ISSN 1561-8358 (Print) ISSN 2524-244X (Online)

ЭНЕРГЕТИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕН

POWER ENGINEERING, HEAT AND MASS TRANSFER

https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-69-2-106-113 УДК 544.323.2 (cc) BY 4.0

Обзор

В. Б. Щербакова^{*}, П. С. Гринчук

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ АЧЕСОНА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

Аннотация. Представлен краткий обзор и критическая оценка литературных данных, касающихся механизма карботермического восстановления оксида кремния. Для разрешения разночтений в данных о количестве химических реакций и ключевых промежуточных веществах в процессе Ачесона в работах различных авторов было проведено термодинамическое моделирование состава продуктов карботермического восстановления оксида кремния (IV) при общем давлении 1 бар. Определено, что среди промежуточных веществ отсутствуют CO_2 и Si при температурах, близких к температуре образования карбида кремния (от 1520 до ~ 2500 °C). Из нескольких десятков возможных реакций были выделены две доминирующие реакции, приводящие к образованию карбида кремния. Обнаружено влияние температуры реагентов в диапазоне от 1000 до 3000 °C, их локального окружения и отклонения от стехиометрии исходной смеси на состав продуктов реакции. Установлена существенная асимметрия при небольших отклонениях состава шихты от стехиометрии: локальный избыток оксида кремния (IV) на уровне нескольких массовых процентов приводит к увеличению потерь SiC в 10–16 раз большему, чем аналогичный по величине локальный избыток углерода. Полученные новые данные объясняют некоторые эмпирические наблюдения и упрощают физико-химическое моделирование процесса Ачесона.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, процесс Ачесона, карбид кремния, минимизация энергии Гиббса, карботермическое восстановление

Благодарности: авторы выражают благодарность руководству и ведущим специалистам – технологам ОАО «Волжский абразивный завод» (Российская Федерация) за помощь в постановке задачи и конструктивные замечания при обсуждении результатов моделирования.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: *Щербакова Валентина Борисовна** – младший научный сотрудник Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. https://orcid.org/0000-0002-4210-0267. E-mail: valya1998@mail.ru; Гринчук Павел Семенович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор физико-математических наук, заведующий отделением теплофизики Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. https://orcid.org/0000-0002-4124-3186. E-mail: gps@hmti.ac.by

Вклад авторов: *Щербакова Валентина Борисовна* – проведение термодинамического моделирования, обобщение данных, написание и оформление текста рукописи; *Гринчук Павел Семенович* – обоснование концепции исследования, интерпретация результатов исследования, редактирование текста рукописи.

Для цитирования: Щербакова, В. Б. Термодинамическое моделирование формирования карбида кремния в процессе Ачесона в нестехиометрических смесях / В. Б. Щербакова, П. С. Гринчук // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2024. – Т. 69, № 2. – С. 106–113. https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-69-2-106-113

Поступила в редакцию: 23.10.2023 Доработанный вариант: 13.02.2024 Утверждена к публикации: 06.06.2024 Подписана в печать: 12.06.2024.

© Щербакова В. Б., Гринчук П. С., 2024

* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

Review

Valentina B. Shcherbakova*, Pavel S. Grinchuk

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 15, P. Brovka Str., Minsk, 220072, Republic of Belarus

THERMODYNAMIC MODELING OF SILICON CARBIDE FORMATION DURING THE ACHESON PROCESS IN NON-STOICHIOMETRIC MIXTURES

Abstract. A brief review and critical evaluation of the literature related to the mechanism of carbothermic reduction of silicon oxide is presented. To resolve the contradictions in the literature data about the number of chemical reactions and key intermediate substances during the Acheson process, thermodynamic modeling of products of carbothermic reduction of silicon (IV) oxide at 1 bar total pressure was carried out. It was determined that CO_2 and Si were absent among the intermediates at temperatures close to the silicon carbide formation temperature (from 1520 to ~2500 °C). Out of several dozen possible reactions, the two dominant reactions that result in the formation of silicon carbide in the Acheson process were identified. The effect of reagents temperature from 1000 to 3000 °C, bulk and local deviation from stoichiometry of the initial mixture on the composition of the reaction products was discovered. Obtained new data explains some empirical observations and greatly simplifies the physicochemical modeling of the Acheson process.

Keywords: silicon carbide, Acheson process, thermodynamic modeling, Gibbs minimization, carbothermal reduction

Acknowledgements: the authors express their gratitude to the management and leading technologists of JSC "Volga Abrasive Plant" (Russian Federation) for their help in setting the task and constructive comments when discussing the simulation results.

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: *Valentina B. Shcherbakova*^{*} – Junior Researcher at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. https://orcid.org/0000-0002-4210-0267. E-mail: valya1998@mail.ru; *Pavel S. Grinchuk* – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sci (Physics and Mathematics), Head of the Thermophysics Department at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. https://orcid.org/0000-0002-4124-3186. E-mail: gps@hmti.ac.by

Contribution of the authors: *Valentina B. Shcherbakova* – thermodynamical modeling, data summarization, writing and formatting of the text of the manuscript; *Pavel S. Grinchuk* – substantiation of the concept, interpretation of the results, editing of the text of the manuscript.

For citation: Shcherbakova V. B., Grinchuk P. S. Thermodynamic modeling of silicon carbide formation during the Acheson process in non-stoichiometric mixtures. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekh-nichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2024, vol. 69, no. 2, pp. 106–113 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-69-2-106-113

Received: 23.10.2023 Modified: 13.02.2024 Approved for publication: 06.06.2024 Signed to the press: 12.06.2024.

Введение. Керамика на основе карбида кремния (SiC) представляет собой материал с широким спектром практического приложения – от абразивных инструментов до космических зеркал и конструктивных элементов ядерных реакторов. Основными способами получения SiC являются: процесс Ачесона и CBC (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) – для порошков технического качества, CVD (Chemical Vapor Deposition) – для покрытий и пленок, метод ЛЭТИ и метод Лели – для монокристаллов. При этом два последних способа направлены на получение монокристаллического карбида кремния для полупроводниковой промышленности и требуют использования в качестве исходного сырья чистого поликристаллического карбида кремния.

Процесс Ачесона в настоящее время является основным промышленным способом получения технического карбида кремния (карборунда в русскоязычной литературе) в силу относительной простоты и дешевизны процесса, возможности организации крупнотоннажного производства [1]. Объем мировой выработки этого материала составляет более 1 млн т в год [2]. Однако в деталях технологии получения SiC все еще остаются открытые вопросы, в частности не до конца изучены физико-химические процессы. Это не позволяет полноценно улучшать качество получаемого материала и снижать удельные энергозатраты при его производстве.

В данный момент помимо теоретического моделирования процесса Ачесона выполняются его исследования на лабораторных установках [3, 4]. Однако температура внутри лабораторных реакторов не превышает 2000 °C, что не дает возможности изучать все протекающие в промыш-

ленном масштабе процессы. Так, известно, что температура в центральной части промышленной печи (внутри керна) может превышать 2500 °C, что косвенно подтверждается частичным разложением полученного карбида кремния вблизи керна [5]. При таких значениях температуры возможно протекание процессов разложения готового продукта, снижающих выход карбида кремния. Инструментом для понимания механизма протекающих реакций и способов влияния на состав и выход продукта может стать термодинамическое моделирование. Отметим, что условия протекания карботермического восстановления кремнезема в печах Ачесона далеки от равновесных, а это может отразиться на сопоставлении результатов расчетов с эмпирическими данными.

Таким образом, по нашему мнению, открытым остается вопрос об основных каналах (химических реакциях), отвечающих за процесс синтеза в широком диапазоне температур. Кроме того, на данный момент не описано влияние соотношения исходных реагентов на удельный выход получаемого карбида кремния.

Данная работа посвящена проблеме термодинамического расчета равновесного состава смеси продуктов реакции карботермического восстановления SiO₂ в диапазоне температур до 3000 °C с учетом отклонения от стехиометрии и призвана улучшить понимание процесса Ачесона.

Методика определения химического состава равновесной смеси при заданных условиях. Расчеты проводились с использованием программного обеспечения HSC Chemistry 6.0. Данная программа использует метод минимизации энергии Гиббса, который основан на расчете химического состава равновесной смеси, имеющей минимум свободной энергии в заданных условиях. Преимущество этого способа расчета заключается в том, что исходными данными являются химические количества исходных веществ и температурный интервал. Это позволяет не вводить весь массив возможных химических реакций [6]. Особенностями данной программы также является то, что в результатах расчетов не указывается соотношение жидкой и твердой фаз, а только конденсированного и газообразного состояний вещества.

Исходя из присутствия в реакционной смеси углерода, кремния и кислорода определяется перечень веществ, которые могут образовываться как интермедиаты или конечные вещества, и, в дальнейшем, набор вероятных химических реакций, которые будут приводить к образованию или расходованию этих соединений. Так как известно, что в процессе Ачесона выделяется большое количество газообразных веществ, в первую очередь оксид углерода (II), то наличие азота, источник которого – воздух в порах между частицами, можно не учитывать. Тогда возможными компонентами смеси могут являться $C_{(\kappa)}$, $CO_{(r)}$, $SiC_{(\kappa)}$, $CO_{2(r)}$, $Si_{(\kappa)}$, $Si_{(r)}$, $SiO_{(r)}$, $SiO_{2(\kappa)}$, $SiO_{2(r)}$, rde индекс (г) обозначает газообразное состояние вещества, (к) – конденсированную фазу. Таким образом, можно составить набор реакций, которые теоретически могут протекать в процессе Ачесона:

$SiO_{2(\kappa, r)} + 3C_{(\kappa)} \leftrightarrow SiC_{(\kappa)} + 2CO_{(r)};$	(1)
$\operatorname{SiO}_{2(\kappa, \Gamma)} + 2C_{(\kappa)} \leftrightarrow \operatorname{Si}_{(\kappa)} + 2CO_{(\Gamma)};$	(2)
$\operatorname{SiO}_{2(\kappa, \Gamma)} + C_{(\kappa)} \leftrightarrow \operatorname{SiO}_{(\Gamma)} + CO_{(\Gamma)};$	(3)
$SiO_{2(\kappa, r)} + 3CO_{(r)} \leftrightarrow SiC_{(\kappa)} + 2CO_{2(r)};$	(4)
$\operatorname{SiO}_{2(\kappa, r)} + \operatorname{CO}_{(r)} \leftrightarrow \operatorname{SiO}_{(r)} + \operatorname{CO}_{2(r)};$	(5)
$2\text{SiO}_{2(\kappa, \Gamma)} + \text{SiC}_{(\kappa)} \leftrightarrow 3\text{SiO}_{(\Gamma)} + \text{CO}_{(\Gamma)};$	(6)
$\operatorname{SiO}_{2(\kappa, r)} + \operatorname{Si}_{(\kappa, r)} \leftrightarrow 2\operatorname{SiO}_{(r)};$	(7)
$\operatorname{SiO}_{(\Gamma)} + \operatorname{CO}_{(\Gamma)} \leftrightarrow \operatorname{Si}_{(K)} + \operatorname{CO}_{2(\Gamma)};$	(8)
$2\text{SiO}_{(r)} + 2\text{C}_{(r)} \leftrightarrow \text{Si}_{(\kappa)} + \text{CO}_{2(r)};$	(9)
$\operatorname{SiO}_{(r)} + 3\operatorname{CO}_{(r)} \leftrightarrow \operatorname{SiC}_{(\kappa)} + 2\operatorname{CO}_{2(r)};$	(10)
$2\operatorname{SiC}_{(\kappa)} + \operatorname{CO}_{2(\Gamma)} \leftrightarrow 2\operatorname{SiO}_{(\Gamma)} + 2\operatorname{C}_{(\kappa)};$	(11)
$2\mathrm{Si}_{(\kappa)} + \mathrm{CO}_{(\Gamma)} \leftrightarrow \mathrm{SiC}_{(\kappa)} + \mathrm{SiO}_{(\Gamma)};$	(12)
$\operatorname{Si}_{(\kappa)} + \operatorname{C}_{(\kappa)} \leftrightarrow \operatorname{SiC}_{(\kappa)};$	(13)
$2\text{SiO}_{2(\kappa, \Gamma)} \leftrightarrow 2\text{SiO}_{(\Gamma)} + \text{O}_{2(\Gamma)};$	(14)
$\operatorname{SiO}_{2(\kappa, \Gamma)} + 2C_{(\kappa)} \leftrightarrow \operatorname{SiC}_{(\kappa)} + \operatorname{CO}_{2(\Gamma)};$	(15)
$\operatorname{SiO}_{2(\kappa, r)} + \operatorname{C}_{(\kappa)} \leftrightarrow \operatorname{Si}_{(\kappa, r)} + \operatorname{CO}_{2(r)};$	(16)
$\operatorname{SiO}_{2(\kappa, r)} + 2\operatorname{CO}_{(r)} \leftrightarrow \operatorname{Si}_{(\kappa)} + 2\operatorname{CO}_{2(r)};$	(17)
$2\text{SiO}_{2(\kappa, r)} + \text{C}_{(\kappa)} \leftrightarrow 2\text{SiO}_{(r)} + \text{CO}_{2(r)};$	(18)

$\operatorname{SiO}_{2(\kappa,\Gamma)} + 2\operatorname{SiC}_{(\kappa)} \leftrightarrow 3\operatorname{Si}_{(\kappa)} + 2\operatorname{CO}_{(\Gamma)};$	(19)
$3\mathrm{SiO}_{2(\mathbf{k},\mathbf{r})}^{(\mathbf{k},\mathbf{r})} + \mathrm{SiC}_{(\mathbf{k})}^{(\mathbf{k})} \leftrightarrow 4\mathrm{SiO}_{(\mathbf{r})}^{(\mathbf{k})} + \mathrm{CO}_{2(\mathbf{r})}^{(\mathbf{r})};$	(20)
$\operatorname{SiO}_{(r)} + 2C_{(\kappa)} \leftrightarrow \operatorname{SiC}_{(\kappa)} + \operatorname{CO}_{(r)};$	(21)
$\operatorname{SiO}_{(r)}^{(r)} + \operatorname{C}_{(\kappa)}^{(n)} \leftrightarrow \operatorname{Si}_{(\kappa)}^{(r)} + \operatorname{CO}_{(r)}^{(r)};$	(22)
$\operatorname{SiO}_{(r)}^{(r)} + \operatorname{SiC}_{(\kappa)} \leftrightarrow 2\operatorname{Si}_{(\kappa)} + \operatorname{CO}_{(r)};$	(23)
$\operatorname{SiC}_{(\kappa)} + 2\operatorname{CO}_{2(\Gamma)} \leftrightarrow \operatorname{SiO}_{(\Gamma)} + 3\operatorname{CO}_{(\Gamma)};$	(24)
$\operatorname{SiC}_{(K)}^{(F)} + 2\operatorname{CO}_{2(\Gamma)}^{(F)} \leftrightarrow \operatorname{Si}_{(K)}^{(F)} + 2\operatorname{CO}_{(\Gamma)}^{(F)};$	(25)
$\operatorname{Si}_{(\mathbf{K})} + 2\operatorname{CO}_{(\mathbf{\Gamma})} \leftrightarrow \operatorname{SiO}_{2(\mathbf{K}, \mathbf{\Gamma})} + 2\operatorname{C}_{(\mathbf{K})};$	(26)
$C_{(\kappa)} + CO_{2(\Gamma)} \leftrightarrow 2CO_{(\Gamma)};$	(27)
$2\dot{SiO}_{(r)} + 3\dot{C}_{(\kappa)} \leftrightarrow 2\dot{SiC}_{(\kappa)} + CO_{2(r)};$	(28)
$C_{(\kappa)} + O_{2(\Gamma)} \leftrightarrow 2CO_{2(\Gamma)};$	(29)
$2SiO_{(\Gamma)} \leftrightarrow 2Si_{(\kappa)} + O_{2(\Gamma)};$	(30)
$\operatorname{SiO}_{(\Gamma)} + \operatorname{CO}_{(\Gamma)} \leftrightarrow \operatorname{SiC}_{(K)} + \operatorname{O}_{2(\Gamma)};$	(31)
$2\mathrm{SiO}_{(\Gamma)} + \mathrm{C}_{(\kappa)} \leftrightarrow \mathrm{SiC}_{(\kappa)} + \mathrm{SiO}_{2(\kappa, \Gamma)};$	(32)
$2\text{SiO}_{2(\mathbf{K},\mathbf{\Gamma})} + 2\text{CO}_{(\mathbf{\Gamma})} \leftrightarrow 2\text{SiC}_{(\mathbf{K})} + 3\text{O}_{2(\mathbf{\Gamma})};$	(33)
$2\mathrm{Si}_{(\mathrm{K})} + 2\mathrm{CO}_{(\mathrm{\Gamma})} \leftrightarrow 2\mathrm{SiC}_{(\mathrm{K})} + \mathrm{O}_{2(\mathrm{\Gamma})};$	(34)
$\operatorname{Si}_{(\kappa)} + \operatorname{CO}_{2(\Gamma)} \leftrightarrow \operatorname{SiC}_{(\kappa)} + \operatorname{O}_{2(\Gamma)};$	(35)
$2\dot{Si}_{(\kappa)} + \dot{CO}_{2(TB)} \leftrightarrow \dot{SiC}_{(\kappa)} + \dot{SiO}_{2(\kappa, \Gamma)};$	(36)
$2C_{(\kappa)} + O_{2(\Gamma)} \leftrightarrow 2CO_{(\Gamma)};$	(37)
$2SiC_{(\kappa)} + 3O_{2(r)} \leftrightarrow 2SiO_{(r)} + 2CO_{2(r)};$	(38)
$\operatorname{SiC}_{(\kappa)} + 2\operatorname{O}_{2(\Gamma)} \leftrightarrow \operatorname{SiO}_{2(\kappa, \Gamma)} + \operatorname{CO}_{2(\Gamma)};$	(39)
$2\mathrm{SiC}_{(\kappa)} + \mathrm{O}_{2(\Gamma)} \leftrightarrow 2\mathrm{SiO}_{(\Gamma)} + 2\mathrm{C}_{(\kappa)};$	(40)
$\operatorname{SiC}_{(\kappa)} + 2\operatorname{SiO}_{2(\kappa, r)} \leftrightarrow 3\operatorname{SiO}_{(r)} + \operatorname{CO}_{(r)}.$	(41)

Количество реакций должно еще как минимум удвоиться, так как следует учитывать возможность протекания процессов в обратном направлении.

В таблице приводятся результаты краткого обзора реакций, использованных для моделирования процесса Ачесона в [1, 7–15]. Как можно видеть, кроме суммарной реакции (1), наиболее часто используются реакции (3), (5), (21), (27). При этом выбор реакций достаточно ограничен и в определенной мере произволен. В литературных источниках нет единого мнения о наборе протекающих реакций, фактически отсутствует аргументация выбора того или иного набора реакций. В большинстве случаев предполагается, что процесс протекает через образование летучего SiO_(г), однако вопрос о химическом пути его образования, а также наличии в смеси углекислого газа или кислорода каждый автор решает индивидуально.



Разнообразие химических реакций, используемых для описания процесса Ачесона в [1, 7–15] Chemical reactions used in [1, 7–15] to describe the Acheson process

Примечание: номер реакции в таблице соответствует нумерации реакций в тексте статьи.

N ot e: the reaction number in the table corresponds to the numbering of reactions in the text of the article.

Результаты термодинамического моделирования. Авторами настоящей статьи произведены две серии расчетов, относящихся к стехиометрической и нестихеометрическим смесям.



Рис. 1. Результаты термодинамического моделирования зависимости состава равновесной стехиометрической смеси от температуры в интервале 1000–3000 °C Fig. 1. Results of thermodynamic modeling of the dependence of the composition of the equilibrium stoichiometric mixture on temperature in the intervals of 1000–3000 °C

Первая часть моделирования осуществлена для стехиометрической смеси реагентов без примесей. Изучение химического состава равновесной смеси, в которой исходные вещества содержались в стехиометрическом количестве ($n(SiO_2) : n(C) = 1 : 3$) (рис. 1) показало, что среди продуктов отсутствуют CO₂ и кислород, участие которых в механизме карботермического восстановления кварцевого песка предполагается во многих работах (см. таблицу). Полученные данные позволяют предположить, что механизм сложной реакции (1) включает стадии образования и расходования SiO_(r), однако при значениях температуры до 2500 °C не включает в себя образование элементарного кремния даже в качестве интермедиата. Отметим, что при повышении температуры постепенно происходит увеличение содержания элементарного углерода и кремния, что хорошо согласуется с наблюдаемым на практике образованием вблизи нагревательного элемента слоя графита, восстановленного из карборунда. Полученные данные позволяют выделить предполагаемый основной путь восстановления кремнезема, а именно реакции (3) и (21): SiO_{2(k)} + C_(k) = SiO_(r) + CO_(r); SiO_(r) + 2C_(k) = SiC_(k) + CO_(r).

Отметим, что этот вывод позволяет существенно упростить и ускорить процесс моделирования задачи карботермического восстановления. При этом важно обозначить, что, согласно результатам термодинамического моделирования, разложение карборунда до простых веществ в заметной степени происходит при температурах выше 2550 °C.

По брутто-реакции (1) можно рассчитать максимальное теоретическое количество карбида кремния, получаемое из 1 кг стехиометрической шихты (массовое соотношение $SiO_2 : C = 5 : 3$). Верхний теоретический предел оказывается равным 0,42 кг продукта на 1 кг шихты. Отметим, что реальный выход в большинстве случаев в силу ряда причин составляет менее 50 % от теоретического максимума. Это дополнительно подтверждает актуальность поиска оптимальных условий протекания процесса Ачесона прежде всего с помощью более детального теоретического анализа.

Вторая серия расчетов относилась к нестехиометрической смеси реагентов. При подготовке шихты для проведения процесса Ачесона в промышленных условиях погрешность взвешивания реагентов составляет ~ 1 %. Поэтому можно ожидать, что условия протекания процесса по большим объемам реагентов в среднем близки к стехиометрическим, но могут отклоняться от стехиометрии на величину порядка единиц процентов. Результаты расчета выхода SiC для фиксированной температуры (2000 °C) и варьируемого состава исходной смеси подтверждают, что даже незначительное локальное отклонение от стехиометрии приводит к снижению выхода целевого продукта (рис. 2). Следует отметить, что при сравнении потерь в условиях равного отклонения от стехиометрии в разные стороны наблюдается определенная асимметрия – более чем 10-кратная разница в потерях продукта в случае избытка оксида кремния.



Рис. 2. Выход карбида кремния в процессе Ачесона при температуре реакции 2000 °C и различном отклонении состава шихты от стехиометрии

Fig. 2. Silicon carbide yield at Acheson reaction at the temperature of 2000 °C and different mixture composition deviation from stoichiometry

Так, при избытке углерода на 1, 2 и 5 % выход продукта составляет соответственно 99,9; 99,9 и 99,8 % соответственно, а при избытке на 1, 2 и 5 % диоксида кремния – 99,5; 99,1 и 97,6 % соответственно. Таким образом, для большего выхода продукта предпочтительнее работать с небольшим избытком углеродного сырья.

Картина еще больше может отличаться от идеализированной ситуации при рассмотрении более мелких пространственных масштабов. Исходные реагенты являются твердыми. Поэтому состав смеси будет сильно флуктуировать на масштабах порядка нескольких характерных диаметров частиц шихты. Для процесса Ачесона это соответствует масштабу от нескольких миллиметров до сантиметра. Поэтому представляет интерес изучение влияния локальной более сильной нестехиометричности состава шихты на состав продуктов [16]. Для оценки этого эффекта нами было выполнено моделирование для составов, значительно отстоящих от точки стехиометрии (с 20%-ным избытком каждого из реагентов).

Результаты расчетов показали, что значительный избыток оксида кремния приводит к более плавному возрастанию выхода карбида кремния при росте температуры с 1600 по 1750 °C. Также наблюдается увеличение равновесного количества газообразного монооксида кремния, что говорит о неполном прохождении реакции (21) (рис. 3, *a*).



Рис. 3. Состав равновесной смеси при 20%-ном избытке оксида кремния (*a*) и при 20%-ном избытке углерода (*b*)

Fig. 3. Composition of the equilibrium mixture with 20% excess of silicon oxide (*a*) and 20% excess of carbon (*b*)

Количество образовавшегося карбида кремния в этой ситуации составляет ~ 75 % от теоретического. При этом оставшаяся часть атомов кремния переходит в газовую фазу, то есть становятся потерями. В свою очередь существенный избыток углерода обуславливает в основном уменьшение термической устойчивости карбида кремния, однако без снижения его количества при низких, до ~ 2000 °C, значениях температуры. Существенно, что температура разложения SiC уменьшается на ~ 300 °C (рис. 3, *b*) по сравнению со стехиометрической смесью (см. рис. 1).

Заключение. На основе термодинамического моделирования показано, что процесс карботермического восстановления кремнезема протекает через образование SiO_(r), а равновесная смесь в диапазоне температур от ~ 1500 до ~ 2500 °C включает SiC_(к), C_(к), CO_(r), SiO_(r). Выше этой температуры SiC_(к) постепенно разлагается с образованием C_(к), Si_(к) и Si_(r). Установлено, что значительное влияние на выход продукта оказывает соотношение реагентов, при этом для большего выхода предпочтительнее иметь избыток углерода, чем оксида кремния.

Моделирование позволило определить механизм влияния избытка оксида кремния на выход целевого продукта. Полученные данные можно использовать для оптимизации состава реакционной смеси и условий синтеза карбида кремния.

Список использованных источников

1. Гаршин, А. П. Новые конструкционные материалы на основе карбида кремния / А. П. Гаршин. – М.: Юрайт, 2021. – 182 с.

2. Применение техногенных отходов металлургических предприятий для производства карбида кремния / О. А. Полях [и др.] // Изв. высших учеб. заведений. Черная металлургия. – 2014. – Т. 57, № 8. – С. 5–12. https://doi. org/10.17073/0368-0797-2014-8-5-12

3. Gupta, G. S. An Analysis of Heat Distribution in the Production of SiC Process / G. S. Gupta, P. Raj, K. Tiwari // Procedia Manuf. – 2019. – Vol. 30 – P. 64–70. https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.010

4. Derevyanko, I. V. Researching of thermophysical processes in Acheson furnace for the production of silicon carbide / I. V. Derevyanko, A. V. Zhadanos // Proc. of XIV International Ferroalloys Congress INFACON "Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry", Ukraine, Kiev, May 31 – June 4, 2015. – Kiev, 2015. – Vol. 2. – P. 555–560.

5. Bahl, O. P. Anomalous behaviour of a small laboratory Acheson graphitization furnace / O. P. Bahl, B. S. Chauhan // Carbon. – 1974. – Vol. 12, № 2. – P. 214–216. https://doi.org/10.1016/0008-6223(74)90030-X

6. Koukkari, P. A Gibbs energy minimization method for constrained and partial equilibria / P. Koukkari, R. Pajarre // Pure Appl. Chem. – 2011. – Vol. 83, № 6. – P. 1243–1254. https://doi.org/10.1351/PAC-CON-10-09-36

7. Matizamhuka, W. R. Gas transport mechanisms and the behaviour of impurities in the Acheson furnace for the production of silicon carbide / W. R. Matizamhuka // Heliyon. – 2019. – Vol. 5, № 4. – P. e01535. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01535

8. Chen, C. Y. Kinetics of synthesis of silicon carbide by carbothermal reduction of silicon dioxide / C. Y. Chen, C. I. Lin, S. H. Chen // Br. Ceram. Trans. – 2000. – Vol. 99, № 2. – P. 57–62. https://doi.org/10.1179/bct.2000.99.2.57

9. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing / ed. A. W. Weimer. – London: Chapman & Hall, 1997. – 671 p. https://doi.org/10.1007/978-94-009-0071-4

10. Agarwal, A. Influence of pellet composition and structure on carbothermic reduction of silica / A. Agarwal, U. Pad // Metall. Mater. Trans. B. – 1999. – Vol. 30, № 2. – P. 295–306. https://doi.org/10.1007/s11663-999-0059-9

11. Seo, W.-S. Morphology and stacking faults of β -silicon carbide whisker synthesized by carbothermal reduction / W.-S. Seo, K. Koumoto, S. Aria // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, iss. 10. – P. 2584–2592. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01593.x

12. Kinetics of carbothermal reduction synthesis of beta silicon carbide / A. W. Weimer [et al.] // AIChE J. – 1993. – Vol. 39, N_{2} 3. – P. 493–503. https://doi.org/10.1002/aic.690390311

13. Abolpour, B. Mechanism of reaction of silica and carbon for producing silicon carbide / B. Abolpour, R. Shamsoddini // Prog. React. Kinet. Mech. – 2020. – Vol. 45 – Art. ID 146867831989141. https://doi.org/10.1177/1468678319891416

14. Synthesis and characterization of nanostructured silicon carbide crystal whiskers by sol-gel process and carbothermal reduction / B. Li [et al.] // Ceram. Int. – 2014. – Vol. 40, № 8. – P. 12613–12616. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.099

15. Raj, P. Silicon carbide formation by carbothermal reduction in the Acheson process: A hot model study / P. Raj, G. S. Gupta, V. Rudolph // Thermochim. Acta. – 2020. – Vol. 687. – Art. ID 178577. https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178577

16. Grinchuk, P. S. Effect of random internal structure on combustion of binary powder mixtures / P. S. Grinchuk, O. S. Rabinovich // Phys. Rev. E. – 2005. – Vol. 71, № 2. – Art. ID 026116. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.026116

References

1. Garshin, A. P. New Structural Materials Based on Silicon Carbide. Moscow, Yurait Publ., 2021. 182 p. (in Russian).

2. Polyakh O. A., Rudneva V. V., Yakushevich N. F., Galevskii G. V., Anikin A. E. Application of technogenic waste of metallurgical plants for the production of silicon carbide. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii*. *Chernaya metallurgiya* = *Izvestiya*. *Ferrous Metallurgy*, 2014, vol. 57, no. 8, pp. 5–12 (in Russian). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2014-8-5-12

3. Gupta G. S., Raj P., Tiwari K. An Analysis of Heat Distribution in the Production of SiC Process. *Procedia Manufacturing*, 2019, vol. 30, pp. 64–70. https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.010

4. Derevyanko I. V., Zhadanos A. V. Researching of thermophysical processes in Acheson furnace for the production of silicon carbide. *Proceeding of XIV International Ferroalloys Congress INFACON "Energy efficiency and environmen*tal friendliness are the future of the global Ferroalloy industry", Ukraine, Kiev, May 31 – June 4, 2015. Vol. 2. Kiev, 2015, pp. 555–560.

5. Bahl O. P., Chauhan B. S. Anomalous behaviour of a small laboratory Acheson graphitization furnace. *Carbon*, 1974, vol. 12, no. 2, pp. 214–216. https://doi.org/10.1016/0008-6223(74)90030-X

6. Koukkari P., Pajarre R. A Gibbs energy minimization method for constrained and partial equilibria. *Pure and Applied Chemistry*, 2011, vol. 83, no. 6, pp. 1243–1254. https://doi.org/10.1351/PAC-CON-10-09-36

7. Matizamhuka W. R. Gas transport mechanisms and the behaviour of impurities in the Acheson furnace for the production of silicon carbide. *Heliyon*, 2019, vol. 5, no. 4, pp. e01535. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01535

8. Chen C. Y., Lin C. I., Chen S. H. Kinetics of synthesis of silicon carbide by carbothermal reduction of silicon dioxide. *British Ceramic Transactions*, 2000, vol. 99, no. 2, pp. 57–62. https://doi.org/10.1179/bct.2000.99.2.57

9. Weimer A. W., ed. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. London, Chapman & Hall, 1997. 671 p. https://doi.org/10.1007/978-94-009-0071-4

10. Agarwal A., Pad U. Influence of pellet composition and structure on carbothermic reduction of silica. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 1999, vol. 30, no. 2, pp. 295–306. https://doi.org/10.1007/s11663-999-0059-9.

11. Seo W.-S., Koumoto K., Aria S. Morphology and stacking faults of β -silicon carbide whisker synthesized by carbothermal reduction. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, vol. 83, iss. 10, pp. 2584–2592. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01593.x

12. Weimer A. W., Nilsen K. J., Cochran G. A., Roach R. P. Kinetics of carbothermal reduction synthesis of beta silicon carbide. *AIChE Journal*, 1993, vol. 39, no. 3, pp. 493–503. https://doi.org/10.1002/aic.690390311

13. Abolpour B., Shamsoddini R. Mechanism of reaction of silica and carbon for producing silicon carbide. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 2020, vol. 45, art. ID 146867831989141. https://doi.org/10.1177/1468678319891416

14. Li B., Song Y.-C., Zhang C.-R., Yu J.-S. Synthesis and characterization of nanostructured silicon carbide crystal whiskers by sol–gel process and carbothermal reduction. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no. 8, pp. 12613–12616. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.099

15. Raj P., Gupta G. S., Rudolph V. Silicon carbide formation by carbothermal reduction in the Acheson process: A hot model study. *Thermochimica Acta*, 2020, vol. 687, art. ID 178577. https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178577

16. Grinchuk P. S., Rabinovich O. S. Effect of random internal structure on combustion of binary powder mixtures. *Physical Review E.*, 2005, vol. 71, no. 2, art. ID 026116. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.026116