ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНОГО КРЕМНИЯ

Х.Нишанов, С.Алиев

Мақолада кукунли абразив карбид кремний (SiC) олишнинг физик-кимёвий технологиясини яратиш долзарблиги ва истиқболлилиги асослаб берилган. Термодинамик жараёнлар назарий таҳлил этилган ва ҳисоблаш натижалари келтирилган.

***Калит сўзлар**:кремний карбиди, кукунли кремний, муассанит, абразив, карборунд, Гиббс энергияси, термодинамик чидамлилик, микрозод таҳлили.*

В работе показана актуальность и перспективность разработки технологии получения порошкового абразивного карбида кремния (SiC). Проведен теоретический анализ термодинамических процессов и приведены результаты расчета.

***Ключевые слова**: карбид кремния, порошковый кремний, муассанит, абразив, карборунд, энергия Гиббса, термодинамическая прочность, микрозондовый анализ.*

In this article shows the urgency and prospects of working out reception of powder abrasive carbide of silicon (SiC) technology. The theoretical analysis of thermodynamic processes is carried out and results of calculation are summarized.

***Key words**: silicon carbide, silicon powder, moissanite, abrasive carborundum, Gibbs energy, thermodynamic strength microprobe analysis.*

Порошковый кремний широко используется в металлургии и в химической технологии ряда других новых материалов в качестве незаменимой лигатуры [1]. Другое направление, появившееся за последние 15 лет, связано с получением полупроводниковых пластин из порошка кремния, которые применялись в качестве основания (подложки) для выращивания пленок чистого кремния для фотовольтаики [2]. Впервые была использована пластина, отформованная из порошкового кремния в качестве базы для фотоэлектрического солнечного элемента.

Авторами работ [3-5] была предложена и развита физико-химическая технология получения поликристаллических пластин из порошкового кремния для солнечных элементов с *р-п*- переходом. Был

раскрыт механизм формирования поликристаллических зерен при механическом сжатии и их укрупнения при термической обработке. Микрозондовым анализом выявлен примесный состав пластины как в зернах, так и на границах зерен поликристалла кремния.

Наряду с исследованиями по созданию на основе порошкового кремния солнечных элементов был проведен анализ возможностей применения порошков кремния и его соединений с другими элементами в иных перспективных отраслях материаловедения. Одной из таких отраслей является технология получения порошков карбида кремния.

Важное направление порошковой технологии связано с ростом потребности на резку и механическую переработку новых металлических, керамических и других твердых или хрупких, в том числе, натурных материалов.

Для увеличения роста развития народного хозяйства страны необходимо создавать технологии, направленные на использование местного сырья.

При комплексном воздействии различных факторов известные металлические и керамические материалы не могут обеспечить жизнеспособность конструкций, из которых они изготовлены. Требуется создание новых типов металлических и неметаллических материалов, работающих в особо сложных условиях. Среди неметаллических тугоплавких соединений, являющихся основой обширного класса материалов со специальными физическими свойствами, ведущее место занимает карбид кремния – *SiC*.

Карбид кремния *SiC* (природный минерал – муассанит) из-за высокой твердости и превосходных абразивных свойств используется в основном для изготовления шлифовальных материалов. Его применяют также для изготовления карбидокремниевых огнеупоров на кремнеземистой, алюмосиликатной и нитридной связках. По своим электрофизическим свойствам *SiC* занимает промежуточное положение между алмазом и кремнием. На основе карбида кремния получают нагреватели для печей сопротивления. В теплоэнергетике карборунд применяют в составе огнеупорных масс в качестве заполнителя для футеровки ошипованных экранов топок энергетических котлов. Плитками из карбида кремния футеруют гидроциклоны, которые применяют при обогащении железных, марганцевых и других руд. *SiC* используют для раскисления жидкой стали. Карбид кремния применяют в составе композиционных жаростойких материалов, при обработке кремниевых и германиевых пластин, а также при изготовлении полупроводников. [6]

Природный карбид кремния можно найти только в ничтожно малых количествах в некоторых типах метеоритов и в месторождениях корунда и кимберлита. Практически любой карбид кремния, реализуемый в мире, в том числе и в виде муассанитового украшения, является синтетическим. Из-за редкости нахождения в природе муассанита, карбид кремния, как правило, имеет искусственное происхождение. Простейшим способом производства является спекание кремнезема с углеродом в графитовой электропечи Ачесона при высокой температуре 1600-2500 °*C*. [7]

Существуют две кристаллические модификации карбида кремния *b-SiC* и *a-SiC*. Относительно низкотемпературная модификация *b-SiC* имеет гранецентрированную кубическую решетку (*a* = 0,436 нм). При температуре 2100 °*C* и выше *b-SiC* превращается в высокотемпературную модификацию *a-SiC*, имеющую слоистую структуру с гексагональной решеткой. В промышленности и технике используют в основном *a-SiC*, поэтому можем привести следующие основные свойства и технологии получения карбида кремния этой модификации. Теплота образования карбида кремния из элементов: ΔI_{fab} = -71,9 кДж/моль; его теплоемкость C^o_p = 26,75 Дж/(моль×К); его энтропия: S^o_{298} = 16,49 Дж/(моль×К).

В системе *Si-C* образуется единственное химическое соединение SiC, называемое карборундом. Это соединение не плавится, а перитектически преобразуется при 2545°C с образованием раствора углерода в жидком кремнии и графите. Зависимость изменения энергии Гиббса при реакции образования *SiC* из элементов от температуры описывается уравнениями:

$Si_т + C_т = SiC_т$; $\Delta G^o_{298\text{-}1683\ K}$ = *-53510+6,95 T Дж/моль*,

$Si_ж + C_т = SiC_т$; $\Delta G^o_{1683\text{-}200\ K}$ = *-100600+34,9 T Дж/моль.*

При разработке соответствующей технологии необходимо учитывать, что с повышением температуры термодинамическая прочность *SiC* уменьшается [8].

Карбид кремния получают путем восстановления кремния из кремнезема (кварцевого песка) углеродом (нефтяного кокса) в электрических печах сопротивления [9]. Процесс в общем виде можно описать следующей балансовой реакцией:

$$SiO_2+3C=SiC+2CO,\ \Delta G=555615-322,11T\ Дж/моль.$$

Теоретический расчет показывает, что температура начала реакции (то есть условия равновесия реакции $\Delta G^o_т = 0$ при P_{CO} = *101,3 кПа*) равна 1725 *K* (1452 °*C*). В реальных условиях процесс получения

карбида кремния происходит с участием газообразного монооксида *SiO* – газ. Поэтому термодинамический анализ условий получения *SiC* ведется с учетом реакций образования *SiO* – газ и взаимодействия его с углеродом до *SiC*. В промышленном карбиде кремния, как продукте восстановительных процессов, протекающих в шихте, состоящей из кварцевого песка и нефтекокса, присутствуют корольки чистого кремния. Наличие фазы чистого кремния можно объяснить восстановлением кремнезема до кремния или, что более вероятно, диспропорционированием метастабильного ниже 1870 °*C SiO* – газ по реакции:

$$2SiO_{(газ)} \rightarrow Si + SiO_2.$$

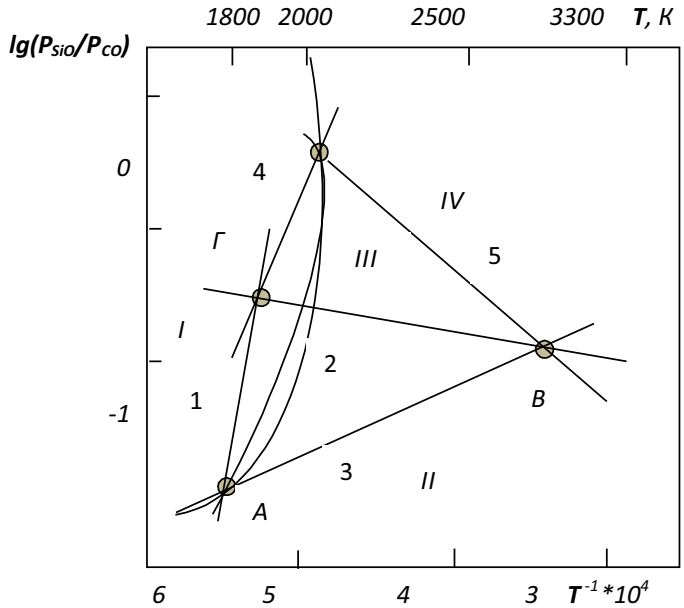

Рис. 1. Диаграмма термодинамической стабильности фаз в системе Si-O-C в зависимости от температуры и логарифма отношения P_{SiO}/P_{CO}, области: I – кремнезема; II – твердого углерода; III – карбида кремния; IV – кремния.

Для подробного термодинамического анализа химического процесса получения карбида кремния необходимо комплексно рассмотреть температурные условия равновесия приведенных ниже шести реакций [10]:

$SiO_2 + C = SiO_г + CO_г$; $lgK_1 = lg(P_{SiO2}/P_{CO}) = -(35444/T) +17,19$, (1)

$2SiO_2 + SiC = 3SiO_г + CO_г$; $lgK_2 = lg(P^3_{SiO2}/P_{CO}) = -(4583/T) +34,145$, (2)

$SiO_2 + 2C = SiO + CO_г$; $lgK_3 = lg(P_{CO}/P_{SiO2}) = -(4583/T) +0,141$, (3)

$SiO_2 + SiO_ж = 2SiO_г$; $lgK_4 = lg(P^2_{SiO2}) = -(33020/T) +15,05$, (4)

$SiO_г + SiC = 2Si_ж + CO_г$; $lgK_5 = lg(P_{CO}/P_{SiO2}) = -(9239/T) +4,36$, (5)

$SiO_г + C = Si_ж + CO$; $lgK_6 = lg(P_{CO}/P_{SiO2}) = -(2424/T) +2,14$, (6)

Проведен термодинамический расчет процесса и результаты в координатах $P_{SiO}/P_{CO} – 1/T$ представлены на рис. 1. Область стабильного существования *SiC* ограничена реакциями (1), (3) и (5), а кривые 1-6 описывают равновесие реакций и характеризуют условия сосуществования (при определенных значениях P_{SiO2}/P_{CO2} и температурах) некоторых фаз, указанных в таблице 1.

Таблица 1.

Линия	1	2	3	4	5	6
Сосуществующие конденсированные фазы	SiO_2 и C	SiO_2 и SiC	SiC и C	SiO_2 и Si	SiC и Si	C и Si

В точках пересечения линий с газовой фазой сосуществуют следующие конденсированные фазы, приведенные в таблице 2.

Таблица 2.

Точка пересечения	А	В	Г
Сосуществующие фазы	SiO_2, SiC, C	SiO_2, SiC, Si	SiC, Si, C

Внимание к развитию производства абразивного, алмазного инструмента и инструмента из сверхтвердых материалов обуславливается постоянной тенденцией к увеличению удельного веса абразивной обработки в промышленности, потенциальными возможностями увеличения производительности труда при внедрении новых современных процессов такой обработки.

В настоящее время основными производителями и поставщиками карбида кремния и абразивного инструмента являются Россия и Китай.

Проведенные в лабораторных и полупроизводственных условиях АО «Андижанмаш» предварительные эксперименты свидетельствуют о реальной возможности доработки и наладки производства такого инновационного продукта из местного сырья. Для получения карбида кремния Узбекистан располагает необходимыми сырьевыми ресурсами (Навоийская и Бухарская области).

Если в будущем будет налажено производство карбида кремния и на его основе абразивного инструмента, то отпадет потребность в импорте, а при насыщении рынка появится возможность экспортировать выпускаемую продукцию.

Потенциальными потребителями инструмента из карбида кремния являются Ташкентский мраморный завод, Газалкентский камнеобрабатывающий комбинат, а также малые предприятия Самаркандской, Бухарской, Навоийской и Андижанской областей, специализирующиеся на выпуске мрамора и изделий из природного камня. Абразивные инструменты также широко используются для токарной, фрезерной обработки металлических изделий и резки металлов.

Литература:

1. В.П.Макаров, З.К.Казакбаева, К.В.Макаров. // Вестник КРСУ.- 2002.- №2.- С.14-16

2. Dahlberg Reinhard. Silicon layer solar cell. Patent № EP0048366 (1982.03.31).

3. Р.Алиев, Б.М.Абдурахманов, Л.Олимов, Э.Мухтаров. Разработка технологии получения и электрофизические свойства поликристаллических кремнивых пластин для солнечных элементов. // Гелиотехника.- 2005.- № 3.- С.79-82.

4. Р.Алиев, Э.Мухтаров. Исследование возможности получения полупроводниковых пластин из порошкового сырья. // Научный вестник.- Андижан.- 2006.- №1.- С.18-24.

5. R.Aliev. Polycrystalline wafers from powder Silicon for Solar cells. Lumpert Academic Publishing. Heinrich-Bocking-Str. 6-8, 66121 Saarbrucken, Deutschland. 2014. - 92 p.

6. Минералогическая энциклопедия. Под ред. К. Фрея: Пер. с англ. Л.: Недра, 1985.- 512 с.

7. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Физикохимия и технология электроферросплавов. – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2005. – 448 с.

8. Куликов И. С. Термодинамика оксидов. Справочник._М.: Металлургия, 1986.- 344 с.

9. Лаптев Д.М., Васильев В.В., Мизин В.Г., и др. Термодинамические характеристики в системе Si-O-C. // Изв. вузов. Черная металлургия.- 1982.- № 3.- С. 9-15.

10. Миндин В.Ю., Мазмишвили С.М. Термодинамический анализ взаимодействия в системе двуокись кремния-углерод. // Журнал прикладной химии.- 1984.- №5.- С.1204-1206.

Андижон давлат университети,
2015 йил 8 октябрда қабул қилинган.
(Тақризчи: проф. Р.Алиев)