объяснено также и тем, что оно растворяет в себе кремний со значительным положительным тепловым эффектом, образуя силицид, а это способствует течению восстановительной реакции. Факт положительного влияния окислов железа на процесс образования карбида кремния хорошо согласуется с работами проф. М. С. Максименко с сотрудниками^(6,7), показавшими положительную роль добавки окислов железа в шихту на скорость образования карбида кальция.

Глинозем оказывает на процесс образования карбида кремния несомненно отрицательное влияние, однако мы не можем согласиться с общепринятым представлением о механизме этого влияния: глинозем не способствует диссоциации карбида кремния, а лишь задерживает реакцию его образования благодаря образованию соединений с кремнеземом.

Восстановление кремнезема из его соединения с глиноземом значительно затрудняется, вследствие чего реакция замедляется и сдвигается в область более высоких температур, что и суживает зону карбида в печи.

Лаборатория абразивных материалов.
ЦНИЛАН.

Поступило
11 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. Billiter, Technische El.-Chemie, IV (1928). ² R. Brunner, ZS. f. El.-Chemie, 40 (1934). ³ E. Vaur, *ibid.* ⁴ C. W. Prescott, W. B. Hinckle, Journ. Am. Chem. Soc., 49 (1927). ⁵ И. А. Соколов, Термодинамика доменного процесса (1933). ⁶ Максименко, Крылов, Трубицын, Борисов, *Металлург*, № 10 (1935). ⁷ Крылов, *Металлург*, № 7 (1937).