

УДК 621.35.035

Синтез нанопорошков карбида кремния в двухструйном плазмохимическом реакторе

А.С. Аньшаков^{1,2}, Э.К. Урбах¹, А.Э. Урбах¹, В.А. Фалеев¹,
В.С. Чердниченко²

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный технический университет

E-mail: anshakov@itp.nsc.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований получения наноструктурированных порошков карбида кремния в плазмохимическом реакторе на основе двухструйного плазмотрона. Термодинамическими расчетами определены условия образования SiC в зависимости от температуры и состава исходных компонентов. Экспериментально показана возможность синтеза карбида кремния с размерами частиц 5–20 нм.

Ключевые слова: двухструйный плазмотрон, карбид кремния, плазмохимический реактор, диоксид кремния, углерод, метан, синтез, наноразмерная частица.

Введение

Карбид кремния является уникальным химическим соединением с высокой твердостью, химической стабильностью, стойкостью к высоким температурам и ионизирующим излучениям. Он используется для получения ферросилиция, солнечного кремния, абразивных и металлорежущих материалов и инструментов, термостойкой керамики [1, 2]. Применение карбида кремния в материалах придает им новые теплофизические свойства, которые широко востребованы в авиационной, космической технике, металлургии и в атомной энергетике, для изготовления нагревателей и инфракрасных излучателей, медицинских и стоматологических материалов, для модифицирования металлов и сплавов [2–4].

В основе промышленного способа получения SiC лежит омический нагрев токопроводящей шихты из диоксида кремния и кокса или нагрев кремнезема с углеродсодержащим материалом в печах сопротивления [3].

Известны плазмохимические методы получения карбида кремния. В работе [5] целевой продукт был получен путем нагрева двуокиси кремния и углеродсодержащего вещества в потоке плазмы от струйного плазмотрона, а в [6] описывалась экспериментальная плазмохимическая установка со струйным плазмотроном мощностью до 13,5 кВт для получения карбида кремния из парообразных кремния и углерода, выделенных при термическом разложении веществ, содержащих эти элементы. В работе [7] был проведен теоретический анализ процесса образования карбида и нитрида кремния в трехструйном плазменном реакторе, а также экспериментально получены из кремнезема и пропана карбида и нитриды кремния в азотной плазме.

В работе [8] теоретически и экспериментально были установлены условия образования карбида кремния при нагревании кремнийсодержащего сырья и углеводородов

в потоке азотной и азот-водородной плазмы. В качестве источника плазмы использовались, в продолжение работы [7], три струйных плазмотрона общей мощностью 150 кВт. Здесь же были приведены экспериментальные данные о возможности получения нанопорошков карбида кремния в плазмометаллургическом процессе. Было показано, что полное испарение диоксида кремния достигается при крупности 5–15 мкм и начальной температуре 5400 К.

В работе [9] были представлены экспериментальные результаты обработки кварцевого порошка в аргоновой плазме двухструйного плазмотрона. Было показано, что кварцевый песок средней фракции 79 мкм после прохождения центральной плазменной зоны уменьшил средний размер до 63 мкм, т.е. примерно 50 % масс. диоксида кремния было переведено в газовую фазу. Было приведено поле температур аргоновой двухструйной плазменной дуги при токе дуги 100 А.

Несмотря на достаточно обширную литературу по данному вопросу, проблема получения карбида кремния требуемых параметров по чистоте, дисперсности, производительности и другим характеристикам остается актуальной. Многопараметричность технологии определяется фракционным составом исходного диоксида кремния, выбором плазмообразующего и транспортирующего газов, условиями теплообмена частиц порошка с плазменным потоком, энтальпией (температурой) газоразрядной плазмы и отсутствием загрязнений в ней. Последнее обстоятельство напрямую связано с конструктивными особенностями плазменного оборудования (плазмотронов, плазмохимических реакторов, порошковых питателей, закалочных устройств, теплообменников и др.).

Плазмохимический реактор

Выбор схемы плазмохимического реактора (ПХР) определяется требованиями технологии синтеза необходимых продуктов реакции. В настоящее время наиболее распространенными конструкциями ПХР являются реактор с соосно пристыкованным к нему одноструйным плазмотроном и трехструйный реактор с тремя плазмотронами с углом наклона к оси реактора 30–45°, расположенными на крышке реактора через 120° [7, 10]. В ПХР нового типа применяется двухструйный плазмотрон [9, 11], в котором значительная часть длины дугового разряда (60–70 %) находится вне зоны электродных узлов. В зону слияния катодной и анодной частей дуги, где температура в аргоновой среде при токе 100–150 А составляет $(6–10) \cdot 10^3$ К, подается исходный порошок (например, смесь диоксида кремния и углерода).

Экспериментальные исследования, представленные в настоящей работе, проводились на плазмохимическом реакторе с использованием двухструйного плазмотрона с неподвижными электродными пятнами. В авторской конструкции [11] катодный узел представляет собой термоэмиссионный электрод с вольфрамовой вставкой, а анодный — медный интенсивно охлаждаемый электрод. В проведенных исследованиях оба торцевых электрода были изготовлены с вольфрамовой вставкой диаметром $4 \cdot 10^{-3}$ м, заделанной заподлицо в медную водоохлаждаемую державку. Стабилизирующие сопла в виде полых цилиндров диаметром $7 \cdot 10^{-3}$ м служили вспомогательными электродами при поджиге дуги. Плазмообразующий газ — аргон — подавался с расходами $(0,5–0,65) \cdot 10^{-3}$ кг/с через каждый электродный узел. Мощность плазмотрона при работе на аргоне составляла 12–23 кВт (ток дуги составлял 100÷160 А, напряжение на дуге — 120÷190 В). Добавка около 10 % расхода азота приводила к увеличению мощности на 30–40 %. В качестве источника электропитания использовался серийный выпрямитель для напыления БЭП-80 с напряжением холостого хода $U_{xx} = 330$ В и номинальным током $I_n \leq 300$ А.

На рис. 1 приведена схема плазмохимического реактора. Водоохлаждаемый корпус реактора выполнен из металла, футерован шамотным кирпичом. Металлическая водоохлаждаемая крышка 5 отделена от корпуса песочным затвором. На ней закреплена

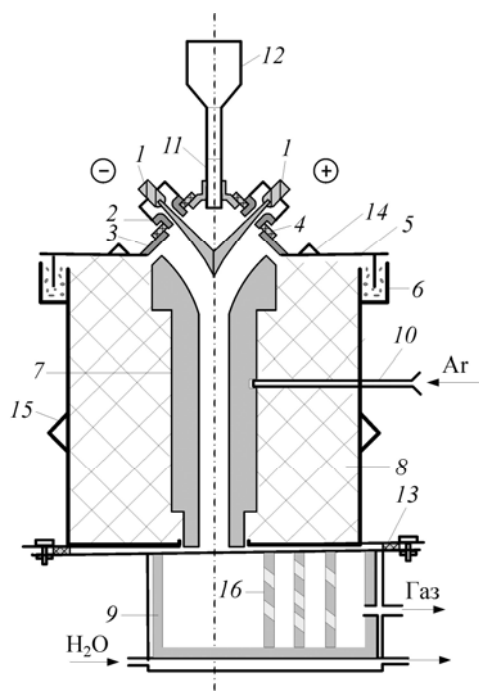


Рис. 1. Схема плазмохимического реактора.

1 — электрод, 2 — сопло, 3 — пирамида, 4 — изолятор, 5 — крышка, 6 — песочный затвор, 7 — графитовый реактор, 8 — футеровка, 9 — холодильник, 10 — вольфрам-рениевая терморпара, 11 — водоохлаждаемая трубка подачи порошка, 12 — вибрационный дозатор порошка, 13 — резиновое уплотнение, 14 — водовод охлаждения крышки реактора, 15 — водовод охлаждения боковых стенок реактора, 16 — графитовые пластины для сбора мелкодисперсного целевого продукта.

футерованная изнутри металлическая водоохлаждаемая пирамида с установленными электродными узлами 1 двухструйного плазмотрона. Соосно вибродозатору и пирамиде установлен графитовый реактор длиной $L = 0,41$ м с внутренним диаметром $46 \cdot 10^{-3}$ м, в средней части которого расположена вольфрам-рениевая терморпара. В нижней части реактора установлен водоохлаждаемый холодильник с графитовыми пластинами для сбора мелкодисперсного целевого продукта.

Для подачи порошковой смеси диоксида кремния и углерода в ПХР применялся вибродозатор специальной конструкции. Объем бункера составлял 3 л. Регулировка расхода исходной смеси осуществлялась конструктивным изменением проточной части дозатора и расходом транспортирующего газа — аргона (75–150 л/ч) или природного газа (187 л/ч).

Наблюдение за зоной горения дугового разряда и входного участка реактора проводилось через гляделку с кварцевым стеклом. На одной из боковых сторон пирамиды был установлен штуцер для подачи в реакционную зону паров воды с температурой $\sim 300^\circ$ С.

Сбор целевого продукта после обработки исходной шихты в реакторе осуществлялся не только на графитовых пластинах 16 (рис. 1). Из холодильника 9 запыленный газ поступал через водоохлаждаемую трубку во второй сборник достаточно большого объема для уменьшения скорости потока и оседания продукта на дно сборника. После этого газ-взвесь поступала в циклон из оргстекла, где также происходило улавливание полученного карбида кремния.

Анализ исходного сырья для синтеза SiC

Основой исходного сырья для получения карбида кремния является кварцевый песок — диоксид кремния SiO_2 . В качестве углеродсодержащего вещества в технологии плазмохимического синтеза SiC использовались метан CH_4 и углерод С. На рис. 2 приведена фотография мелкодисперсного порошка SiO_2 . Она получена на сканирующем электронном микроскопе LEO 420 (ИГиЛ СО РАН). Как видно, форма частиц порошка после измельчения напоминает осколки разбитого стекла. Количественный спектральный анализ исходного оксида кремния проводился в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН атомно-эмиссионным спектральным методом в дуге постоянного тока с использованием спектрографа PGS-2. Показано, что порошок содержит достаточно большое количество железа (0,18 % мас.), алюминия (0,09 % мас.), кальция (0,015 % мас.) и других элементов. По-видимому, в процессе измельчения природного кварцита материал контактировал с железом, алюминием, кальцием.

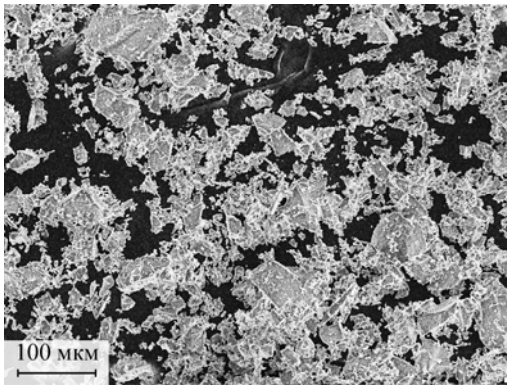


Рис. 2. Фотография исходного порошка SiO_2 .

Размеры частиц порошка диоксида кремния составили 10–100 мкм. Это наглядно видно из рис. 3, на котором изображено распределение частиц SiO_2 по размерам, полученное с помощью обработки на ЭВМ фотографий порошкового исходного материала*. Кривая *R* показывает процентное содержание общей массы частиц различного размера, оставшееся на сите. Например, после просеивания всех частиц через одиночное сито с ячейкой

24 мкм на нем осело ~ 83 % массы порошка, а при просеивании через одно сито с размером ячейки 48 мкм остается ~ 52 % массы порошка.

Если использовать виртуальные сита не последовательно, а все сразу, т.е. таким образом, что снизу будет располагаться сито с ячейкой 4 мкм, выше — с ячейкой 6 мкм, еще выше — 8 мкм, и т.д., а наверху разместится сито с ячейкой 96 мкм, и на них высыпать порошок SiO_2 , то на каждом останется определенная масса материала. Столбики внизу на рис. 3 отображают процент общей массы SiO_2 , задержавшейся на каждом сите. Численные их значения отражены на рисунке в правом столбце согласно количеству ячеек, приведенных в левом столбце.

Следует отметить, что на рис. 3 отражено качественное распределение частиц, поскольку их размеры не представляют сферическую форму. Осколочная структура частиц приводит к завышению их объема. Поэтому к приведенным данным следует относиться как к ориентировочным размерам.

Теоретический анализ процессов образования карбида кремния

Термодинамика плазмохимического синтеза карбида кремния исследовалась в ряде работ [2, 7, 12] и др. Диапазон рассчитанных параметров включал температуры 10^3 – $4 \cdot 10^3$ К. На основе этих расчетов была показана эффективность ввода обрабатываемых материалов в наиболее высокотемпературную зону реактора или непосредственно в дуговой разряд.

В работах [2, 7] приведены результаты расчетов термодинамически равновесных составов системы Si–C–O–H–N при соотношениях указанных элементов для стехиометрической реакции $\text{SiO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 \Rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO} + 4\text{H}_2$. Показано, что в окрестности температуры $2 \cdot 10^3$ К образуется нитрид кремния Si_3N_4 , а карбид кремния существует в диапазоне температур 2050–2650 К в конденсированной фазе. В экспериментах, проведенных авторами [7] на трехструйном

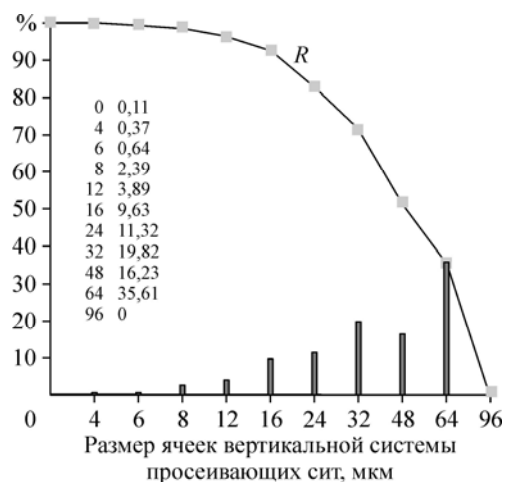


Рис. 3. Распределение частиц исходного SiO_2 по размерам.
Описание см. в тексте.

* Работа выполнена сотрудником ИТ СО РАН В.Д. Федосенко

Таблица 1

Влияние температуры на синтез SiC (исходный состав — SiO₂ + CH₄)

Si, % в составе	1000 К	1200 К	1400 К	1600 К	1700 К	1800 К	1900 К	2000 К
SiO ₂	100 %	99,98 %	98,88 %	69,9 %	0,23 %	0,1 %	0,06 %	0,02 %
SiC	нет	0,02 %	1,12 %	30,1 %	99,77 %	99,88 %	99,91 %	99,89 %
другие	нет	нет	нет	нет	нет	0,02 %	0,03 %	0,09 %

плазмохимическом реакторе в азотной плазме, подтвердилось наличие SiC, но нитрид кремния получен не был. Авторы объясняют расхождение расчетов и эксперимента малым временем пребывания реагентов в реакторе (0,015 с).

Определим расчетным путем условия образования конденсированного карбида кремния применительно к выполненным экспериментальным исследованиям, в которых плазмообразующим газом являлся аргон, транспортирующими газами — аргон, метан, смесь аргона и азота; присутствовали: гранулированная смесь измельченного порошка диоксида кремния и мелкодисперсного углерода с размером частиц до 45 мкм, смесь SiO₂ с природным газом и парами воды, смесь SiO₂ с углеродом и азотом. Расчет проводился по методике, описанной в работе [13], с использованием программного комплекса АСТРА-4.

В табл. 1 приведены результаты расчета процентного содержания кремния в составе кремнийсодержащих соединений в зависимости от температуры для системы SiO₂ + CH₄, где компоненты смеси взяты в стехиометрическом соотношении (например, при 1600 К в соединении SiO₂ содержится 69,9 % всего поступившего в реактор кремния, а остальные 30,1 % содержатся в составе карбида кремния). В этой и следующих таблицах под обозначением «другие» следует понимать сумму других соединений, содержащих атомы кремния либо чистый кремний, например: Si, SiH₂, Si₂C, SiC₂ и т.д. Из табл. 1 видно, что наибольшее содержание карбида кремния образуется в области 1900 К, и уже при 2000 К количество SiC начинает уменьшаться, поэтому температуру реактора нет смысла поднимать выше 1900 К.

В табл. 2 представлены результаты расчёта системы SiO₂ + CH₄ + 2 % H₂O, т.е. к предыдущим компонентам смеси добавлено 2 % паров воды от общей массы смеси, поступающей в реактор. Видно, что максимальное процентное содержание карбида кремния находится в области 1900 К и составляет 95,87 %, что на 4,04 % меньше, чем указано в табл. 1, т.е. поступление в реактор воды в количестве 2 % от стехиометрического состава шихты (SiO₂ + CH₄) приводит к уменьшению выхода карбида кремния на 4 %. Анализ других химических соединений, которые не приведены в таблице, показал, что вода вступает в реакцию с углеродом, образуя CO и H₂, а для полного восстановления SiO₂ не хватает углерода. Поэтому при наличии оставшихся 4,05 % SiO₂ в реакторе не образуется карбид кремния, а начинается восстановление SiO₂ карбидом кремния с образованием кремния. Следовательно, при увеличении влажности шихты, транспортирующего или плазмообразующего газов следует соответственно увеличить расход поступающего в реактор углерода.

Таблица 2

Влияние температуры на синтез SiC (исходный состав — SiO₂ + CH₄ + H₂O)

Si, % в составе	300 К	1000 К	1400 К	1600 К	1700 К	1800 К	1900 К	2000 К
SiO ₂	100 %	100 %	100 %	75,34 %	4,27 %	4,15 %	4,1 %	4,05 %
SiC	нет	нет	нет	24,66 %	95,73 %	95,84 %	95,87 %	95,85 %
другие	нет	нет	нет	нет	нет	0,01 %	0,03 %	0,1 %

Таблица 3

Влияние температуры на синтез SiC (исходный состав — Ar + SiO₂ + C + N₂)

Si, % в составе	1000 К	1400 К	1500 К	1600 К	1700 К	1800 К	1900 К	2000 К
SiO ₂	100 %	96,67 %	81,28 %	10,39 %	нет	нет	нет	нет
SiC	нет	3,33 %	18,72 %	89,61 %	100 %	100 %	100 %	99,99 %
другие	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,01 %

В табл. 3 приведены результаты расчета процентного содержания кремния в различных соединениях в зависимости от температуры реактора для состава: Ar — 77, 17 %, SiO₂ — 7,4 %, C — 8,01 %, N₂ — 7,42 %. Из таблицы видно, что максимум процентного содержания карбида кремния (100 %) находится в области температур 1700–1900 К и при дальнейшем повышении температуры количество SiC начинает уменьшаться. Это означает, что добавление в реактор азота в количестве 7,4 % от общей массы исходного состава незначительно влияет на количество получаемого карбида кремния. Следует отметить, что при 1800 К и выше начинает образовываться в незначительных количествах нитрид кремния и отсутствует диоксид кремния.

Сравнение полученных расчетных результатов с данными работы [7] показывает, что если для получения карбида кремния из диоксида кремния и пропана в азотной плазме уровень температур в плазмохимическом реакторе должен составлять 2050–2650 К, то в аргоновой плазме для получения SiC достаточно иметь диапазон температур 1700–1900 К.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Получение карбида кремния из диоксида кремния и метана в аргоновой плазме

Мощность плазмотрона на аргоне до подачи метана составляла 15–18 кВт ($I = 100$ А, $U_d = 150$ –180 В). Ввод в реактор исходной смеси транспортирующим газом — метаном — с минимальным расходом 187 л/ч повысил напряжение на дуге до 215–220 В при том же токе дугового разряда за счет значительной добавки водорода к аргону. Расход диоксида кремния оставался неизменным — 0,5 кг/ч, водяной пар с температурой 300° С подавался в реактор с максимальным расходом — 0,5 л/ч.

Рентгеноструктурный анализ целевого продукта из первых трех ячеек холодильника проводился на установке ДРОН-3 (ИНХ СО РАН). Дифрактограммы во всех пробах фиксируют присутствие SiC в мелкодисперсной фазе и SiO₂ с кристаллами различной величины. Цвет полученного продукта коричнево-зеленоватый. Основной материал является рентгеноаморфным. Количественный анализ провести не удалось.

Количественный анализ провести не удалось.

Фотография полученного материала, сделанная на электронном микроскопе LEO 420, представлена на рис. 4. Видно, что в основном частицы имеют размер значительно менее 1 мкм, но встречаются частицы (или конгломераты частиц) большего размера.

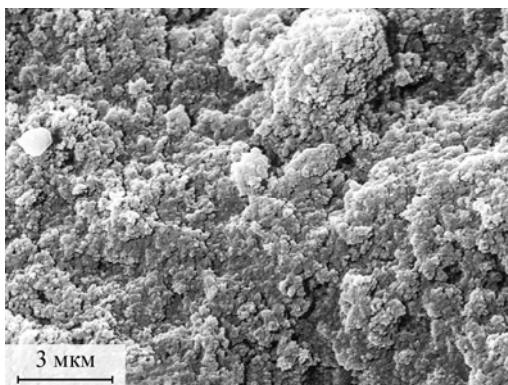
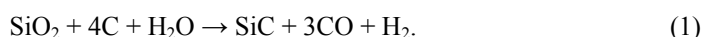


Рис. 4. Микрофотография синтезированного продукта.

**Получение карбида кремния из смеси диоксида кремния и углерода
в аргоновой плазме**

В бункер дозатора засыпалась гранулированная смесь диоксида кремния и углерода — 52 % масс. С и 48 % масс. SiO₂. В качестве транспортирующего газа использовался аргон. С целью увеличения выхода карбида кремния в плазменный поток вводились пары воды [14]. Присутствие водорода, образующегося при термическом разложении воды, позволяет увеличить напряжение на дуге, т.е. увеличить мощность ПХР. При суммарном расходе аргона через плазмотрон $(1,3-0,95) \cdot 10^{-3}$ кг/с напряжение на дуге составляло 220–80 В при токах дугового разряда 105–175 А, т.е. мощность плазмотрона, как уже упоминалось, составляла от 15 до 23 кВт.

Получение целевого продукта определяется условиями теплообмена исходных реагентов с плазмой дугового разряда и химическими превращениями по реакции



Оценка эффективности передачи теплоты плазмы сфероидизированному кварцевому порошку фракции 83–65 мкм с учетом теплоты испарения кварца $\sim 6 \cdot 10^6$ Вт·с/кг показала, что КПД передачи тепла плазмы порошку составляет 12 % [9]. В настоящих исследованиях получен тот же порядок значений КПД — 15±20 %, который характерен и для специализированных плазмохимических реакторов.

Расчетами установлено, что время нахождения исходных частиц сырья в реакторе составляло $9 \cdot 10^{-2}$ с. Это время почти на два порядка больше времени, требуемого для испарения диоксида кремния и углерода, и достаточно для диссоциации водяного пара (по данным спектральных измерений поля температур двухструйного плазмотрона температура в плазменных струях плазмотрона, находящаяся в диапазоне от 10^4 до $5 \cdot 10^3$ К, простирается от электродных узлов внутрь графитового реактора на расстояние 0,1 м).

Температура наружной поверхности графитового реактора контролировалась вольфрам-рениевой термопарой ВР(А)-1. В корпус термопары подавался аргон, предохраняющий высокотемпературный спай от воздействия окислительной среды. Пределы измерения температур в стационарном состоянии составляют от 0 до 2200 °С. Во время экспериментов температура графитовой втулки поддерживалась на уровне 1300–1900 К.

Исследование равновесных составов газовой и конденсированных фаз показывает [2], что степень превращения оксидов в карбидообразующие элементы достигает 0,96 для SiO₂. Неполное превращение в карбид диоксида кремния связано с высокой стабильностью газообразного SiO. В условиях крайне ограниченного во времени плазмохимического синтеза реальны лишь газофазные процессы карбидообразования.

Следует также отметить, что изменение агрегатного состояния продуктов плазменного взаимодействия компонентов Si–O–C–H согласно реакции (1) осуществляется по схеме «пар–твердое тело». Переход дисперсного сырья в газовую фазу — это достаточно сложный процесс, который включает в себя движение материала в плазменном потоке, а также нагрев и фазовые переходы.

В синтезируемых порошковых материалах — карбидах и карбонитридах (при добавлении азота в плазмообразующий аргон) — содержатся примеси оксидных фаз, которые легко определяются рентгеновским методом при их содержании более 8–10 % масс. Как правило, кислородсодержащие соединения кремния (SiO₂ и SiO) рентгеноаморфны и имеют близкие ИК-спектры. При их совместном присутствии обе фазы определяются при кристаллооптическом анализе. Наряду с оксидными фазами в синтезируемом материале присутствует также в свободном несвязанном состоянии углерод. Для предотвращения образования твердой фазы углерода температура плазмохимического синтеза должна быть понижена от 1700–1900 К до $T \sim 1000$ К. Такой режим реализуется на входе пылегазового потока в холодильник 9 для улавливания целевого продукта на пластинах 16 (рис. 1).

Рентгеноструктурный анализ, выполненный на установке ДРОН-3, показывает, что в образцах, обработанных в аргоновой плазме и в плазме аргона с добавлением паров воды, кристаллическая фаза состоит из SiC и SiO₂, а основная масса продукта рентгеноаморфна. Инфракрасная спектроскопия, проведенная на установке Scimitar FTS 2000 Spectrometer, показывает, что в целевом продукте, синтезированном в аргоновой плазме с добавлением азота, кроме линий SiC и SiO₂ наблюдаются линии, характерные для карбонитридов и нитридов кремния.

Опубликованные литературные данные и результаты настоящих исследований подтверждают, что при получении карбида кремния в низкотемпературной плазме реакция проходит в газовой фазе, поскольку в плазменном реакторе все компоненты обрабатываемого сырья переходят в парообразное состояние при температуре (4000–7000) К. Поэтому следует ожидать, что размер частиц синтезированного карбида кремния в двухструйном реакторе составляет от 5 до 100 нм. Действительно, размерный анализ частиц SiC, проведенный научным сотрудником ИТ СО РАН А.В. Зайковским на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2010, показал, что размер частиц карбида кремния может быть как менее, так и более 20 нм (рис. 5а, 5б). Из фотографий рис. 5 видно, что на фоне стеклообразных нитей и оплавленных шариков присутствуют частицы с явно выраженными гранями, напоминающие кристаллы размером менее 50 нм.

В работе [2] порошки карбида кремния были представлены ограниченными частицами в форме куба с различным развитием притупляющих граней октаэдра. Это свидетельствует о нестабильности карбидообразования в области размеров частиц порядка 50 нм. Ограниченный карбид кремния образуется по механизму пар–кристалл. Близость размеров частиц, определенных различными методами, позволяет предположить их монокристаллическое состояние. Исследованиями целевых продуктов на установке ДРОН-3 выявлены пики интенсивностей с числами 35,98 и 60,07, свидетельствующие о наличии в продуктах карбида кремния в кристаллической фазе около 10 % масс. и следы чистого кремния в кристаллической фазе.

При подаче в реакционную зону водяного пара, нагретого до 300 °С, анализ рентгенограмм целевого продукта показал, что на всех из них присутствуют пики с наличием кристаллического SiC (β – SiC модификация), количественно определить значение которого не представляется возможным, поскольку основной материал полученных проб — рентгеноаморфный.

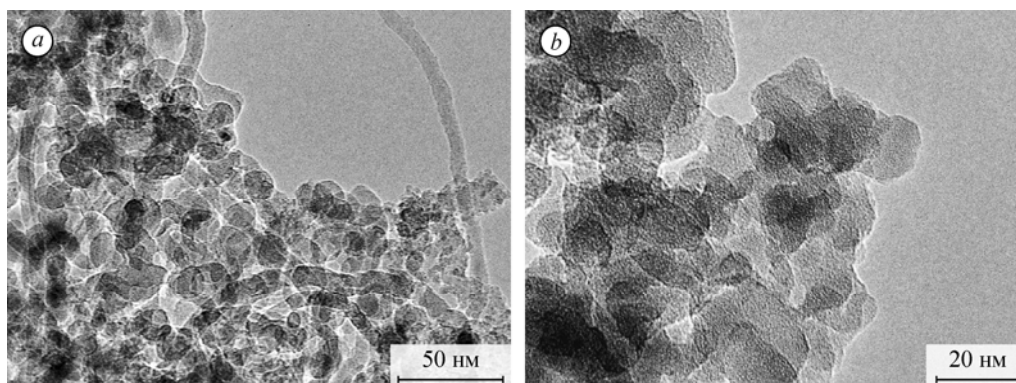


Рис. 5. Микрофотографии синтезированных наночастиц карбида кремния.

Исследования, проведенные на рентгеновском микроанализаторе IANKA ENERGY в ИГиЛ СО РАН, показали, что в микрообъемах полученного порошка содержится от 20 до 50 % SiC в зависимости от места отбора пробы в образце.

Учитывая широкий спектр фракционного состава диоксида кремния, уровень температур в реакционной зоне от 5000 К и больше, время нахождения частиц в потоке плазмы, мощность плазмохимического реактора, запыленность плазменного потока, а также аморфную структуру субмикронного получаемого материала и методы диагностики, можно с большой долей вероятности заключить, что в условиях настоящей работы плазмохимический синтез карбида кремния имеет высокий выход целевого продукта (60 % масс. и более), является управляемым, воспроизводимым и высокоэффективным процессом.

Необходимо отметить важное обстоятельство: на стадии плазмохимического синтеза карбида кремния созданное лабораторное оборудование не вносит дополнительных примесей в целевой продукт по сравнению с исходными материалами. Например, электродные узлы с вольфрамовыми вставками работают в безэрозионном режиме, система поджига дугового разряда через медные сопла не оказывает заметного влияния на их эрозию.

Выводы

Создан плазмохимический реактор (ПХР) на основе двухструйного плазмотрона с неподвижными электродными пятнами для синтеза карбида кремния из мелкодисперсного диоксида кремния и углеродсодержащих материалов. Его конструктивной особенностью является совмещение реакционной зоны, теплообменника и системы сбора целевого продукта.

Экспериментально определены оптимальные режимы плазмохимического синтеза субмикронного, в т.ч. наноразмерного карбида кремния. Достигнута высокая повторяемость по получению синтезированного продукта в зависимости от основных определяющих параметров ПХР. Различные методы диагностики подтверждают наличие карбида кремния 60 % масс. и более в целевом продукте переработки гранулированной смеси кварцевого песка и углеродсодержащего материала в аргоновой плазме.

Исследования полученного продукта обработки исходного сырья в ПХР показали реальную возможность синтеза наноразмерного (20–50 нм) карбида кремния для получения новых материалов, в том числе для модификации структуры и свойств металлов и сплавов [2, 15].

Список литературы

1. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 216 с.
2. Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф. и др. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Наука, 1995. 344 с.
3. Гаршин А.П., Шумягер В.М., Пушкарев О.И. Абразивы и материалы конструктивного назначения на основе карбида кремния. Волгоград: Волг ГАСУ, 2008. 189 с.
4. Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С. и др. Карбид кремния: технология, свойства, применение. Харьков: ИСМА, 2010. 532 с.
5. Патент США № 348591, кл. 23-208, 05.06.1970.
6. Селяко И.Т., Белик Я.Г., Ромась В.И. Получение карбида кремния в низкотемпературной плазме // Вопросы химии и химической технологии. 1978. Вып. 50. С. 87–89.
7. Першин В.Д., Галевский Г.В., Корнилов А.А., Ламихов Л.К. Образование карбида кремния в плазмохимическом реакторе // Известия ВУЗов СССР. Серия Химия и химическая технология. 1981. Т. 24. Вып. 11. С. 1323–1326.

8. Руднева В.В. Совершенствование плазметаллургической технологии производства нанопорошков карбида кремния / Автореф... докт. техн. наук: 05.16.06. Новокузнецк. 2009. 39 с.
9. Асаналиев М.К., Жеенбаев Ж., Самсонов М.А., Энгельшт В.С. Двухструйный плазмотрон для обработки дисперсных материалов // Физика и химия обработки материалов. 1977. № 5. С. 111–116.
10. Чердиченко В.С., Аньшаков А.С., Кузьмин М.Г. Плазменные электротехнологические установки: учебник для вузов. Новосибирск: Новосибирский гос. техн. ун-т, 2011. 608 с.
11. Жеенбаев Ж., Энгельшт В.С. Двухструйный плазмотрон. Фрунзе: Илим, 1983. 199 с.
12. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: Справочник. М.: Metallurgia, 1985. 568 с.
13. Сиярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 263 с.
14. А. с. СССР № 504362 М. кл² С 01В 31/36. Способ получения карбида кремния / Корнилов А.А., Жуков М.Ф., Аньшаков А.С. и др. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 29.10.1975.
15. Черепанов А.Н., Овчаренко В.Е., Лю Г., Цао Л. Модификация структуры и свойств никелевых сплавов наноструктурированными композиционными порошками // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22, № 1. С. 131–136.

*Статья поступила в редакцию 6 апреля 2015 г.,
после доработки — 1 июля 2015 г.*