

АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ СВС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ

А.Ю. Мясников, А.А. Ситников, В.И. Яковлев, А.В. Собачкин,
М.В. Логинова, Ю.Е. Грибов

Работа посвящена получению пористых фильтрующих элементов на основе оксида кремния методом СВС с предварительным механостимулированием. По результатам моделирования в программном комплексе Астра - 4 получены показатели, при которых возможно протекание реакции $\text{SiO}_2 + \text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}$, а также данные температуры (2227°C) и наименьшей внутренней энергии (69693 Кдж/кг). При проведении натурных экспериментов по осуществлению реакции температура горения составила 1000°C . Установление фазового состава после синтеза проводили на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН - 6.

Ключевые слова: СВС, механоактивация, алюминий, оксид кремния, фильтрация.

Кремний имеет широкое применение в промышленности, он необходим для изготовления солнечных батарей, электронагревательных элементов и т.д. В настоящее время кремний получают металлургическим методом, который заключается в последовательной очистке расплава от примесей. Кремнеземы имеют высокое загрязнение включениями различного рода [1]. Комплексная очистка расплава кремния от включений осуществляется методами хлорирования, отстаивания в ковше и т.д. Однако эти операции являются многостадийными, а также экологически не безопасными [1, 2].

Перспективным способом очистки является метод прямой фильтрации, который позволит повысить качество кремния и снизить энергоёмкость процесса [3].

Существуют два метода прямой фильтрации:

- объёмная фильтрация (3D);
- плоская фильтрация.

Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. Главным недостатком плоской фильтрации является низкая фильтрующая способность (по сравнению с объёмной фильтрацией). Выбираем способ объёмной фильтрации (3D), как наиболее подходящий для фильтрации кремния.

Существует большое количество фильтров, применяемых для разных условий и различных материалов [4–6]. Большинство из них не могут быть применены для фильтрации кремния, потому как не обладают необходимыми свойствами, такими как устойчивостью к высокой температуре (до 1700°C), достаточной прочностью, необходимой для осуществления фильтрации полного объема ковша без

разрушения фильтрующего элемента.

Решением этой проблемы может стать гранулированный 3D фильтр, полученный методом СВС с предварительной механической активацией.

СВС с предварительной механической активацией является одним из перспективных методов получения порошковых композитов [7]. Метод является двухстадийным: содержит механоактивационную обработку и непосредственно сам СВС. На первом этапе производят обработку реакционной шихты (смеси) в течение некоторого времени, а на втором этапе шихта используется в качестве смеси для проведения СВС-реакции. Механостимулированная шихта после проведения СВС характеризуется повышенной глубиной превращения и гомогенной структурой по сравнению с СВС-продуктами без использования механоактивации. Также данный способ позволяет получать легированные материалы с повышенной концентрацией легирующих элементов [8, 9].

Целью работы является получение пористых фильтрующих элементов методом СВС с предварительным механостимулированием.

На основе анализа технической, патентной и научной литературы, отобраны следующие компоненты для проведения дальнейших исследований $\text{SiO}_2 + \text{Al}$, $\text{SiO}_2 + \text{Zr}$ [5, 6]. Эти составы выбраны, т.к. продукты их реакции ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}$ и $\text{Zr}_2\text{O}_3 + \text{Si}$) способны переносить высокую температуру и имеют высокую прочность, при этом даже в случае разрушения фильтрующего элемента его компоненты не должны повлиять на степень очистки расплава кремния.

АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ СВС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ

Для установления возможности проведения реакций синтеза целевых соединений в выбранных системах использован программный комплекс Астра - 4.0, моделирующий протекание реакции и показывающий температуру, при которой произойдет реакция, а также энергию активации, содержание компонентов и т.д. [10].

Для проведения моделирования задавали следующие параметры:

- 1) 1-й состав в процентном соотношении по массе: от 10 % SiO₂ + 90 % Al до 90 % SiO₂ + 10 % Al с шагом 10 %;
- 2) 2-й состав в процентном соотношении по массе: от 10 % SiO₂ + 90 % Zr до 90 % SiO₂ + 10 % Zr с шагом 10 %;
- 3) атмосферное давление 0,1 Мпа;
- 4) температуру варьировали от 298 К до 4000 К для установления порогового значения начала реакции.

Под влиянием высокой температуры расплава кремния не исключается возможность плавления фильтрующих элементов с выделением свободного кремния, который попадет в фильтруемый расплав, тем самым практически не влияя на конечное качество продукта. Также эти составы выбраны из-за возможности применения при высокой температуре.

Механоактивацию проводили с помощью шаровой мельницы АГО-2С. В соответствии с анализом технической, патентной и научной литературы, а также опытом лаборатории ПНИЛ СВС в проведении механической активации и СВС для подобных материалов выбрано время механической активации 7 мин и нагрузка при активации 40 г [9, 11].

При проведении СВС-реакции использовали муфельную печь.

Рентгенограммы получали на рентгено-

ском дифрактометре общего назначения ДРОН – 6.

На рисунке 1, 2 приведены данные, полученные при моделировании в программном комплексе Астра - 4.0.

Главным требованием к отбору результатов, полученных при моделировании реакции в программном комплексе Астра - 4, была минимальная температура проведения реакции и наименьшая внутренняя энергия.

Для проведения экспериментов необходимо установить наиболее подходящий состав по одному из критериев моделирования, указанных выше. В качестве определяющего выбрана наименьшая температура проведения реакции, что обусловлено удобством контроля при проведении натурного исследования.

Из имеющихся составов была сделана выборка, наиболее подходящими по требованиям выбраны составы 90 % SiO₂ + 10 % Zr и 60 % SiO₂ + 40 % Al (рисунок 1, 2), у которых температура протекания реакции наименьшая.

Из двух составов наиболее предпочтительным является образец с Al, т.к. минимальная температура, при которой возможно осуществление реакция в этом случае, составляет 2500 К.

Также производили определение наиболее рационального процентного соотношения SiO₂ с Al. Выбор осуществляли по тем же требованиям – минимальной температуре протекания реакции и наибольшей внутренней энергии.

В результате при моделировании установлено, что наиболее рациональным является состав 60 % SiO₂ + 40 % Al, показатели протекания реакции которого представлены минимальной температурой (2500 К) и наименьшей внутренней энергией (69693 кДж/кг).

Результаты				
--- Расчет # 1 ---				
Характеристики равновесия – СИ				
P= 10000-00	T= 25000+04	V= 24550+00	S= 36789+01	I=-69447+04
U=-69693+04	H= 17483+02	Cp= 13671+01	k= 10072+01	Cp''= 13987+01
k''= 10102+01	A= 15639+03	Mu= 21822-04	Lt= 26834-01	Lt''= 59210-01
MM= 57199+02	Cp.r= 87601+00	k.r= 11756+01	MM.r= 63558+02	R.r= 13082+03
Z= 92493+00	Pl= 00000-00	Vm= 19842-09		

Рисунок 1 – Моделирование результатов характеристики равновесия для реакции 60 % SiO₂ + 40 % Al

Содержание компонентов – моль/кг					
O	16518-07	O2	11013-11	k*Si	99790+01
Si	56007-02	Si2	58032-03	Si3	37473-04
k*SiO2	00000-00	SiO2	19341-05	k*Al	00000-00
MM= 57199+02 Cp.r= 87601+00 k.r= 11756+01 MM.r= 63558+02 R.r= 13082+03					
Z= 92493+00 Пn= 00000-00 Вn= 19842-09					
Содержание компонентов – моль/кг					
O	16518-07	O2	11013-11	k*Si	99790+01
Si	56007-02	Si2	58032-03	Si3	37473-04
k*SiO2	00000-00	SiO2	19341-05	k*Al	00000-00
Al	17000+00	Al2	98867-03	AlO2	72702-10
Al2O	10038+01	Al2O2	21563-04	k*Al2O3	63226+01
Al2O3	12683-10	+1*O	00000-00	-1*O	62533-13
+1*O2	00000-00	-1*O2	11460-18	+1*Si	21025-10
+1*Al	40198-05	-1*AlO	24754-05	-1*AlO2	76055-11
эл.газ	15444-05				

Рисунок 2 – Моделирование содержания компонентов в смеси 60 % SiO₂ + 40 % Al

После проведения моделирования реакции и установления наиболее рационального соотношения компонентов проводим эксперименты с порошками. Первым этапом исследования является механостимулирование реакционной смеси. После чего проводили установление фазового состава шихты.

На рентгенограмме образца (рисунок 3) после 7 минут активации видно, что SiO₂ перешел в аморфное состояние, что подтверждает галло на малых углах. Дифракционные отражения соответствуют пикам Al после проведения механической активации, пики уширенные и с малой интенсивностью.

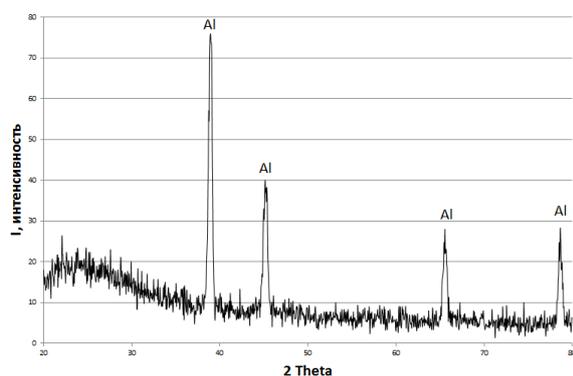


Рисунок 3 – Рентгенограмма смеси 60 % SiO₂ + 40 % Al механоактивация в течение 7 минут

Вторым этапом натуральных опытов является проведение СВС в лабораторной печи. Перед проведением реакции необходимо выполнить ряд подготовительных операций, которые предназначены для получения пористой структуры фильтрующего элемента и придания ему требуемой формы.

Для проведения СВС реакции использовались два способа:

- 1) нагрев 1-ого образца до 1000 °С вместе с печью и выдержкой в течение 20 минут;
- 2) размещение 2-ого образца в предварительно нагретую до 1000 °С печь на 20 минут.

Для установления, какой из способов нагрева является более рациональным, приводим рентгенограммы обоих образцов после термообработки.

Рентгенограмма 1-ого образца представлена на рисунке 3, 2-ого образца на рисунке 4 соответственно.

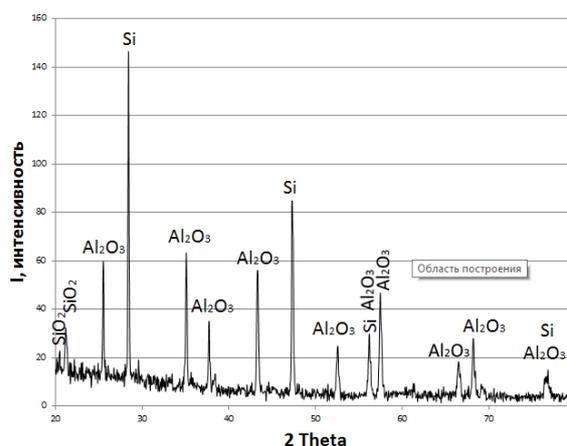


Рисунок 4 – Рентгенограмма смеси 60 % SiO₂ + 40 % Al после постепенного нагрева до 1000 °С и выдержки в течение 20 минут

На рентгенограммах (рисунок 3, 4) обоих образцов присутствуют Si и Al₂O₃, по которым можно судить о прохождении реакции SiO₂ + Al = Al₂O₃ + Si.

АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ СВС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ

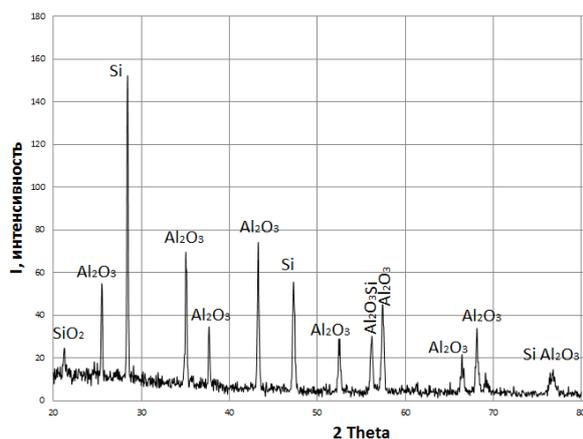


Рисунок 4 – Рентгенограмма смеси 60 % SiO_2 + 40 % Al после термообработки в течение 20 минут в предварительно нагретой до 1000 °С печи

Для корреляции различий температур между моделью (2227 °С) и экспериментальными данными (1000 °С) необходимо в программный комплекс Астра - 4 ввести поправочный коэффициент. Предположительно, снижение температуры протекания реакции в смеси можно объяснить запасенной внутренней энергией, которая накапливается при механической активации. Эту гипотезу подтверждает также анализ научной литературы и опыта исследователей, занимающихся проведением СВС реакции после механической активации [8, 11].

На основе выше изложенного можно сделать выводы:

1) значения, определенные при поведении моделирования в программном комплексе Астра - 4, соответствуют основным параметрам, полученным при проведении эксперимента. Более низкую температуру протекания реакции (по сравнению с моделированием) можно объяснить накоплением во время механоактивации внутренней энергии. Это соответствует анализу литературных данных;

2) получены пористые фильтрующие элементы методом СВС с предварительным механоактивацией;

3) по виду дифрактограмм можно судить о том, что между первым и вторым образцами нет существенных различий. Для упрощения технологии проведения экспериментов рекомендуется помещать шихту в предварительно нагретую печь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черных, А. Е. Производство кремния : учебное пособие для вузов / А. Е. Черных, Б. И. Зельберг. – Иркутск : Изд. «МАНЭБ», 2004. – 255 с.

2. Пат. 2237616 Рос. Федерация, МПК С01В33/025С30В29/06. Способ получения кремния солнечного качества / Карabanов С. М.; заявитель и патентообладатель Карabanов С. М., Трунин Е. Б., Приходько В. В. – № 2002124785/15; заявл. 17.09.2002; опубл. 17.09.2002. – 2 с: ил.

3. Тен, Э. Б. Основы фильтрационного рафинирования жидких металлов / Э. Б. Тен // Литейное производство. – 2013. – № 1.

4. Пат 2406557 Рос. Федерация: МПК В01D39/20. Устройство для фильтрации расплавленного металла и способ его изготовления (варианты) / Джума К.; заявитель и патентообладатель US, ЗЮД-Хеми Хай-Тек Керамикс Инк. – № 2008112983/05; заявл. 04.09.2006; опубл. 20.12.2010. – 6 с: ил.

5. Пат 2176926 Рос. Федерация: МПК В01D39/06. Композиционный фильтрующий материал / Палм С. К.; заявитель и патентообладатель US, Эдвансд Минералс Корпорейшн. – № 98117334/12; заявл. 17.06.1996; опубл. 20.12.2001. – 5 с: ил.

6. Способ изготовления фильтрующего элемента и фильтрующий элемент : пат 2355466 Рос. Федерация : МПКВ01D 71/02ХОФМАННВилфрид; заявитель и патентообладатель (DE), Н Ф Т Нанофильтер техник гезелльшафт мит бешрэнктер хафтунг. – № 2006103984/15; заявл. 03.07.2004; опубл. 20.05.2009, Бюл № 14. – 17 с: ил.

7. Евстигнеев, В. В. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза : учебное пособие для вузов / В. В. Евстигнеев, Б. М. Вольпе, И. В. Милюкова, Г. В. Сайгутин. – М. : Высшая школа, 1996. – 284 с.

8. Sobachkin, A. V. Application of self-propagating high-temperature synthesis and mechanoactivating treatment for producing multi-component composite alloying materials / A. V. Sobachkin, A. A. Sitnikov, V. I. Yakovlev // Applied Mechanics and Materials. – 2013. – Т. 379. – Р. 173–177.

9. Собачкин, А. В. Морфология покрытий из многокомпонентных предварительно механоактивированных порошков СВС-композиций // А. В. Собачкин, И. В. Назаров, В. И. Яковлев, А. А. Ситников, П. С. Ярцев // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2012. – № 3. – С. 141–144.

10. Ситников, А. А. Термодинамический анализ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в многокомпонентных системах / А. А. Ситников, В. И. Яковлев, А. С. Семенчина, Е. А. Сартакова, Д. М. Скаков // Ползуновский вестник. – 2009. – № 1-2. – С. 132–138.

11. Ситников, А. А. Покрытия из механоактивированных свс-материалов для рабочих органов сельскохозяйственных машин, наплавленные ручным дуговым способом / А. А. Ситников, В. И. Яковлев, А. В. Собачкин, М. Н. Сейдуров, М. Е. Татаркин // Ползуновский вестник. – 2012. – № 1-1. – С. 273–277.

Мясников Андрей Юрьевич, магистрант кафедры наземных транспортно-технологических систем, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», e-mail: myasnikov-andre@yandex.ru, тел.: 8-983-107-70-50.

Ситников Александр Андреевич, д.т.н., профессор, директор инновационно-технологического центра, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», e-mail: sitalan@mail.ru.

Яковлев Владимир Иванович, магистрант кафедры энергетического машиностроения, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», e-mail: aniscpt@rambler.ru.

Собачкин Алексей Викторович, магистрант кафедры наземных транспортно-технологических систем, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический уни-

верситет им. И.И. Ползунова», e-mail: aniscpt@rambler.ru.

Логинова Марина Владимировна, к.т.н., с.н.с., Проблемная научно-исследовательская лаборатория самораспространяющегося высокотемпературного синтеза им. В.В. Евстигнеева, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», e-mail: aniscpt@rambler.ru.

Грибов Юрий Евгеньевич, магистрант кафедры наземных транспортно-технологических систем, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», e-mail: aniscpt@rambler.ru.