

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. А. АЛФЕРОВ, М. С. БЕЛЕЦКИЙ и Е. Б. ГАСИЛОВА

**О ПРИРОДЕ КРИСТАЛЛОВ АБРАЗИВНОГО КАРБИДА  
КРЕМНИЯ***(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 7 I 1950)*

Несмотря на простоту химической реакции между кремнеземом и углеродом, в результате которой получается карбид кремния, механизм образования его кристаллов, обладающих абразивными свойствами, не изучен, хотя этот механизм имеет, кроме теоретического, также большое практическое значение.

Согласно имеющимся литературным данным <sup>(1)</sup>, в результате нагревания кремния с углеродом в вакууме при 1220—1400° образуется карбид кремния, а при нагревании кремнезема с углеродом при 1510—1660° — «аморфный» карбид кремния и силоксикон <sup>(2)</sup>.

Изучение реакции между молекулой кремнезема и 3 молекулами углерода показало, что в интервале 1520—1550° образуется мягкое, ватообразное зеленое вещество, которое, согласно нашим рентгенографическим исследованиям, является кристаллическим. Измеренная пикнометрическая плотность этого вещества оказалась равной 3,17, кристаллическая решетка его — кубическая с постоянной 4,36 Å. Вычисленный на основании этих данных молекулярный вес образовавшегося соединения получился 40,05, что совпадает с молекулярным весом карбида кремния. Все это свидетельствует о том, что исследованное вещество является карбидом кремния кубической модификации. На полученных рентгенограммах не обнаружены какие-либо дополнительные линии, которые могли указать на образование иных соединений.

Таким образом, наши результаты не подтверждают литературных данных об образовании при указанных условиях «аморфного» карбида кремния и силоксикона. Силоксикон вообще является гипотетическим соединением, ибо до сего времени ни кристаллографически, ни рентгенографически оно не изучено и свойства его не описаны. Что касается «аморфного» карбида кремния, то название это следует считать условным и относящимся к карбиду кремния кубической модификации.

Температура образования карбида кремния, применяемого в качестве абразивного материала, точно не установлена и единого взгляда на механизм его образования до настоящего времени нет. Некоторые авторы <sup>(3)</sup> указывают, что «аморфный» карбид кремния переходит в кристаллический между 1800 и 1950°, т. е. в твердом состоянии. Однако проведенное нами специальное исследование не подтверждает наличия этого превращения.

Образцы карбида кремния кубической модификации, приготовленные путем нагревания при 1600° чистого кварцевого песка с нефтяным коксом, содержавшие 98,26—99,89% SiC, нагревались при 1800, 2000 и 2200° в печи с восстановительной атмосферой в течение часа, затем

охлаждались вместе с печью, после чего были исследованы рентгенографически в медном излучении методом порошков.

Данные расчетов серии рентгенограмм одного из опытов, давшего результаты, полностью совпадающие с другими параллельными опытами, показаны в табл. 1.

Таблица 1

Т-ра нагревания	Среднее значение постоянной кристаллической решетки в Å
Исходный образец	4,38
1800°	4,45
2000°	4,40
2200°	4,39

Из приведенных данных видно незначительное изменение постоянной кристаллической решетки, что может быть объяснено растворением и последующим испарением каких-то примесей. На полученных рентгенограммах не появлялись какие-либо другие интерференционные линии, которые свидетельствовали бы о превращении карбида кремния кубической модификации в иную модификацию. Только на рентгенограммах от образцов, нагретых выше 2200°, видны линии от

графита, появившегося в образце в результате термического разложения карбида кремния. Кремний в образцах не сохранился, так как упругость его паров при этих температурах очень высока. В соседних несколько охлажденных участках печи обнаруживались сравнительно крупные кристаллы гексагонального карбида кремния.

Аналогичные результаты получены при рентгенографическом исследовании силитовых стержней, бывших в употреблении при различных температурах. При этом установлено, что исходные силитовые нагреватели, а также нагретые до 2150—2200° состояли из карбида кремния кубической модификации. При нагревании их при более высоких температурах от карбида кремния оставался графит, а в некоторых местах, удаленных от стержней, были обнаружены также крупные кристаллы гексагонального карбида кремния.

На основании изложенного следует сделать вывод, что образующийся в промышленных печах абразивный карбид кремния является не продуктом непосредственного превращения кубического карбида кремния в твердом состоянии, а, вероятнее всего, результатом кристаллизации из газообразной фазы.

Тот факт, что абразивный карбид кремния всегда представляет собой хорошо сформированные кристаллы, также подтверждает, что образование их происходит из газовой фазы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
абразивов и шлифования  
Ленинград

Поступило  
11 XI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. N. Fring, Journ. Chem. Soc. London, **93**, 2101 (1905); G. Tammann, Zs. anorg. allg. Chem., **115**, 141 (1921). <sup>2</sup> L. E. Saunders, Trans. Am. Electrochem. Soc., **12**, 425 (1912); O. Ruff u. M. Kouschak, Zs. Elektrochem., **32**, 515 (1926); E. Baur, ibid., **38**, 69 (1932); R. Brunner, Zs. anorg. allg. Chem., **217**, 157 (1934). <sup>3</sup> S. A. Tucker and A. Lamper, Journ. Chem. Soc., **28**, 850 (1906); H. W. Gillett, Journ. Phys. Chem., **51**, 213 (1911).