

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. Ф. АНТИПИН и Л. И. ИВАНОВА

**ОБРАЗОВАНИЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ
КРИОЛИТО-ГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВОВ**

Изучение реакций взаимодействия кремнезема с криолито-глиноземным расплавом в присутствии алюминия и углерода имеет большое значение для электролитического получения сплавов алюминия с кремнием. Техническое осуществление этого процесса наталкивается на ряд затруднений и неполадок в связи с нарушением нормального режима электролиза. Причины нарушения нормального режима электролиза до настоящего времени не выяснены. Литературные данные по этому вопросу недостаточны и противоречивы; имеются предположения об образовании четырехфтористого кремния⁽¹⁾ и силиката состава $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ⁽²⁾, но специальными опытами это не доказано.

В своем исследовании мы установили, что при электролизе криолито-глиноземных расплавов, содержащих кремнезем, значительную роль играет термическое восстановление кремнезема алюминием по реакции: $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$.

Около 65—75% кремния, введенного в систему, восстановившись по этой реакции переходит в сплав с алюминием.

Опыты проводились в графитовых тиглях при температуре 1000° С. Катодом служил расплавленный алюминий, расположенный на дне графитового тигля; анодом — графитовый стержень, опущенный в электролит. Таким образом, осуществлялась лабораторная модель промышленного электролизера для получения алюминиево-кремниевых сплавов.

В расплаве мы обнаружили не растворимое в плавиковой кислоте серо-зеленое вещество, которое, по данным кристаллооптического анализа, представляет мелкозернистую массу с высоким светопреломлением и соответствует карбиду кремния*. По данным рентгенографического анализа, выделенное вещество является низкотемпературной кубической формой карбида кремния.

На основании данных расчета рентгенограммы вычислена рентгенографическая плотность карбида кремния по формуле:

$$\rho = \frac{NMm_{\text{H}}}{V} = \frac{4 \cdot 40 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}{(4,276 \cdot 10^{-8})^3} = 3,3,$$

где ρ — плотность вещества, N — число молекул в элементарной ячейке, M — молекулярный вес, m_{H} — масса атома водорода, V — объем элементарной ячейки.

* Кристаллооптический анализ производился О. И. Аракеяном; рентгенограмма получена М. С. Белецким, за что выражаем им благодарность.

Вычисленное теоретическое значение плотности полученного нами карбида кремния согласуется с данными Франка ⁽³⁾, по которым плотность карбида кремния колеблется в интервале от 3,1 до 3,3. Химический анализ также подтвердил, что выделенное соединение представляет собой карбид кремния.

Образование карбида кремния в расплаве может происходить по реакции двойного обмена с карбидом алюминия, который всегда присутствует в расплаве: $Al_4C_3 + 3 SiO_2 = 2 Al_2O_3 + 3 SiC$, или по реакции вытеснения: $Al_4C_3 + 3 Si = 4 Al + 3 SiC$,

Возможно также образование карбида кремния из элементов: $Si + C = SiC$.

Установлено, что карбид кремния не образуется в расплаве в отсутствие металлического алюминия при температуре 1000°С. Следовательно, восстановления кремнезема углеродом по реакции: $SiO_2 + 2C = Si + 2CO$ в указанных условиях не происходит. Для этой реакции нужна более высокая температура (порядка 1600°С).

В присутствии же металлического алюминия содержание карбида кремния увеличивается с увеличением времени выдержки расплава в печи (табл. 1).

Таблица 1

Содержание SiC в расплаве (в вес. %)

	Содержание SiO ₂ в расплаве до опыта в %	Продолжительность опыта в часах		
		1	3	6
Расплав с металлич. алюминием	9	0,59	1,57	2,14
Расплав без металлич. алюминия	9	не обнаруж.	не обнаруж.	не обнаруж.

Протекание вышеуказанных реакций подтверждается также термодинамическими расчетами максимальных работ и констант равновесия при температуре 1300°К. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Р е а к ц и я	Макс. работа в кал.	Константа равновесия
$3SiO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Si$	+143183	$1,20 \cdot 10^{24}$
$Al_4C_3 + 3SiO_2 = 2Al_2O_3 + 3SiC$	+186394	$2,20 \cdot 10^{31}$
$Al_4C_3 + 3Si = 4Al + 3SiC$	+ 51701	$4,95 \cdot 10^8$
$Si + C = SiC$	+ 27891	$4,90 \cdot 10^4$
$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$	— 47236	$1,13 \cdot 10^{-8}$

Образование карбида кремния при электролитическом получении сплавов алюминия с кремнием способствует нарушению нормального режима электролиза, так как карбид кремния, являясь химически очень стойким соединением, будет постепенно накапливаться в электролитных ваннах.

Всесоюзный алюминиево-магниевый
научно-исследовательский институт

Поступило
19 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. П. Баташев и Я. И. Журин, *Металлург*, 2, 66 (1933). ² В. П. Машовец и Е. С. Артоболевская, *Тр. НИИС алюминия*, 9, 5 (1934). ³ L. Frank, *Stahl u. Eisen*, 17, 485 (1897).