

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. В. ГЕЛЬД и О. А. ЕСИН

ШЛАКИ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКИСЬ КРЕМНИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 24 XI 1949)

1. В жидких металлургических шлаках, представляющих собой ионные растворы, кремний находится в форме кремнекислых анионов (см. например, (1)). В последних атомы Si обычно связаны друг с другом при посредстве кислорода. Однако существование SiO и относительно легкоплавкого аналога его SnO позволяет предполагать, что в расплавленных шлаках, полученных в сильно восстановительных условиях, присутствуют также и такие кремнекислородные комплексы, часть атомов Si в которых связана непосредственно друг с другом. Подобные расплавы можно формально рассматривать как системы, содержащие, наряду с SiO₂, также и SiO.

Действительно, Я. С. Щедровицкий (2) обнаружил, что в шлаках ферросилициевых печей суммарное содержание компонентов превосходит 100%, считая весь Si связанным в виде SiO₂. Он указал, что эта невязка может быть устранена допущением присутствия в шлаке до 13% SiO. В (3,4) также высказываются предположения о наличии SiO в шлаках, но отсутствуют экспериментальные обоснования.

2. Проведенный химический анализ многих образцов шлаков, образующихся при выплавке 45—75% ферросилиция, силикокальция, силикоциркония, кремния, безуглеродистого феррохрома и других сплавов, подтвердил наблюдение Щедровицкого. В ряде случаев сумма достигает даже 120—130%.

Объяснить это обстоятельство присутствием в шлаке королек металла нельзя. Так например, при выплавке 45% ферросилиция шлак имел следующий состав: 50,96% SiO₂, 28,4% Al₂O₃, 15,63% CaO, 10,67% (MgO + BaO), 1,28% FeO, Σ = 106,9%

Допуская даже, что все содержащееся в шлаке железо (1,28% FeO) находится в форме королек Fe, Si, находим, что искажение результатов химического анализа не превосходит 1,2%. Таким образом, значительная доля расхождения (6,9% — 1,2% = 5,7%) обязана, по-видимому, присутствию в шлаке 15,7% SiO. Подобные расчеты для других шлаков дают от 10 до 30% SiO.

Эти цифры, несомненно, занижены, так как минералогическое исследование образцов подтвердило наличие в них магнетита.

3. Существование жидких шлаков со значительно большим содержанием окиси кремния вытекает из следующих фактов. Изучение дымовых налетов и возгонов с помощью электронного микроскопа (5) показало, что они состоят из сферических пылинков, образовавшихся в результате окисления тумана SiO. Стекловидное состояние налетов, их состав (содержание до 85% SiO) и сферическая форма частиц пыли

позволяют думать, что конденсация SiO проходила через предварительное образование жидкой фазы, богатой окисью кремния.

Дополнительным подтверждением этого является образец шлака*, полученный при выплавке 75% ферросилиция. Струйки шлака затвердели здесь в виде причудливого сплетения червеобразных натеков. Они состоят из двух четко разграниченных слоев состава, приведенного в табл. 1, что в пересчете дает минимум 80,22% SiO в первом и 19,08% SiO во втором слое. Иными словами, расплавленный шлак в печи расслаивается на две жидкие фазы, одна из которых сильно обогащена окисью кремния.

Таблица 1

Состав шлака в %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Σ
Внешний слой (I)	126,20	1,45	0,39	0,63	1,69	130,36
Внутренний слой (II)	82,50	10,79	1,36	12,94	3,36	110,95

4. Иммерсионное исследование показало, что значительная масса материала второго слоя состоит из кристалликов с большим коэффициентом преломления (около 2,0, судя по рельефу и полоске Беке), близким к таковому для синтетических препаратов SiO⁽⁶⁾. Кроме того, в нем содержится бесцветное стекло с низким показателем преломления и β-кристобалит.

Первый слой образца по внешнему виду напоминает ранее описанный шар⁽⁵⁾, выдутый горновыми газами на колошнике печи, выплавляющей 75% Fe, Si. В тонком шлифе препарат совершенно непрозрачен.

Микроскопически внешний слой неоднороден и состоит из мелких светлых (в отраженном свете) частиц сферической формы (от 0,001 до 0,12 мм), цементированных темным материалом, сходным с веществом внутреннего слоя. Сравнение отражательных характеристик глобулей и рентгенограмм с эталоном, приготовленным из порошка кремния, показало, что сферические частицы образованы металлическим кремнием.

Размер глобулей кремния закономерно увеличивается от внешней поверхности образца к границе раздела слоев. Такое распределение частиц не является седиментационным, так как наблюдается как в горизонтальных, так и в вертикальных участках контактной зоны.

5. Против предположения о том, что периферийный слой шлака в расплавленном состоянии содержал капельки кремния, говорят следующие факты.

Известно⁽⁷⁾, что при высоких температурах металлический кремний интенсивно реагирует с кислыми шлаками, образуя SiO. Поэтому мелкодисперсная эмульсия Si в SiO₂ в условиях металлургических печей мало вероятна.

Из диаграммы состояния системы CaO — Al₂O₃ — SiO₂ известно, что шлаки, содержащие 10,79% Al₂O₃, не расслаиваются на две жидкости. Ввиду этого факт расслоения не позволяет трактовать двухслойный шлак как продукт затвердевания обычных систем, одна из которых лишь эмульгировала кремний. Необходимо принять наличие в шлаке растворенной SiO, присутствие которой изменило пределы расслаивания.

* Образец любезно предоставлен нам Я. С. Щедровицким и А. А. Фроловым.

Наконец, так как температура плавления кремния (1414°) ниже, чем выпуска шлака (1600°), то вследствие перегрева первого его капельки могли бы быстро укрупняться и распределяться по седиментационному закону. Последнего, однако, не наблюдается.

Все это указывает, что глобулы кремния отсутствовали в материнской жидкой фазе, а возникли при ее охлаждении в результате реакции $2\text{SiO} = \text{Si} + \text{SiO}_2$. Распределение их в толще слоя обусловлено условиями остывания.

6. Изложенное позволяет считать несомненным существование жидких шлаков, содержащих кремнекислородные комплексы, в которых атомы кремния частично соединены друг с другом непосредственно, а частично — через атомы кислорода.

При взаимодействии их с относительно легко восстанавливаемыми окислами (FeO , MnO) происходит образование металла и увеличение числа связей через атомы кислорода. Поэтому концентрация FeO и MnO в таких шлаках должна быть невелика.

Напротив, в присутствии трудно восстанавливаемых окислов металлов (MgO , CaO) комплексы, присоединяя ионы кислорода, разрываются по связям $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, а ионы Me^{2+} не превращаются в металл.

7. Шлаки, содержащие окиси кремния, играют существенную роль в ряде металлургических производств. В дополнение к указанным выше можно привести выплавку электростали в кислых печах кремневосстановительным процессом. В частности, происходящее здесь сильное дымообразование во время рафинировки, иногда сопровождающееся выносом из печи хлопьев, близких по составу к SiO_2 , можно объяснить промежуточным образованием SiO , его испарением и последующим догоранием. Далее, М. М. Карнаухова⁽⁸⁾ указал также на возможность восстановления SiO_2 до SiO в кислом мартеновском процессе. Наконец, низкое использование кремния при выплавке безуглеродистого феррохрома тоже частично связано с промежуточным образованием SiO , а также CrO . Их присутствие удается обнаружить в пробах шлака во время рафинирования рудно-известкового расплава силикохромом. Суммарное содержание всех компонентов шлака, если считать на SiO_2 и Cr_2O_3 , здесь также превышает 100%.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
14 X 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Есин, Электролитическая природа жидких шлаков, Свердловск, 1946.
² Я. С. Шедровицкий, Металлург, № 9, 86 (1934). ³ А. Хейнман, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 1439 (1946). ⁴ C. Zarffe and C. Simes, Iron Age, 22 and 29 (1942). ⁵ П. В. Гельд, О. А. Есин, Н. Н. Буйнов и Р. М. Леринман, ДАН, 67, № 9 (1949). ⁶ П. В. Гельд и М. И. Кочнев, ЖПХ, 21, 1249 (1948). ⁷ П. В. Гельд, Сталь, № 8, 706 (1947). ⁸ М. М. Карнаухова, Металлургия стали, ч. II, 1934.