

УДК 661.631

М.Т. Соколов, доцент; В.В. Белоусова, канд. техн. наук

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ  $\text{SiO}_2 - \text{C}$  И  $\text{SiO}_2 - \text{SiC}$** 

In this work reduction of  $\text{SiO}_2$  in the system  $\text{SiO}_2 - \text{C}$  and  $2\text{SiO}_2 - \text{SiC}$  has been studied. The influence of the time interaction, temperature and addition  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on weight loss of samples has been established. Products of reduction  $\text{SiO}_2$  have been investigated by X-ray phase analysis and chemical analysis.

При электротермическом восстановлении природных фосфатов с целью получения элементарного фосфора возможно протекание кремнеземвосстановительных процессов. Одним из продуктов этих процессов является газообразный монооксид кремния, который, как показано [1], может непосредственно участвовать в восстановлении фосфатной составляющей фосфорита.

В работах, выполненных ранее [2, 3], было сделано предположение, что восстановление кремнезема углеродом протекает в две стадии через карбидообразование согласно уравнениям:



причем реакция (2) является более медленной. Это предположение сделано исходя из следующего: во-первых, при увеличении температуры взаимодействия смеси  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  с 1400 до 1650<sup>0</sup>С наблюдается накопление в продуктах реакции карбида кремния; во-вторых, потеря массы данной смесью при температуре 1600–1650<sup>0</sup>С соответствует суммарной потере массы за счет первой (при полном протекании реакции (1)  $\Delta m = 26\%$ ) и второй стадий (потерю массы рассчитывали по количеству  $\text{SiO}$ , израсходованному на восстановление фосфорита) [3].

С целью проверки высказанного предположения в данной работе изучено взаимодействие в смесях  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  и  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ . В качестве исходных веществ использовали графит с содержанием основного вещества 97%, реактивный  $\text{SiO}_2$  марки ч. д. а. и карбид кремния, из которого предварительно удаляли примесь  $\text{SiO}_2$  обработкой плавиковой кислотой и прокаливанием при 1000<sup>0</sup>С.

Экспериментальное исследование проводили в высокотемпературной печи СШВЛ. Навески смесей  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  и  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  в молибденовых тиглях одновременно помещали в печь и нагревали со скоростью 10 град/мин в атмосфере азота или в вакууме (15–30 Па). После достижения заданной температуры и выдержки печь с образцами охлаждали. Образцы взвешивали для определения потери массы и подвергали химическому и физико-химическому методам анализа.

Навески смесей  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  и  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  во всех опытах были постоянными и отличались между собой на 26%, что соответствует потере массы образцом  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  за счет удаления  $\text{CO}$  в газовую фазу на первой стадии (уравнение 1). После удаления  $\text{CO}$  данная смесь должна вести себя аналогично смеси  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ . Эти рассуждения верны в том случае, если скорость реакции (2) мала по сравнению со скоростью реакции (1) и эти взаимодействия идут последовательно.

Исследование взаимодействий в смесях  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  и  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  проведены при температуре 1600<sup>0</sup>С, время выдержки образца изменяли от 5 до 150 мин. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2. Приведенные данные показывают, что в

атмосфере азота при увеличении времени выдержки до 150 мин навеска смеси  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  уменьшается с 1,1170 г до 0,7242 г, а смеси  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  – с 0,8274 г до 0,5782 г (рис. 1).

Потеря массы образцами наблюдается до 90-минутной выдержки, далее она незначительна и достигает при выдержке 150 мин для смеси  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  35,2%, а для смеси  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  – 30,0% (рис. 2), навески смесей  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  и  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  при температуре  $1600^\circ\text{C}$  даже при выдержке 150 мин не сравнялись по массе. Расхождения потери массы смесью  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  с данными работы [3], вероятно, связаны с различием условий отвода газообразных продуктов взаимодействия. В работе [3] использовали молибденовые чашечки размером  $20 \times 20$  мм и высотой 8 мм, а в данном исследовании – тигли с внутренним диаметром 13 мм и высотой 30 мм.

Исследования, проведенные на установке непрерывного взвешивания образца, показали, что восстановление  $\text{SiO}_2$  углеродом и карбидом кремния начинается при одной и той же температуре, а именно  $1600^\circ\text{C}$ . До  $1600^\circ\text{C}$  потеря массы образцами  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  и  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  составляет 6 и 3% соответственно. При  $1600^\circ\text{C}$  восстановление кремнезема карбидом кремния протекает недостаточно интенсивно. Восстановление же  $\text{SiO}_2$  углеродом не получает развития, так как частицы кремнезема, по-видимому, покрываются образующимся карбидом кремния, затрудняющим доступ углерода к  $\text{SiO}_2$ . Можно предположить, что введение в смесь  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  добавки, разрушающей карбид кремния, должно интенсифицировать взаимодействие диоксида кремния с углеродом. Такой добавкой может быть  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [2, 4]. Экспериментальное исследование показало, что введение добавки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5% мас.) в исследуемые смеси снижает температуру начала взаимодействия для смеси  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  до  $1300^\circ\text{C}$  и не оказывает существенного влияния на смесь  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ . С другой стороны, в опытах, проведенных в высокотемпературной печи, было получено, что при температуре  $1600^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона при времени выдержки 90 мин потеря массы смесью  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  с добавкой оксида железа составляет 44% (без добавки – 30,8%), а смесью  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  с добавкой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 28% (без добавки – 24,8%). Причем масса образца  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  с добавкой оксида железа после выдержки в течение 90 мин приблизилась к массе образцов  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  как с добавкой, так и без добавки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 1). В продуктах взаимодействия смеси  $\text{SiO}_2 + \text{C} + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  с помощью рентгенофазового анализа обнаружены непрореагировавший  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$  и пики, которые можно отнести либо к карбидам железа ( $\text{FeC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ), либо к силицидам железа ( $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ), либо к их смеси. Из-за ограниченности числа линий на рентгенограммах и близких межплоскостных расстояний этих соединений отдать предпочтение какому-то одному или нескольким веществам не представляется правомерным. Термодинамический анализ системы  $\text{SiO}_2 - \text{C} - 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  указывает на возможность образования карбида железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Согласно химическому анализу, остаточное содержание углерода в продуктах взаимодействия составляет менее 1%, а соотношение (мольное)  $\text{SiO}_2$  к  $\text{SiC}$  приблизительно равно 2. При этом рентгенограммы продуктов взаимодействия смеси  $\text{SiO}_2 + \text{C} + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC} + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  аналогичные. Приведенные факты также подтверждают предположение о двухстадийности процесса восстановления кремнезема углеродом.

Исследования, проведенные в условиях вакуума, показали, что разряжение в рабочей зоне печи интенсифицирует процесс восстановления  $\text{SiO}_2$  как углеродом, так и карбидом кремния (рис. 1, 2). Потеря массы при температуре  $1600^\circ\text{C}$  уже при времени выдержки 30 мин достигает 86,7% для смеси  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  и 77% для смеси  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  (рис. 2).

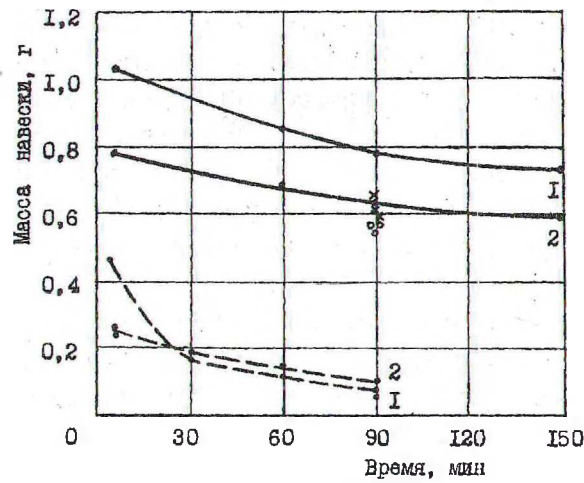


Рис. 1. Зависимость массы образцов  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  (1),  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  (2) от времени выдержки при температуре  $1600^\circ\text{C}$ : — в атмосфере инертного газа; - - - в вакууме; x – масса образцов  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  с добавкой 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; o – масса образцов  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  с добавкой 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

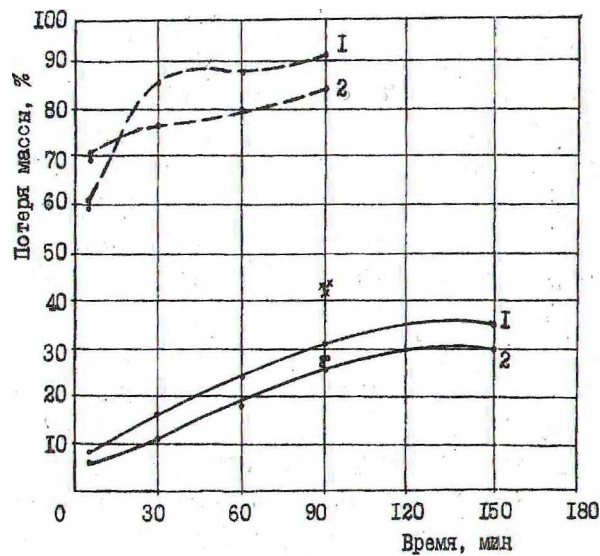


Рис. 2. Зависимость потери массы смесями  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  (1),  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  (2) от времени выдержки образцов ( $T = 1600^\circ\text{C}$ ): — в атмосфере инертного газа; - - - в вакууме; x – масса образцов  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  с добавкой 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; o – масса образцов  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  с добавкой 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Увеличение времени выдержки до 90 мин не приводит к существенному увеличению потери массы (для смеси  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  она составляет 94%, а для смеси  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  – 85%). На графике, приведенном на рис. 1 (пунктирные линии), показано, что навески образцов сравнялись по массе уже при выдержке 30 мин, вероятно, первая стадия восстановления  $\text{SiO}_2$  углеродом, описываемая уравнением (1), завершилась и далее взаимодействие идет по уравнению (2), что подтверждают результаты химического и рентгенографического анализов. Полученные результаты исследования взаимодействия в смесях  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  и  $2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  позволяют сделать следующие выводы:

- восстановление  $\text{SiO}_2$  углеродом до монооксида кремния протекает в две стадии (через карбидообразование), причем вторая стадия является лимитирующей;
- добавка оксида железа (III) способствует восстановлению  $\text{SiO}_2$  углеродом, что связано, очевидно, с устранением экранирующего действия  $\text{SiC}$ ;
- в условиях вакуума значительно интенсифицируются взаимодействия  $\text{SiO}_2$  как с углеродом, так и с карбидом кремния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов М.Т., Шепелева В.В., Гаркович Н.В. Термодиссоциация и восстановление фосфатов кальция в присутствии кремнезема // ЖПХ. – 1992. – Т. 65, № 3. – С. 481–486.
2. Гельд П.В., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления. – Свердловск: Metallurgizdat, 1957. – 646 с.
3. Соколов М.Т., Печковский В.В., Шепелева В.В. и др. Восстановление кварцита при электротермическом получении фосфора // ЖПХ. – 1989. – Т. 62, № 11. – С. 2441–2444.
4. Коневский М.Р. Совместное восстановление фосфата кальция и кремнезема углеродом в системе  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2$  // Тр. ЛенНИИГИПРОХИМ. Исследования в области химической электротермии. – 1970. – Вып. III. – С. 3–17.

УДК 546.27

Н.Ф. Поповская, ассистент

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

The urgency of boron in silicate materials determination procedure development has been shown. The literary review of boron determination methods is given. On this base the most perspective directions of future investigation have been selected.

Борный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3$  является одним из стеклообразующих оксидов, и стекла, приготовленные на его основе, называются боратными. Боратные стекла могут быть получены как на основе чистого  $\text{B}_2\text{O}_3$  (но они очень гигроскопичны), так и на основе двойных (с  $\text{Me}_2\text{O}$ ,  $\text{MeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) и более сложных систем. Эти стекла эффективно поглощают медленные нейтроны, обладают высокой рентгенопрозрачностью (окошки рентгеновских трубок), устойчивы к воздействию паров щелочных металлов (натриевые и цезиевые разрядные лампы), легкоплавки (стеклоцементы), оптически прозрачны, химически и термически стойки (химико-лабораторные, термометрические, медицинские, водомерные, кварцевые и кварцойдные стекла) [1, 2]. На основе соединений бора изготавливают стеклянные трубы и трубки (для сооружения трубопроводов, по которым транспортируются пищевые и химические жидкости при температурах от  $-50$  до  $120$  °С), легкоплавкие ситаллы (применяемые в качестве ситаллоцементов для спаивания и герметизации электровакуумных приборов и в электронной технике), оптические волокна, борфосфорсиликатные стекла [3], бутылочное стекло, столовую посуду, глазури и эмали.

Введение  $\text{B}_2\text{O}_3$  (до 15%) в состав шихты повышает качество стекла, увеличивая его прочность, твёрдость, удельную ударную вязкость и снижая температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Повышение плавкости, уменьшение вязкости