

Қарағанды индустриялық университеті

ӘОЖ 661.665

Қолжазба құқығында

БУРУМБАЕВ АЗАМАТ ГАЛИМЖАНОВИЧ

**Кремний карбидін синтездеу үшін табиғи және техногендік қалдықтарды
қайта өңдеудің жоғары тиімді технологиясын зерттеу және әзірлеу**

8D07202 – «Қара және түсті металдар металлургиясы»

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін диссертация

Ғылыми кеңесшілер:
PhD, қауымдастырылған профессор,
Махамбетов Ерболат Нысаналыұлы
Қарағанды индустриялық университеті
Теміртау қ., Қазақстан Республикасы

Техника ғылымдарының кандидаты,
профессор,
Келаманов Бауыржан Сатыбалдыұлы
Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе
өңірлік университеті
Ақтөбе қ., Қазақстан Республикасы

Шетелдік ғылыми кеңесші:
PhD, профессор,
Yücel Onuralp,
Istanbul Technical University
Ыстамбұл қ., Түркия Республикасы

Қазақстан Республикасы
Теміртау, 2026

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР.....	4
АНЫҚТАМАЛАР.....	5
БЕЛГІЛЕНУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР.....	6
КІРІСПЕ.....	7
1 SiC СИНТЕЗДЕУ ЖҰМЫСТАРЫ БОЙЫНША ҒЫЛЫМИ-ТЕХНИКАЛЫҚ АҚПАРАТТАРДЫ ТАЛДАУ.....	16
1.1 SiC қасиеттері	16
1.2 SiC синтезіне арналған шикізаттардың жіктелуі мен сипаттамасы.....	18
1.3 SiC алу әдістері.....	19
1.3.1 Ачессон әдісі.....	19
1.3.2 Лели және ЛЭТИ әдістері.....	19
1.3.3 Буды физикалық тасымалдау әдісі.....	20
1.3.4 Өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез және көлемдік жану әдістері.....	20
1.3.5 Плазмохимиялық әдіс.....	20
1.3.6 Золь-гель әдісі.....	21
1.4 ҚР кремнийлі қорытпалар өндірісіне шолу және микрокремнеземнің түзілу барысы.....	22
1.5 Өлемдік күріш өндірісі, күріш қауызының түзілу барысы, ҚР күріш шаруашылығы.....	27
1.6 Микрокремнезем және күріш қауызының негізгі қолданыс бағыттарына шолу.....	29
1.7 1-ші бөлім бойынша қорытынды және зерттеу міндеттерін тұжырымдау.....	32
2 SiC СИНТЕЗДЕУГЕ ҚАЖЕТ ШИКІҚҰРАМ МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.....	34
2.1 «Tau-ken Temir» ЖШС микрокремнеземінің физика-химиялық қасиеттері.....	34
2.2 Күріш қауызының физика-химиялық қасиеттері.....	38
2.3 Мұнай коксының физика-химиялық қасиеттері.....	44
2-ші бөлім бойынша қорытынды.....	48
3 SiC СИНТЕЗДЕУ ҮРДІСІН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЖӘНЕ МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ МЕН ОҢТАЙЛАНДЫРУ НЕГІЗДЕРІ.....	50
3.1 Термодинамикалық модельдеу тәжірибелік зерттеулерді бағыттаушы.....	50
3.2 «HSC Chemistry 10» бағдарламасы.....	50
3.3 Микрокремнезем және мұнай коксынан SiC синтездеу үрдісін термодинамикалық модельдеу.....	51
3.4 Күріш қауызы және мұнай коксынан SiC синтездеу үрдісін термодинамикалық модельдеу.....	61

3.5	Бастапқы материалдардан SiC синтездеу үрдісін көпфакторлы математикалық модельдеу.....	72
3.6	Күріш қауызын ірі көлемде пиролиздеу.....	78
3.7	Шикіқұрам материалдарын механикалық өңдеу және SiC синтездеу үрдісін оңтайландыру мүмкіндіктерін зерттеу.....	80
	3-ші бөлім бойынша қорытынды.....	84
4	ЗЕРТХАНАЛЫҚ ЖӘНЕ ІРІ-ЗЕРТХАНАЛЫҚ ЖАҒДАЙДА SiC СИНТЕЗДЕУ.....	87
4.1	SiC синтездеу бойынша электр кедергілі пешінде зертханалық сынақ.....	87
4.2	SiC синтездеу бойынша камералы пеште зертханалық сынақ.....	93
4.3	Қуаттылығы 100 кВ·А электр кедергілі пешінде SiC синтездеу.....	96
4.4	SiC синтездеудің техника-экономикалық көрсеткіштері.....	117
	4-ші бөлім бойынша қорытынды.....	119
	ҚОРЫТЫНДЫ.....	121
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ДЕРЕККӨЗДЕР ТІЗІМІ.....	125
	А ҚОСЫМШАСЫ – Ірі-зертханалық сынақтар туралы АКТ.....	136
	Ә ҚОСЫМШАСЫ – Технологиялық регламент.....	139
	Б ҚОСЫМШАСЫ – Оқу процесіне енгізу туралы АКТ.....	152
	В ҚОСЫМШАСЫ – ҚР пайдалы модельге ПАТЕНТ.....	154

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесі стандарттар шеңберін қамтитын сілтемелер қолданылды:

– Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрінің 2011 жылғы 31 наурыздағы №127 бұйрығымен бекітілген «Дәрежелерді беру қағидаларын бекіту туралы» бұйрығы;

– Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрінің 2018 жылғы 31 қазандағы №604 бұйрығымен бекітілген «Білім берудің барлық деңгейлеріне арналған мемлекеттік жалпыға міндетті білім беру стандарттары»;

– МемСТ 7.32–2017 – Ақпараттық, кітапханалық және баспа ісі стандарттарының жүйесі. Ғылыми-зерттеу жұмыстары туралы есептерді құрастыру мен рәсімдеу талаптары;

– МемСТ 26327–84 – Кремний карбидінен жасалған тегістеу (шлифтеу) материалдары. Техникалық шарттар (СТ СЭВ 4169-83);

– МемСТ 6382–2001 – Қатты минералды отын түрлеріндегі ұшпа заттардың шығымын анықтау әдістемесі;

– МемСТ 10089–89 – Мұнай коксының реакциялық қабілеттілігін анықтау тәсілі;

– МемСТ 3647-80 – Абразивті ұнтақ кремний карбидінің абразивті түйіршіктерін анықтау тәсілі;

– МемСТ 26327-93 – Техникалық тазалықтағы кремний карбидінің құрамы мен техникалық шарттары.

АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста сәйкес анықтамаларымен бірге келесі терминдер пайдаланылды:

Шикіқұрам – металлургиялық жағдайда балқыту жұмыстарына қажетті шикізаттардың қоспасы;

Кремний карбиді – абразивті материалдар, қорғаныш жабындар, өткізгіштер және жартылай өткізгіштерде қолданылатын химиялық қосылыс;

Техногендік қалдық – өнеркәсіптік өндіріс барысында түзілетін жанама, үйінді қалдық ретінде жинақталатын өнім;

Микрокремнезем – кремнийлі қорытпалар өндірісінде жоғары температуралық балқыту үрдісінде түзілетін ұсақ дисперсті қалдық;

Мұнай коксы – мұнайды термиялық өңдеу барысында түзілетін жанама көміртегілі өнім;

Күріш қауызы – күріш өңдеу зауыттарында түзілетін күріш дәнінің сыртқы қабаты, агроөнеркәсіптік қалдық;

Пиролиз – органикалық немесе көптеген бейорганикалық қосылыстардың ыдырау үрдісі;

Жоғары температуралы Тамман пеші – материалдардың қасиеттерін зерттеу және металлургиялық, химиялық және физикалық үрдістерді модельдеу үшін қолданылатын кедергілі зертханалық пеші;

Физика-химиялық талдау – шикіқұрам материалдарының күй параметрлеріне тәуелділігін зерттеу әдістерінің жиынтығы;

Микроскопиялық әдіс – материалдардың құрылымын, құрамын микроскоп көмегімен анықтап, нано-, микро- және макроөлшемдегі объектілерді талдау үшін қолданылады;

Реакциялық қабілеттілік – элементтердің реакцияға түзу қабілеті мен жылдамдығын сипаттайтын көрсеткіш;

Математикалық модельдеу – жоғары температуралы металлургиялық құбылыстарды немесе күрделі физикалық үрдістерді сипаттайтын математикалық теңдеулерді құру тәсілі;

Термодинамикалық модельдеу – термодинамика заңдарына сәйкес материалдардың қасиеттерін бағалауға, алдын-ала болжауға мүмкіндік беретін талдау әдісі;

Жоғары температуралы синтез – бастапқы реагенттердің жоғары температурада химиялық реакцияға түсуі нәтижесінде жаңа фазалы материалдардың түзілу үрдісі;

Электр кедергілі пеш – электр тогы өткізгіш элемент арқылы өткенде бөлінетін жылу энергиясы есебінен жұмыс істейтін және материалдарды қыздыруға арналған электр пеші;

Рентгендік фазалық талдау – рентген сәулелерінің кристалдық заттардан дифракциялану құбылысына негізделген және материалдың фазалық құрамын анықтауға арналған зерттеу әдісі.

БЕЛГІЛЕНУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі белгіленулер мен қысқартулар қолданылды:

«ҚарИУ» КеАҚ	– «Қарағанды индустриялық университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы;
Ж.Әбішев ат. ХМИ	– Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институты;
МемСт	– Мемлекеттік стандарт;
ДТТ	– Дифференциалды термиялық талдау;
МЭК	– Меншікті электрлік кедергі;
ТМ	– Термодинамикалық модельдеу;
ММ	– Математикалық модельдеу;
ЖШС	– Жауапкершілігі шектеулі серіктестігі;
YDD	– Қарағанды ферроқорытпа зауыты YDD компаниясы;
ТКТ	– «Tau-ken Temir» ЖШС;
SiC	– Кремний карбиді;
SiO ₂	– Кремний қос тотығы;
КҚ	– Күріш қауызы;
Мкр	– Микрокремнезем;
РФТ	– Рентгендік фазалық талдау;
СЭМ	– Сканерлеуші электрондық микроскопия;
ЭДС	– Энергия дисперсионды спектроскопия;
ПЦД	– Планетарлы центрден-тепкіш диірмен;
ТЭК	– Техника-экономикалық көрсеткіштер;
ҚКЖ	– Қыздырудан кейінгі жоғалымдар.

КІРІСПЕ

Шешілуі тиіс ғылыми немесе ғылыми-технологиялық проблеманың (міндеттің) заманауи деңгейіне баға беру

Жоғары тазалықтағы кристалдарға ие кремний карбиді (SiC) өзінің жоғары механикалық, электротехникалық және физика-химиялық қасиеттерінің арқасында заманауи техникалық шешімдерді іске асыруда ең болашағы зор және сұранысы жоғары материалдардың бірі болып табылады. SiC жоғары температураларда механикалық беріктігін сақтайды, тозуға төзімді, төмен жылулық ұлғаю коэффициентіне ие және 1600 °C-қа дейінгі тотығуға төзімділігімен ерекшеленеді. Сонымен қатар, SiC химиялық және радиациялық әсерлерге жоғары инерттілік көрсетеді [1]. Аталған қасиеттерге байланысты SiC ядролық энергетикада, жоғары температуралы және радиациялық жүктемелерге ұшырайтын құрылымдық материал ретінде қарастырылады [2, 3].

Алайда, SiC дәстүрлі өнеркәсіптік әдістермен алу бірқатар күрделі технологиялық және энергетикалық мәселелермен сипатталады. Ачессон әдісі бойынша кварцты көміртегімен карботермиялық тотықсыздандыру жоғары температураны (2500 °C дейін), ұзақ үрдіс уақытын (40 сағатқа дейін) және айтарлықтай электр энергиясы шығындарын талап етеді [4, 5]. Сонымен қатар, шикізаттың жоғары тазалығына қойылатын талаптар өндірістік тауарлы өнімнің өзіндік құнын арттырады.

Қазіргі кезеңде SiC деген сұраныс жартылай өткізгіш құрылғылар өндірісінде де артып келеді. Бұл құбылыс электрлі қозғалтқышты көліктердің және жаңартылған энергия көздерінің қарқынды дамуына байланысты тұрақты өсу үстінде [6]. Осындай қарқынды даму байқалғанымен, әзірге бірқатар шешілмеген мәселелер сақталуда. Осы мәселелер арасында энергия сыйымдылығын төмендету, арзан және қолжетімді шикізатты пайдалану, үрдістің экологиялық тиімділігін арттыру мәселелері жеткілікті деңгейде шешімін таппаған.

Сондықтан да техногендік және табиғи қалдықтарды пайдалану арқылы SiC синтездеудің энергия үнемдейтін және ресурстық тиімді технологияларын әзірлеу өзекті ғылыми-технологиялық міндет болып табылады.

Қазақстан Республикасында SiC өндірісі өнеркәсіптік деңгейде жеткілікті дамымаған, бұл ішкі нарықтық импортқа тәуелділігін арттырады [7]. Осыған байланысты отандық шикізат негізінде SiC алу технологияларын дамыту ғылыми және экономикалық тұрғыдан маңызды болып табылады.

Тақырыпты әзірлеу негіздемесі және бастапқы деректер

SiC өнеркәсіптік көлемде алудың кең таралған әдісі Ачессонның карботермиялық тотықсыздандыру технологиясы саналады [8]. Бұл әдісте SiO₂ көміртегілі тотықсыздандырғышпен кедергілі электр пештерінде 2000-2500 °C температурада ұзақ 40 сағат өңделеді. Жылу энергиясы электр тогын көміртегілі электрод арқылы өткізу нәтижесінде шикіқұрам ішінде түзіледі.

Аталған әдіс технологиялық тұрғыдан қарапайым және өндірісте кеңінен қолданылғанымен, бірқатар елеулі кемшіліктерге ие. Бұл кемшіліктерге жоғары энергия сыйымдылығы, үрдіс ұзақтығы, шикізаттарға қойылатын талаптың

жоғарылығы және өнім құрамындағы қоспалардың болуы жатады. Аталған факторлар SiC өндірісінің өзіндік құнын арттырып, оның жоғары технологиялық салаларда қолданылуын шектейді.

Электрондық техника мен қуатты электроника салаларында жоғары тазалықтағы және құрылымдық реттелген SiC материалына деген сұраныс күшейіп отыр. Бұл дәстүрлі Ачессон технологиясының мүмкіндіктерінің шектеулі екендігін көрсетеді.

Осыған байланысты кремнийқұрамды техногендік және табиғи қалдықтарды пайдалана отырып, SiC синтездеудің энергия үнемдейтін және ресурстық тиімді технологияларын әзірлеу өзекті саналады. Әсіресе микрокремнезем және күріш қауызы сияқты қолжетімді шикізат көздерін қолдану өндірістің экономикалық және экологиялық тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Зерттеудің бастапқы деректері ретінде техногендік микрокремнеземнің, күріш қауызының және мұнай коксының химиялық және фазалық құрамы, физика-химиялық қасиеттері, сондай-ақ $\text{SiO}_2\text{-C}$ жүйесіндегі карботермиялық өзара әрекеттесу заңдылықтары туралы әдеби және тәжірибелік мәліметтер пайдаланылды.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарын жүргізу қажеттілігін негіздеу

«Қарағанды индустриялық университеті» КеАҚ-ның Ғылыми Кеңесінің шешімі негізіндегі (№15 хаттама, 29.04.2026 ж) 8D07202 – «Қара және түсті металдар металлургиясы» білім беру бағдарламасы бойынша «Кремний карбидін синтездеу үшін табиғи және техногендік қалдықтарды қайта өңдеудің жоғары тиімді технологиясын зерттеу және әзірлеу» докторлық диссертация тақырыбын бекіту туралы № 05.1.01-01/67, 29.04.2026 бұйрық зерттеулерді орындаудың негіздемесі болып табылады. Ғылыми кеңесшілер: Махамбетов Ерболат Нысаналыұлы – PhD, қауымдастырылған профессор, «Металлургия және материалтану» кафедрасының аға оқытушысы, Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институтының «Ферроқорытпалар және тотықсыздану үрдістері» зертханасының меңгерушісі; Келаманов Бауыржан Сатыбалдыұлы – техника ғылымдарының кандидаты, профессор, «Металлургия және тау-кен ісі» кафедрасының профессоры, Onuralp Yücel – PhD, профессор, «Металлургия және материалтану» кафедрасының профессоры, Istanbul Technical University (Түркия, Ыстамбұл қ.)

Қазіргі әлемдегі бай сапалы шикізат көздерінің кедейленуі мен эксплуатациялық жағынан туындайтын мәселелер болуы балама шикізат көздерін пайдалану мүмкіншіліктерін қамтуға жол ашады. Сондықтан, кремнеземнің қосымша көздері саналатын микрокремнезем мен күріш қауыздарын тиімді пайдаланып, шикіқұрам материалдарына физика-химиялық, термиялық, құрылымдық талдаулар бойынша кешенді зерттеулер жасап, SiC синтездеудің оңтайлы технологиялық көрсеткіштерін нақтылау қажеттігі туындайды.

Әзірлеменің жоспарланып отырған ғылыми-техникалық деңгейі, патенттік зерттеулер жөніндегі мәліметтер және олардың қорытындылары

Жоспарланып отырған ғылыми әзірleme SiC алудың қолданыстағы өнеркәсіптік технологияларымен салыстырғанда жоғары ғылыми-техникалық

деңгейге ие. Дәстүрлі Ачессон әдісі жоғары температураны (2000-2500 °C), ұзақ өңдеу уақытын және айтарлықтай энергия шығындарын талап ететін болса, ұсынылып отырған тәсіл бастапқы шикізаттың реакциялық қабілетін арттыру және үрдістің термодинамикалық негізделген параметрлерін оңтайландыру арқылы энергия тиімділігін жоғарылатуға бағытталған.

Зерттеу шеңберінде техногендік кремнийқұрамды шикізатты және көміртегі көздерін пайдалану мүмкіндігі қарастырылып, бұл тәсіл дәстүрлі кварц-мұнай коксы жүйесіне балама ретінде ұсынылады. Мұндай ғылыми-технологиялық шешім өндірістік қалдықтарды пайдаға жаратуға, бастапқы материалдардың өзіндік құнын төмендетуге және үрдістің экологиялық жүктемесін азайтуға мүмкіндік береді. Алынатын SiC фазалық құрамы мен тазалығын басқару мүмкіндігі әзірлеменің ғылыми жаңалығын арттырады және оны жоғары технологиялық қолдану салаларына бейімдеуге жағдай жасайды.

SiC алу әдістеріне қатысты жүргізілген патенттік зерттеулер нәтижесінде SiC синтезіне арналған көптеген техникалық шешімдер бар екені анықталды. Алайда патенттелген тәсілдердің басым бөлігі жоғары температуралы пештерді, қымбат және жоғары тазалықтағы бастапқы шикізатты, күрделі технологиялық жабдықтарды қолдануға негізделген. Техногендік кремнийқұрамды материалдарды пайдалану және үрдістің энергия үнемдейтін режимдерін терең ғылыми тұрғыда негіздеу мәселелері жеткілікті деңгейде ашылмаған.

Зерттеу нәтижелері патенттік тазалық талаптарына сәйкес келеді және алынған ғылыми қорытындыларды болашақта жаңа техникалық шешімдер мен зияткерлік меншік объектілерін әзірлеу үшін пайдалануға мүмкіндік береді.

Диссертацияның метрологиялық қамтылуы жөніндегі мәліметтер

Зерттеу жұмыстары метрологиялық қамтамасыз ету нормативтік-әдістемелік және сертификаттау құжаттамаларын қолдану арқылы жүзеге асырылды. Диссертациялық жұмыс бойынша зерттеулер «Қарағанды индустриялық университеті» КеАҚ-ның «Металлургия және материалтану» кафедрасында, сонымен қатар Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институтының заманауи жабдықтарында жүргізілді. Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институтында ҚР СТ ISO/IEC 17025-2007 талаптарына сәйкес ҚР аккредиттеу жүйесінде аккредиттелген сынақ орталығы бар. Институтта орталық химиялық және физикалық талдау жүргізудің заманауи сертификатталған әдістемелерінен және тиісінше стандартталған аспаптарымен, аттастациялаудан өткен жабдықтарымен, өлшеу құралдарымен қамтамасыз етілген. Барлық институттың зертханалық кабинеттері тиісті коммуникациялары бар техникалық өлшеу жабдықтарымен жабдықталған.

SiC синтезі бойынша зертханалық зерттеу жұмыстары жоғары температуралы кедергілі пешінде жүргізілсе, ірі-зертханалық сынақтар трансформатор қуаттылығы 100 кВ·А электр кедергілі пешінде (А ҚОСЫМШАСЫ) жүргізілді.

Тақырыптың өзектілігі

Заманауи технологиялық даму жағдайында жоғары температураға, тозуға және агрессивті ортаға төзімді материалдарға деген сұраныс қарқынды түрде

артып келеді. Осындай материалдардың ішінде SiC жоғары қаттылығы, жылулық тұрақтылығы, коррозияға төзімділігі және бірегей электрлік-физикалық қасиеттерінің үйлесімімен ерекшеленеді.

Дегенмен, SiC дәстүрлі өнеркәсіптік әдістермен (Ачессон әдісі) алу жоғары энергия шығынымен, ұзақ технологиялық циклмен және бастапқы шикізаттың қымбаттығымен сипатталады. Ачессон үрдісі экологиялық жүктеменің артуына алып келеді. Сондықтан SiC синтездеудің энергия үнемдейтін, ресурстық тиімді және экологиялық қауіпсіз технологияларын әзірлеу өзекті ғылыми-техникалық міндет болып саналады.

Соңғы жылдары кремнийкүрамды техногендік және табиғи қалдықтар SiC синтездеу үшін перспективалы шикізат көздері ретінде қарастырылуда. Бұл материалдарды пайдалану бір мезгілде өндірістік және табиғи қалдықтарды кәдеге жарату мәселесін шешуге, сондай-ақ жоғары қосылған құны бар өнім алуға мүмкіндік береді.

Осы тұрғыдан қалдықты шикізат негізінде SiC синтездеудің тиімді технологияларын ғылыми негіздеу және тәжірибелік тұрғыдан әзірлеу қазіргі металлургия, материалтану және ресурс үнемдеу бағыттарындағы өзекті, әрі кешенді ғылыми мәселе болып табылады. Аталған мәселе шешім табатын болса, Қазақстан жағдайында отандық шикізатты пайдалану импортқа тәуелділікті төмендетуге және металлургиялық өндірістің тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді.

Тақырыптың жаңалығы

Диссертациялық жұмыста алғаш рет:

1. SiC синтездеу үшін техногендік және табиғи қалдықты шикізаттар негізіндегі шикікүрам материалдарына металлургиялық бағалау жүргізілді. Термиялық, рентгендік құрылымдық талдау әдістерімен материалдардың құрамы, құрылымы анықталды.

2. «HSC Chemistry 10» кешенді бағдарламасын қолдана отырып техногендік және табиғи қалдықтар негізіндегі шикікүрам материалдарынан SiC синтездеу үрдісінің моделі құрылды. Алынған модель бойынша әртүрлі арақатынастағы шикікүрам материалдарын қолдану жағдайында Si-дің бөліп алу дәрежесі есептелді.

➤ Микрокремнезем және мұнай коксынан SiC синтездеу үрдісінде шикікүрам қоспасының оңтайлы құрамы 100 кг микрокремнеземге 70 кг тотықсыздандырғыш берген жағдайда кремнийдің бөліп алу дәрежесі 94,52 % құрайтындығы анықталды.

➤ Күріш қауызы және мұнай коксынан SiC синтездеу үрдісінде шикікүрам қоспасының оңтайлы құрамы 100 кг күріш қауызына (SiO_2 - 55,46 %, C - 39,54 %) 16 кг мұнай коксын берген жағдайда кремнийдің бөліп алу дәрежесі 93,75 % құрайтындығы анықталды.

3. Техногендік және табиғи қалдықты материалдардан кремний карбидін синтездеу үрдісінде Si-дің бөліп алу дәрежесін эксперименттік тұрғыдан анықтауға бағытталған 4 факторлы математикалық регрессиялық теңдеу есептелді:

➤ Микрокремнезем және мұнай коксы негізіндегі шикікүрам

материалдарынан SiC синтездеу барысындағы Si-дің бөліп алу дәрежесін анықтауға арналған теңдеу келесідей: $Y_{Si} = -13111,4 + 11,7231x_1 + 6,2211x_2 + 0,0724x_3 + 4370,31x_4 - 0,00357x_1^2 - 0,03429x_2^2 - 0,00051x_3^2 - 1442,86x_4^2$;

➤ Күріш қауызы және мұнай коксы негізіндегі шикіқұрам материалдарынан SiC синтездеу барысындағы Si-дің бөліп алу дәрежесін анықтауға арналған теңдеу келесідей: $Y_{Si} = -7981,55 + 5,394x_1 + 3,902x_2 + 1,037x_3 + 4647,99x_4 - 0,00165x_1^2 - 0,0348x_2^2 - 0,0274x_3^2 - 1525,71x_4^2$.

4. Планетарлы центрден тепкіш диірменде механикалық өңдеу нәтижесінде шикіқұрам материалдарын механикалық белсендіру есебінен техногендік және табиғи қалдықтардан (микрокремнезем және күріш қауызы) SiC түзіліп басталу температурасының нақты 1500 °C-қа дейін төмендеу эффектісі анықталды.

Алынған термодинамикалық және математикалық модельдеу нәтижелеріне сүйене отырып, зертханалық жағдайда пешінде техногендік және табиғи қалдықтарды, мұнай коксымен тотықсыздандырып, Si-дің бөліп алу дәрежесінің жоғары тиімділігіне (90-91 %), өнеркәсіптік жағдайға сәйкес келетін трансформатор қуаттылығы 100 кВ·А кедергілі пешінде техногендік және табиғи қалдықтарды, мұнай коксын тотықсыздандырғыш ретінде қолданып SiC тәжірибелік үлгілері алынды, Si-дің бөліп алу дәрежесінің жоғары тиімділігіне (75-80 %) қол жеткізілді. Жүргізілген ірі-зертханалық синтез нәтижелері сынақ АКТ-мен және технологиялық регламентпен расталды.

Жұмыстың теориялық және практикалық құндылығы

Техногендік және табиғи қалдықтарды мұнай коксының қатысуымен тотықсыздандыру арқылы кремний карбидін (SiC) синтездеу үрдісі зертханалық және ірі-зертханалық жағдайларда жүзеге асырылып, SiC үлгілері алынды.

Зерттеу жұмысы микрокремнезем және күріш қауызы сияқты екіншілік кремнийқұрамды материалдарды тиімді пайдалану арқылы SiC синтездеу технологиясын жетілдіруге бағытталған. Ұсынылған тәсіл өнеркәсіптік және ауыл шаруашылық қалдықтарын қайта өңдеудің экологиялық тұрғыдан қауіпсіз әрі экономикалық жағынан тиімді жолын ұсынады.

Алынған нәтижелер SiC алу үрдісінің оңтайлы параметрлерін анықтауға, энергия шығынын төмендетуге және алынатын өнімнің сапасын арттыруға мүмкіндік береді.

Ұсынылған технологиялық шешімдер отандық шикізат көздерін тиімді пайдалану арқылы импортты алмастыру әлеуетін арттырып, экологиялық тұрғыдан тиімді және ресурсты үнемдейтін өндірістерді дамытуға негіз болады.

Жұмыстың өзге ғылыми-зерттеу жұмыстарымен байланысы

Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және Жоғары Білім Министрлігінің 2025-2027 жж. арналған ЖТН АР27510125 мемлекеттік қаржыландыру жобасы аясында «Табиғи және техногенді қалдықтардан кремний карбидін синтездеудің жоғары тиімді технологиясын зерттеу және әзірлеу» тақырыбында орындалды.

Зерттеу тақырыбы жоғары температуралы қосылыстар мен кремнийқұрамды материалдарды алу саласындағы отандық және шетелдік ғылыми бағыттармен тығыз байланысты. Жұмыс жасыл металлургия, наноқұрылымды және ұнтақ материалдар металлургиясы, қалдықтарды қайта өңдеу технологиялары, сондай-ақ SiC синтездеудің энергия үнемдейтін әдістерін жетілдіру бойынша жүргізілген алдыңғы зерттеулердің қисынды жалғасы болып табылады. ҚР Үкіметі жанындағы Жоғары ғылыми-техникалық комиссия бекіткен ғылыми дамудың басым бағытына – «Энергия, озық материалдар және көлік», мамандандырылған «Тау-кен, металлургия және мұнай-газ өнеркәсібі» ғылыми бағытына жатады.

Ғылыми зерттеулердің әдіснамалық негізі

Диссертациялық жұмыста микрокремнезем, күріш қауызы және мұнай коксы негізіндігі шикіқұрам материалдарының қасиеттерін зерттеу және SiC синтездеу үрдісін талдау үшін кешенді физика-химиялық әдістер қолданылды. Химиялық талдау, дифференциалды термиялық талдау, рентгендік фазалық талдау, лазерлі дифракция әдісі, сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) және энергия дисперсионды спектроскопия (ЭДС) әдістері пайдаланылды. Зерттеу барысында қолданылған барлық өлшеу құрылғылары мен қондырғылар белгіленген талаптарға сәйкес тексеруден өткізіліп, олардың метрологиялық жарамдылығы қамтамасыз етілді.

Эксперименттік зерттеулер барысында стандартты және стандартталмаған зертханалық, ірі-зертханалық және тәжірибелік жабдықтарды қолдану арқылы жүргізілді. Зерттеуде пайдаланылған негізгі жабдықтар:

- трансформатор қуаттылығы 40 кВ·А жоғары температуралы зертханалық Тамман пеші;
 - ВР 5/20 термопарасы;
 - жоғары жылдамдықты планетарлы центрден тепкіш диірмен;
 - муфельді пеш;
 - кептіру шкафы;
 - зертханалық электр кедергілі пеші;
 - трансформатор қуаттылығы 100 кВ·А электр кедергілі ірі-зертханалық пеші.
- Қолданылған әдістер зерттеу нәтижелерінің дәлдігі мен сенімділігін қамтамасыз етуге мүмкіндік берді.

Жұмыстың мақсаты

Табиғи және техногендік кремнийқұрамды шикізаттарды тиімді қайта өңдеу негізінде сапалы кремний карбидін синтездеудің ғылыми негіздерін әзірлеу және ресурс үнемдейтін, экологиялық тұрғыдан қауіпсіз, жоғары өнімді технологиясын дайындау.

Зерттеу нысаны

Микрокремнезем және пиролизденген күріш қауызы негізіндегі шикізаттарды күлділігі аз көміртегілі тотықсыздандырғышпен кремний карбидін синтездеу технологиясы.

Зерттеу пәні

SiO₂-C жүйесінде кремний карбидінің түзілу үрдісі, SiO₂/C арақатынасы, көміртегілі тотықсыздандырғыштардың реакциялық қабілеттілігі, кремний

карбидінің түзілуіне және шығымына әсер ететін факторлар.

Зерттеу міндеттері. Зерттеу мақсатына сәйкес диссертациялық жұмыста келесі міндеттер анықталды:

- микрокремнезем мен күріш қауызы негізінде SiC синтездеудің теориялық және технологиялық алғышарттарын талдау;
- бастапқы шикізат материалдарының физика-химиялық құрамын зерттеу және оның SiC синтезіне әсерін бағалау;
- карботермиялық синтездің температуралық және уақыттық параметрлерін оңтайландыру;
- зертханалық және ірі-зертханалық жағдайларда SiC үлгілерін синтездеу;
- алынған SiC фазалық құрамын, құрылымдық және морфологиялық ерекшеліктерін талдау;
- қалдықты шикізатты қолданудың ТЭК тиімділігін бағалау.

Зерттеу әдістері:

- бастапқы шикіқұрам материалдары мен синтез өнімдерінің химиялық, фазалық және техникалық құрамдарын рентген-спектрлік, рентгендік фазалық талдау әдістерімен анықтау;
- шикіқұрам қоспасын қыздыру кезінде меншікті электр кедергісін өлшеу арқылы негізгі физикалық қасиеттерін зерттеу;
- «HSC Chemistry 10» бағдарламалық кешенінде толық термодинамикалық талдау жүргізу арқылы тотықсыздану және кремний карбидінің түзілу үрдістерінің температуралық интервалдарын анықтау;
- математикалық жоспарлау әдістерін қолдана отырып эксперименттерді жоспарлау және алынған нәтижелерді статистикалық өңдеу;
- зертханалық электр кедергілі пеште жоғары температуралы синтез әдісімен кремний карбидінің үлгілерін алу;
- ірі-зертханалық жағдайда кремний карбидін синтездеу бойынша тәжірибелік сынақтар жүргізу;
- синтез өнімдерінің микроқұрылымы мен элементтік құрамын анықтау.

Қорғауға шығарылған негізгі қағидаттар:

- Бастапқы шикіқұрам материалдарының физика-химиялық, гранулометриялық, рентгендік фазалық талдау нәтижелері;
- SiC синтездеу үрдісінің толық термодинамикалық модельдеу нәтижелері;
- Көп факторлы математикалық жоспарлау арқылы кремнийдің бөліп алу дәрежесінің мөлшерін анықтайтын тәуелділік өрнегінің нәтижелері;
- Күріш қауызын термиялық өңдеу барысында кремнийлікөміртегілі материал алу нәтижелері;
- SiC синтездеу үрдісінің зертханалық және ірі-зертханалық сынақтарының нәтижелері.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарын орындау орны

Диссертациялық жұмыс бойынша зерттеу жұмыстары «Қарағанды индустриялық университеті» КеАҚ-ның «Металлургия және материалтану» кафедрасында, Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институтының

«Ферроқорытпалар және тотықсыздану үрдістері» зертханасында, Istanbul Technical University, «Металлургия және материалтану» кафедрасында (Түркия, Ыстамбұл қаласы) жүргізілді.

Автордың жеке үлесі

Автор зерттеу жұмысының барлық негізгі кезеңдеріне тікелей қатысып, ғылыми нәтижелердің орындалуына жеке үлес қосты. Зерттеу бағытын айқындау, мақсат пен міндеттерді қою, тәжірибелік жоспарды әзірлеу және синтез үрдісінің параметрлерін таңдау автордың тікелей қатысуымен жүзеге асырылды. Автор реакция қоспасының механикалық белсендіру, температуралық режимнің және SiO_2/C қатынасының кремний карбидінің түзілуіне әсерін зерттеді. Сонымен қатар, алынған үлгілерге рентгендік фазалық талдау (РФТ), сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) және энергия дисперсионды спектроскопия (ЭДС) әдістері қолданылып, нәтижелер ғылыми тұрғыдан талданды.

Зерттеу нәтижелерін талдау, қорытындылау және олардың ғылыми-тәжірибелік маңызын анықтау жұмыстары докторанттың жеке орындауымен жүзеге асты. Алынған деректер негізінде ғылыми мақалалар дайындалып, нәтижелер халықаралық және республикалық конференцияларда баяндалды.

Автор «HSC Chemistry 10» заманауи бағдарламалық кешенін қолданып, бағдарламалық термодинамикалық есептеулерді, математикалық әдіспен эксперименттерді жоспарлау бойынша есептеулерді жүргізді. Алынған термодинамикалық және математикалық есептеулерге сүйеніп, зертханалық және ірі-зертханалық сынақтар жүргізген. Анықталған нәтижелер бойынша кремний карбидін синтездеудің ірі-зертханалық сынақтар туралы АКТ, технологиялық регламент және ҚР пайдалы модельге патенті алынды.

Жұмысты апробациялау

Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институты жағдайында трансформатор қуаттылығы 100 кВ·А болатын электр кедергілі пешінде SiC синтездеу бойынша технологиялық регламент әзірленді (Ә ҚОСЫМШАСЫ).

Диссертациялық жұмыстың теориялық және тәжірибелік нәтижелері Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университетінің «6B07203-Металлургия» бакалавриат және «7M07203-Металлургия» магистратура білім беру бағдарламаларының «Ферроқорытпалар өндірісінің теориясы мен технологиясы», «Ферроқорытпалар өндірісіндегі рециклингтік технологиялар» пәндеріне оқу үрдісіне енгізілгендігін растайтын оқу процесіне енгізу актісі алынды (Б ҚОСЫМШАСЫ).

Диссертациялық жұмыс тақырыбы бойынша 12 ғылыми жұмыс жарияланды, оның ішінде Web Of Science (Clarivate Analytics) базасының Science Citation Index Expanded және Scopus (Elsevier) базасының CiteScore бойынша индекстелетін диссертация тақырыбының ғылыми бағыты бойынша рецензияланатын ғылыми басылымдарда 2 мақала (Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI) баспасының «Processes» журналында – 1 мақала (процентілі – 56) және «Acta Metallurgica Slovaca» журналында – 1 мақала (процентілі – 52), ҚР Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған металлургия саласындағы отандық

басылымы «Қазақстан ғылымы мен техникасы» журналында – 3 мақала, басқа басылымдарда: «Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университетінің хабаршысында» – 3 мақала, 1 пайдалы модельге патент және халықаралық және республикалық ғылыми-практикалық конференцияларда 3 тезис жарияланды.

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері халықаралық және республикалық ғылыми-практикалық конференциялар жинағында тезис түрінде жарияланып, талқыланған баяндамалар туралы мәліметтер:

- 1 тезис «Минералдық шикізатты кешенді өңдеу мен инновациялар – экономикалық әртараптандырудың өзекті құрамдастары» атты халықаралық ғылыми-практикалық конференция жинағы (Алматы, 2023 ж.);

- 1 тезис «Қарағанды индустриялық университетінің» 60 жылдығына арналған «Инновациялық технологиялар және инжиниринг» атты XII халықаралық ғылыми-практикалық конференция жинағы (Теміртау, 2023 ж.);

- 1 тезис XVII Сағынов оқулары «Білім, ғылым және өндіріс интеграциясы» атты халықаралық ғылыми-практикалық конференция жинағы (Қарағанды, 2024 ж.);

Сонымен қатар, зерттеу нәтижелері негізінде «Кремний карбидін алу тәсілі» тақырыбы бойынша Қазақстан Республикасының пайдалы моделіне № 12685 патент Қазақстан Республикасы Әділет министрлігінің «Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК арқылы алынды (жарияланған күні 24.07.2026 ж.), (В ҚОСЫМШАСЫ).

Диссертацияның құрылымы мен көлемі

Диссертация кіріспеден, 4 тараудан тұратын негізгі бөлімнен, қорытындыдан және қосымшалардан тұрады. Диссертация көлемі 154 баспа мәтінінің беттерін, 79 суретті және 28 кестені, пайдаланылған дереккөздер тізімінің 137 атауын қамтиды.

1 SiC СИНТЕЗДЕУ ЖҰМЫСТАРЫ БОЙЫНША ҒЫЛЫМИ-ТЕХНИКАЛЫҚ АҚПАРАТТАРДЫ ТАЛДАУ

1.1 SiC қасиеттері

Кремний карбиді (SiC) жоғары температураға төзімділігі, механикалық беріктігі және химиялық тұрақтылығының үйлесімімен ерекшеленетін перспективалы функционалдық материал болып табылады. Аталған қасиеттеріне байланысты SiC абразивті материалдар өндірісінде, жоғары температуралы құрылымдық элементтерде, коррозияға төзімді жабындарда және жартылай өткізгіш техникада кеңінен қолданылады [9].

SiC кристалдық құрылымы кремний мен көміртегі атомдарының берік ковалентті байланысына негізделген. Бұл байланыс SiC жоғары қаттылығын, жылулық тұрақтылығын және тозуға төзімділігін қамтамасыз етеді. Материалдық физика-химиялық қасиеттері оның құрылымдық модификацияларына (β -SiC және α -SiC) тәуелді және әртүрлі қолдану салаларында мақсатты түрде пайдалануға мүмкіндік береді.

SiC өзара тығыз байланысқан кремний мен көміртегінің ковалентті байланысқан бөлшектерінен тұрады. 1.1-ші суретте ковалентті байланысқан кремний мен көміртегі бөлшектерінің суреті көрсетілген.



Сурет 1.1 – SiC бөлшектерінің ковалентті байланысы

1.1-ші суреттегі ковалентті байланыс Si-C жүйесінде жоғары беріктік пен термиялық тұрақтылықты қамтамасыз етеді. Осы берік байланыс нәтижесінде SiC жоғары температуралы ортада және агрессивті эксплуатациялық жағдайларда құрылымдық тұрақтылығын сақтайды.

SiC екі кристалдық модификацияда кездеседі: кубтық β -SiC және гексогональды α -SiC [10]. Кубтық SiC торы мырышты шпат торына ұқсайды, ал гексогональды α -SiC модификациясы құрылымдық формалары ұқсас бірнеше политиптерден тұрады. Қазіргі уақытта SiC үшін 250-ден астам политип белгілі, олардың әрқайсысы қабаттардың орналасу ретіне байланысты ерекше физика-химиялық қасиеттерімен сипатталады [11]. Политиптерді сипаттау үшін Рамсдел белгіленуі қолданылады, оған сәйкес кристалды құрылым типі (H – гексагональды, R – ромбтық, C – кубтық) және қабаттардың қайталану периоды көрсетіледі [12].

SiC құрылымдық ерекшеліктері оның қасиеттеріне тікелей әсер етеді, бұл әртүрлі синтез әдістерін қолдану арқылы мақсатты түрде қажетті фазалық

құрамды алуға мүмкіндік береді. Осыған байланысты SiC синтездеу технологияларын жетілдіру және құрылымды басқару мәселесі өзекті болып табылады [13].

SiC әлемдік нарықтық көлемі 2025 жылы шамамен 3,4 млрд. АҚШ долларын құрап, 2027-2034 жылдар аралығында орташа жылдық 34,5% қарқынмен өседі деп болжанады [14]. Нарықтың мұндай қарқынды дамуы, ең алдымен, электр көліктері өндірісінің артуымен және қуатты электроникаға деген сұраныстың өсуімен байланысты.

SiC қолданылуының негізгі бағыттары келесі факторлармен анықталады:

- энергия тиімді қуатты электроникаға сұраныстың артуы;
- электр көліктерінің қарқынды дамуы;
- жаңартылатын энергия жүйелерінің дамуы;
- 5G және телекоммуникациялық инфрақұрылымның дамуы;
- аэроғарыш және қорғаныс салаларының қолданудың артуы [15-18].

Аталған үрдістер SiC бірегей физика-химиялық қасиеттерімен тығыз байланысты, олардың негізгі көрсеткіштері 1.1-ші кестеде көрсетілген [19].

Кесте 1.1 – SiC негізгі қасиеттері

Химиялық формуласы	SiC
Молекулалық массасы, г/моль	40,10
Балқу температурасы, °C	~ 2700
Қаттылығы, (Моос шкаласы бойынша)	9 - 9,5
Тығыздығы, г/см ³	~ 3,1
Жылу өткізгіштігі, Вт (мК)	120 – 270
Электрөткізгіштігі	Өткізгіш немесе жартылай өткізгіш
Тотығуға төзімділігі	1600 °C дейін жоғары
Химиялық тұрақтылығы	Қышқылдар мен сілтілерге төзімді, тек фторсутекті қышқылда ериді

SiC өнімдері құрамына және тазалығына байланысты қара, жасыл және басқа да түрлерге жіктеледі.

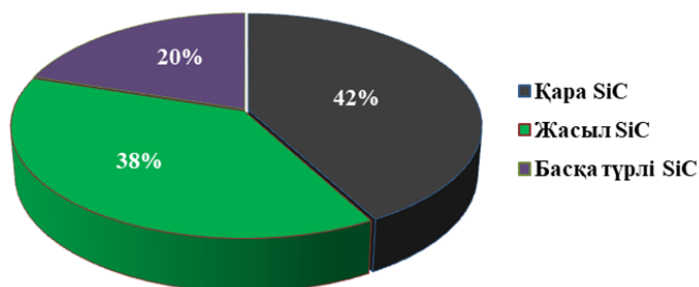
Қара SiC салыстырмалы түрде арзан және жоғары қаттылығымен ерекшеленеді, алайда құрамында қоспалардың болуы себепті негізінен техникалық мақсаттағы абразивті материал ретінде қолданылады.

SiC кристалдарының алынуы XIX ғасырдың соңындағы зерттеулерден бастау алады. Алғаш рет рет 1893 жылы SiC ұнтақ түрінде синтезделген, ал табиғатта ол өте сирек кездесетін муассанит минералы түрінде кездеседі.

Жасыл SiC жоғары тазалыққа және химиялық инерттілікке ие, сондықтан жоғары технологиялық салаларда, соның ішінде жартылай өткізгіш ретінде электроникада кеңінен қолданылады. SiC түрлері бойынша нарықтағы сұраныс құрылымы 1.2-ші суретте көрсетілген.

SiC жоғары химиялық тұрақтылығымен, жоғары температураларға және

иондаушы сәулеленуге төзімділігімен, сондай-ақ акцепторлық және донорлық қоспалар арқылы легірлеу мүмкіндігімен сипатталады. Бұл қасиеттер материалға әртүрлі функционалдық сипат беріп, оны кең ауқымды қолдануға мүмкіндік береді [20].



Сурет 1.2 – SiC түрлерінің қолданыс мөлшері

Қолдану салаларына байланысты SiC автомобиль өнеркәсібінде, аэроғарыш саласында, энергетикада, электроникада, телекоммуникацияда және металлургияда пайдаланылады [21].

Физика-механикалық қасиеттері бойынша SiC алмаз бен бор карбидінен кейінгі жоғары қаттылыққа ие материалдардың бірі болып табылады. Моос шкаласы бойынша оның қаттылығы 9,15-9,5 аралығында, алайда материал сынғыш, бірақ агрессивті химиялық орта мен жоғары температура жағдайларында тұрақтылығын сақтайды [22, 23].

1.2 SiC синтезіне арналған шикізаттардың жіктелуі мен сипаттамасы

SiC табиғатта өте сирек кездесетін муассанит минералы түрінде болатындықтан, негізгі жасанды жолмен алынады [24]. SiC синтездеу үшін бастапқы шикізат ретінде кремний көзі және көміртегілі тотықсыздандырғыш қажет.

Кремний көзі ретінде көбінесе кремний диоксиді (SiO_2) құрамды материалдар, соның ішінде табиғи кварц қолданылады. Ал тотықсыздандырғыш ретінде күлділігі төмен көміртегілі материалдар пайдаланылады.

Көміртегілі тотықсыздандырғыштың күлділігі маңызды параметр болып табылады, себебі күл құрамындағы Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO және MgO сияқты қоспалар реакцияның жүруіне кері әсер етіп, SiC шығымының төмендеуіне және өнім сапасының нашарлауына әкеледі. Осыған байланысты бастапқы шикізаттың химиялық тазалығына жоғары талаптар қойылады.

SiC өндірісіне арналған шикізаттарды таңдауда негізгі критерийлерге химиялық құрамы, бөлшек өлшемі, беттік белсенділігі және компоненттердің мөлшерлік қатынасы жатады. Шикізат құрамындағы Fe, Al, Ca, Na сияқты бөгде элементтердің мөлшері неғұрлым аз болған сайын алынатын өнімнің тазалығы жоғары болады және фаза түзілу үрдісі тиімді жүреді.

Бөлшек өлшемі бойынша ұсақ дисперсті материалдарды қолдану

реакцияның толық өтуіне және фазалық түрленудің қарқындылығына оң әсер етеді. Сонымен қатар, жоғары беттік белсенділікке ие көміртегілі тотықсыздандырғыштарды пайдалану реакция жылдамдығын арттыруға мүмкіндік береді.

Шикізаттарды таңдау синтез әдісіне тікелей тәуелді және үрдістің термодинамикалық және кинетикалық ерекшеліктерін ескере отырып жүзеге асырылуы тиіс [25-30].

1.3 SiC алу әдістері

1.3.1 Ачессон әдісі

Ачессон әдісі SiC өнеркәсіптік көлемде классикалық және кеңінен қолданылатын технологиясы болып табылады [31]. Бұл әдіс кремний диоксидін көміртегімен карботермиялық тотықсыздандыруға негізделген және электр кедергілі пештерде жоғары температурада жүзеге асырылады.

Үрдіс барысында кварц (SiO_2) және көміртегілі тотықсыздандырғыш (кокс) қоспасы электр тогының әсерінен қыздырылып, келесі негізгі реакция бойынша SiC түзіледі:



Синтез температурасы әдетте 2000-2500 °C аралығында, ал үрдіс ұзақтығы шамамен 40 сағатты құрайды. Пештің орталық аймағында жоғары температура әсерінен SiC кристалдары түзіледі, ал шеткі аймақтарда температураның төмендеуіне байланысты реакция толық жүрмейді. Нәтижесінде пеш көлемінде температуралық градиент қалыптасып, өнімнің біркелкілігі төмендейді.

Ачессон әдісінің негізгі артықшылығы – технологиялық қарапайымдылығы және үлкен көлемде өнім алу мүмкіндігі. Сондықтан бұл әдіс абразивті, отқа төзімді материалдар өндірісінде кеңінен қолданылады.

Сонымен қатар, әдістің бірқатар кемшіліктері бар:

- жоғары энергия сыйымдылығы;
- үрдіс ұзақтығының көп болуы;
- температураның біркелкі таралмауы;
- өнім құрамында қоспалардың болуы;
- SiC шығымының төмен болуы (шамамен 13-15 %) [32-34].

Аталған кемшіліктер SiC жоғары тазалықтағы және құрылымдық реттелген түрлерін алуды шектейді, бұл өз кезегінде баламалы және энергиялық тиімді синтез әдістерін әзірлеу қажеттілігін айқындайды.

1.3.2 Лели және ЛЭТИ әдістері

Лели әдісі SiC монокристалдарын алу үшін қолданылатын сублимациялық технологиялардың бірі болып саналады [35]. Бұл әдіс бойынша жоғары температурада (2500-2600 °C) SiC буланып, салқын аймақта қайта конденсацияланып, кристалдар түзіледі. Нәтижесінде жоғары тазалықтағы және

құрылымдық реттелген монокристалдар алынады.

ЛЭТИ әдісі Лели әдісінің жетілдірілген түрі болып табылады және кристалдардың өсу жылдамдығын басқаруға мүмкіндік береді. Әдістің негізгі артықшылығы – алынатын өнімнің жоғары сапасы мен кристалдық құрылымының біркелкілігі.

Алайда кемшіліктеріне жоғары температура талаптары, күрделі технологиялық жабдықтар және өндірістік өнімділіктің төмендігі жатады. Осыған байланысты аталған әдістер негізінен жартылай өткізгіш материалдар алуға қолданылады [36-38].

1.3.3 Бұды физикалық тасымалдау (PVT) әдісі

Бұды физикалық тасымалдау әдісі (PVT) SiC монокристалдарын алудың негізгі заманауи тәсілдерінің бірі болып саналады [39, 40]. Бұл әдісте SiC жоғары температурада сублимацияланып, алынған бұ монокристалды «затравка» бетінде конденсацияланады.

Әдістің артықшылығы – ірі өлшемді және жоғары сапалы кристалдар алу мүмкіндігі. Сонымен қатар, кристал өсіру үрдісін басқаруға болады. Әдістің кемшілігіне жоғары температуралық режим (1800-2600 °C), жабдықтың күрделілігі және өндірістің жоғары құны жатады.

Бұл әдіс бойынша алынатын кристалдардың пішіні көп жағдайда өсім жүзеге асатын ұяшыққа байланысты болады. Оның өзгерісі өсім кеңістігін қадағалауға мүмкіндік туғызады, сәйкесінше, кристалл пішінін басқаруға жол ашады.

1.3.4 Өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез және көлемдік жану әдістері

Өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез (SHS) әдісінде бастапқы жану үрдісі шикіқұрамның шектеулі аумағында жүреді. Әрі қарай, жану үрдісі дайындаманың қалған бөлігіне кейін таралады. Көлемді жану әдісінде (VCS) бүкіл дайындаманы қыздырады және реакция материалдың барлық көлемінде бір уақытта басталады. Бұл әдіс экзотермиялық реакцияның жылу шығарудың төмен мәндерінде қолданылады, ал SHS әдісі жоғары жылу шығаруда қолданылады [41, 42]. Бұл әдісте бастапқы қоспа тұтандырылғаннан кейін реакция өздігінен таралады. Әдістің артықшылықтары:

- энергия шығынының төмендігі;
- үрдіс жылдамдығының жоғарылығы;
- ұсақ дисперсті өнім алу мүмкіндігі.

Кемшіліктері:

- үрдісті басқарудың күрделілігі;
- өнімнің біркелкілігінің төмендігі;
- қосымша тазарту қажеттілігі.

1.3.5 Плазмохимиялық әдіс

Плазмохимиялық синтез жоғары температуралы плазмада (4000-10000 K) жүзеге асырылады және нанокұрылымды SiC ұнтақтарын алуға мүмкіндік

береді [43]. Бұл әдісте бастапқы заттар иондалған күйге өтіп, реакция жылдамдығы айтарлықтай артады. Әдістің артықшылықтары:

- өте жоғары реакция жылдамдығы;
- нанобөлшектер алу мүмкіндігі.

Кемшіліктері:

- энергия шығынының жоғары болуы;
- бөлшек өлшемінің біркелкі болмауы;
- қоспалармен ластану ықтималдығы.

1.3.6 Золь-гель әдісі

Золь-гель әдісі төмен температуралы синтез тәсілі болып табылады және бастапқы ерітінділерден біртекті құрылымды материал алуға мүмкіндік береді. Әдістің бастамасы оксидті керамиканы, соның ішінде кремний, алюминий, цирконий және титан оксидтерін тығыз монолитті түрде алу үшін төмен температуралы әдістерді зерттеумен басталды [44].

Золь-гель әдісімен синтез жүргізудің негізгі артықшылығы – өте жоғары тазалықтағы, біртекті және ұсақдисперсті микроструктураға ие өнім алу мүмкіндігі. Мұндай нәтижеге дәстүрлі әдістермен жету іс жүзінде мүмкін емес, себебі оларда булану, жоғары балқу немесе кристалдану температурасына байланысты қиындықтар туындайды.

Зерттеулер нәтижесінде алынған материалдардың физикалық және механикалық қасиеттері жоғары болатыны анықталған, бұл олардың синтез үрдісімен тікелей байланысты болады [45].

Золь-гель үрдісі әдетте екі негізгі кезеңнен тұрады: гидролиз және поликонденсация. Бірінші кезеңде кремний көзі дайындалады – сәйкес алкоксид прекурсоры сумен араластырылып, өзара еру нәтижесінде ерітінді түзіледі. Гидролиз нәтижесінде силанол топтары (Si-OH) түзіледі, олар кейіннен конденсацияланып, силоксан байланыстарын (Si-O-Si) құрайды.

Осы үрдістің нәтижесінде түзілген кремний қышқылының гелі субмикрондық қуыстар мен полимерлік тізбектерден құралған кеңістіктік үшөлшемді берік тор түзеді. Түзілетін қатты фазаның құрылымы мен морфологиясы дискретті коллоидтық бөлшектерден бастап үздіксіз полимерлік торлар түріндегі құрылымдарға дейін өзгеруі мүмкін [46, 47].

Еріткішті кептіру арқылы жою нәтижесінде ксерогель түзіледі, бұл үрдіс өнімнің айтарлықтай шөгуі мен тығыздалуымен қатар жүреді. Бұл кезең материалдың соңғы микроструктурасының қалыптасуына айтарлықтай әсер етеді. Ал егер еріткіш жоғары критикалық жағдайларда жойылса, шөгу байқалмайды және нәтижесінде төмен тығыздықтағы жоғары кеуекті материал алынады.

Алайда, артықшылықтарына қарамастан, золь-гель әдісінің өнеркәсіптік тұрғыдан бірқатар кемшіліктері бар. Бұл әдіс қымбат болып саналады, себебі ол жоғары тазалықтағы және қымбат прекурсорларды қажет етеді, әсіресе Ачесонның классикалық технологиясымен салыстыратын болсақ. Сонымен қатар, сұйық реагенттермен жұмыс істеу үрдісі күрделі әрі еңбек сыйымдылығын арттырады.

1.4 ҚР кремнийлі қорытпалар өндірісіне шолу және микрокремнеземнің түзілу барысы

XXI ғасырдағы ғылыми-техникалық прогресс әлемдік индустрияны жоғары технологиялық материалдарға тәуелді етті. Осындай жоғары сұранысқа ие технологиялық материалдарға кремний және кремнийлі қорытпалар саналады. Кремнийлі қорытпалар – металлургия, электроника, машина жасау, химия өнеркәсібі және күн энергетикасы және т.б. өндіріс салаларында кеңінен қолданылатын стратегиялық маңызды материалдар қатарына жатады. Ферроқорытпалар өндірісі сапалы болат өндірісіне тікелей әсер етеді және инфраструктуралық құрылыстың 52%, машина жасау саласының 16%, автомобиль жасаудың 12%, металдық өнімдер жасаудың 10%, электрлік бұйымдардың 3%, тұрмыстық техниканың 2% және басқа салалардың 5% құрайды. Осы орайда кремнийлі қорытпалар электротехникалық болаттардың негізі болғандықтан еліміздің ең алпауыт бағыттарының қатарына жатады.

Әлем бойынша қазірде жылына 35-37 млн. тонна ферроқорытпалар өндіріледі, оның ішінде 27% феррохром үлесіне тиесілі болса, 33% силикомарганец үлесіне, 19% ферросилицийге және 14% ферромарганецке, ал қалған ферроқорытпалардың үлесі 7% құрайды [50].

Аталған өндіріс орындарының ішіндегі ірі өндіріс орындары туралы мәліметтер 1.2-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 1.2 – ҚР ірі ферроқорытпалар өндірушілері

Компаниялар	Өндіріс орнының атаулары	Орналасқан жері	Наменклатурасы
«Казхром» «ТҰК» АҚ	Ақтөбе ферроқорытпа зауыты	Ақтөбе облысы, Ақтөбе қаласы	Жоғары, орта және төмен көміртекті феррохром
	Ақсу ферроқорытпа зауыты	Павлодар облысы, Ақсу қаласы	Ферросиликомарганец, жоғары көміртекті феррохром, ферросилиций, ферросиликохром
«YDD Corporation» ЖШС	Қарағанды ферроқорытпа зауыты	Қарағанды облысы, Қарағанды қаласы	Ферросилиций
«KSP Steel» ЖШС	Павлодар металлургиялық зауыты	Павлодар облысы, Павлодар қаласы	Ферросилиций
АҚ ««Тәу-Кен Самрук ҰТК»	«Тәу-Кен Темір» ЖШС	Қарағанды облысы, Қарағанды қаласы	Металдық кремний

Қазақстан Республикасы ферроқорытпалар өндірісі бойынша қауқарлы, өзін-өзі қамти алатын жетік технологиялармен жабдықталған өндіріс

орындарына АҚ «ТҰК «Казхром» компаниясының құрамына кіретін Ақтөбе және Ақсу ферроқорытпа зауыттары және ДӨҢ кен-байыту комбинаты жатады [51].

Бұдан бөлек, қазіргі уақытта Қазақстанда ферроқорытпа өндірісімен өзге компаниялардың құрылымына кіретін немесе заңды тұрғыда дербес саналатын көптеген шағын зауыттар мен цехтар айналысады. Аталған кәсіпорындар шығарылатын өнім түрінің аздығымен және өндіріс көлемінің шағындығымен ерекшеленеді. Оларға: «KSP Steel» ЖШС Павлодар, «А және К» Екібастұз ЖШС, «KazFerroGroup» ЖШС Шымкент, «KazSilicon» ЖШС Меткомбинат Алматы, «Asia Ferroalloys» ЖШС Қарағанды және т.б. жатады [52].

Заманауи жаңа технологиялармен соңғы жылдары салынған жаңа өндіріс орындарына «YDD Corporation» ЖШС Қарағанды ферроқорытпа зауыты және «Tau-Ken Temir» ЖШС Қарағанды және т.б. жатады [53].

Қазақстан Республикасындағы кремний және оның негізіндегі қорытпалар өндірісі индустриялық-инновациялық даму бағдарламалары шеңберінде маңызды бағыттардың бірі және бірегейі саналады. Еліміз табиғи ресурстарға бай ел ретінде кремнийлі шикізат қоры бойынша да айтарлықтай әлеуетке ие және бірқатар өңірлері кварцит пен кварцты құмның ірі кен орындарымен көмкерілген. Бұл шикізат негізінде техникалық кремний, ферросилиций және басқа да кремнийлі қорытпалар өндірісі жолға қойылған.

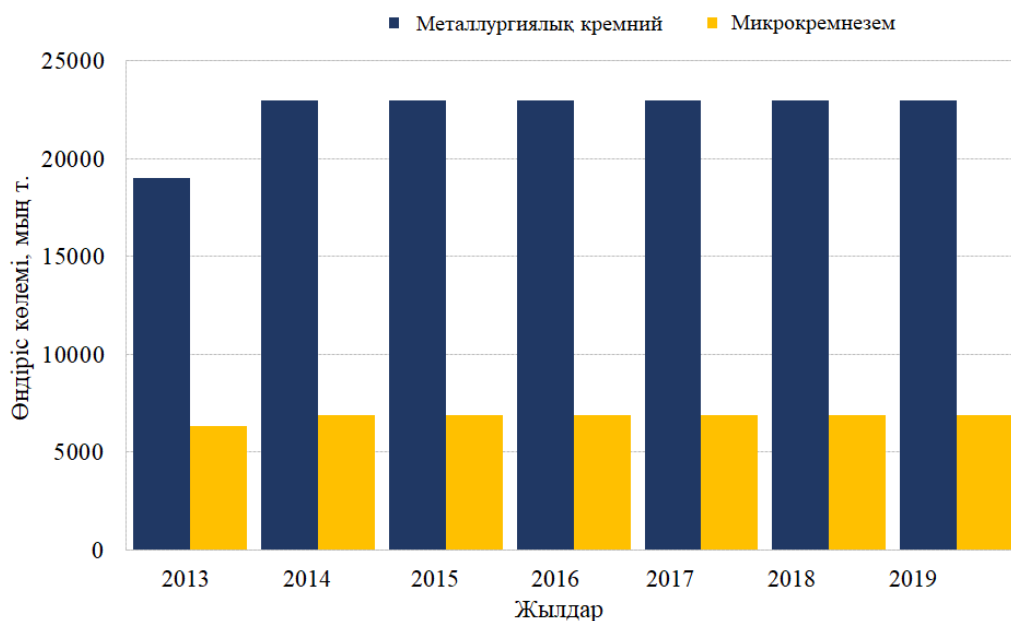
Соңғы жылдары елімізде индустриялық даму бағдарламалары аясында кремний өндірісін жаңғырту және терең өңдеуді дамыту бағыттарында маңызды қадамдар жасалуда. Кремнийлі қорытпалар өндірісі – жоғары энергетикалық сыйымдылықты, күрделі технологиялық үдерістерді қажет ететін сала [54]. Кремнийлі қорытпалар кендітермиялық пештерде көміртегілі тотықсыздандыру арқылы алынады. Жоғары температуралы тотықсыздану үрдістерінің технологиялық ерекшелігіне байланысты қалдықты газдар мен басқа да зиянды заттар бөліну шамасы жоғары. Мәселен, ферросилиций мен металлургиялық кремний өндірісі барысында көп мөлшерді газ тәрізді қалдықтар бөлінеді. Газтәрізді қалдықтар, жүктелетін шикізат материалдары мен балқыту өнімдерінің тотықсыздандырғыш көміртегімен араласқан бөлшектері және пеш кеңістігіндегі жоғары температуралы аумақтардағы химиялық реакциялардың өнімдері болып саналады [55]. Дисперсті кремнийлі өндірістердегі бөлінетін шаңның әдебиеттерде кездесетін атауларына: микрокремнезем, дисперсті кремнезем, микросилика, аэросил, жоғары дисперсті кремний оксиді, кремнеземді шаң және силикатты шаң жатады [56].

Кремний диоксиді әдетте доға аумағында шикіқұрам қабатының астында SiO кремний монототығына дейін тотықсызданады. Кремний монототығы пештің жоғары аумағында шикіқұрамның температурасы төмен бөлігінде конденсацияланады да пеш мойындығына газ ағынымен шығып SiO_2 -ге қайта тотығады және газ тазарту қондырғысымен ұсталады. Негізінен газдарды шаңнан тазалау үшін құрғақ және ылғал газтазарту қолданылады. Электр доғалы пештердің шығатын газдардың екі типті шаңы болады: біріншілік, кокс, көмір, кварц, темір бөлшектері бар шикіқұрам мен кокс түйіршіктерінен қосындысынан түзілетін, ал екіншілік, технология үрдісінде және ішінара

немесе толық тотықсызданған кремний мен басқа элементтердің жануы кезінде түзілетін шаң. Біріншілік түзілетін шаң төмен дисперстілігімен сипатталады және жалпы түзілетін газдардың 10% құрайды. Бұл шаңның гранулометриялық құрамы оңай жолмен құрғақ және ылғал газтазарту әдісімен ұстауға мүмкіндік береді. Түзілетін газдардың көп мөлшерін (шамамен 90%) екіншілік жоғары дисперсті ұсақ бөлшектерінің мөлшері 2 мкм болатын шаң құрайды. Металлургиялық балқыту үрдісінде түзілетін бұл ұсақдисперсті қалдықтар газтазарту қондырғыларының фильтрінде ұсталып, қапшықтарға жүктеліп, сақтау аумақтарында жиналады. Шаңның құрамында аморфты кремнезем мөлшері 90-95% шамасын құрайды [57].

Микрокремнеземнің түзілу ерекшеліктері Қазақстандағы ірі металлургиялық кәсіпорындардың мысалында қарастырылған: «Tau-Ken Temir» ЖШС, «YDD компаниясының Қарағанды ферроқорытпа зауыты».

«Tau-ken Temir» ЖШС жылдық өнім көлемі 23 мың тонна құрайтын металдық кремний өндірушісі. Зауыттың өндірістік кешені толық қуаты 30 МВ·А болатын екі кендітермиялық пештермен, сондай-ақ, шикіқұрамға батырылатын доғалы электр пештерін өндіру бойынша нарықтағы көшбасшылардың бірі SMS SIEMAG неміс өндіруші компаниясының бірегей жабдығымен жабдықталған. Жалпы қазіргі таңда «Tau-ken Temir» ЖШС жылдық өндіріс көлемі мен микрокремнеземнің түзілу мөлшері төмендегі 1.3-ші суретте көрсетілген.



Сурет 1.3 – «Tau-ken Temir» ЖШС жылдық өндіріс көлемі

Кәсіпорынның шикізат базасы Ұлытау облысының оңтүстігінде орналасқан «Ақтас» кварц кен орны. Бұл кен орнының кварцы жоғары тазалығымен ерекшеленеді, бұл оны жоғары маркалы техникалық кремнийді балқыту үшін ең тартымды шикізат етеді. Кен орнындағы кварцтың жалпы қоры 4 млн. тоннадан асады, бұл ретте жыл сайынғы өндіру көлемі 72 мың

тонна таза кварц болып табылады. «Ақтас» кен орнының кварц құрамындағы SiO_2 -99,5% құрайды. Ақтас кварц кен орны Ұлытау хрустальды провинциясындағы ең өнімді кен орындарының бірі саналады. Аланда жүзге жуық кварц өзектері тіркелген, олардың мөлшері, пішіні және пайда болу шарттары айтарлықтай ерекшеленеді [58]. Жылдық өндіріс көлемі 23 000 тонна болатын «Tau-Ken Temir» ЖШС жылына 6900 тонна микрокремнезем түзіледі, ол шамамен 1 тонна металға 300 кг микрокремнезем түзілетінін көрсетеді.

Құрамы бойынша өте таза кремнийді жартылай өткізгіштер техникасында қолданса, техникалық тазалық мөлшеріндегі кремнийді (96-99% Si) қара және түсті металлургияда темірсіз қорытпа силумин өндірісінде және болатты легірлеу, (кремнийлі болаттар және қорытпалар) болатты оттексіздендіру, силицидтер өндірісінде кеңінен қолданады [59].

Техникалық кремний өндірісімен айналысатын «Tau-Ken Temir» ЖШС негізінен екі өнім алынады.

- металлдық кремний (алюминий және химия салаларында қолданылатын тазалығы кемінде 98,5%);

- кремнийлі шаң (пештерді газбен тазарту үрдісінде алынған ультра дисперсті материал).

Өндірісте техникалық тазалықтағы кремнийді SiO_2 кокспен балқымасын 1800 °C температурасында шахталы типті кендітермиялық пештерде тотықсыздану арқылы алынады. Алынған кремнийдің тазалығы 99,9% жетуі мүмкін (негізгі қоспалар - көміртегі, металдар). Пештің жұмыс кеңістігіне энергия беру графиттен жасалған электродтың көмегімен жүзеге асырылады. Кремний технологиясында өздігінен жентектелетін электродтар, өнімнің электрод қаптамасы мен электрод массасының (темір, кальций, алюминий) компоненттерімен ластануы мүмкін болғандықтан қолданылмайды. Тотықсыздану үрдісінің электрлік параметрлері ток күші 40-80 кА болатын жоғары амперлі қысқа желімен электродқа қосылған пеш трансформаторының көмегімен қамтамасыз етіледі. Электродтың соңғы ағыны кезінде олар мезгіл-мезгіл толтыру механизмдерімен ұзартылып отырады. Шунтталған доғалы пеште кремний кварциттегі кремнеземді тотықсыздандырғыш көміртегімен тотықсыздандырады. Үрдістің басталуының теориялық температурасы 1670 °C. Электродтағы берілген ток күшін реттеу электродты тік ось бойымен жылжыту арқылы жүзеге асырылады. Кремнийді шығару үздіксіз жүреді, кендітермиялық пештен балқытылған кремний шөмішке түседі, кейін қалыптарға құйылады. Қалыптардағы кремний суып қатады [60].

«Қарағанды ферроқорытпа зауыты» YDD Corporation салған қазақстандық металлургиялық кәсіпорын. Зауыттың іске қосылуы 2019 жылы басталды. 2020 жылы үшінші пеш пайдалануға беріліп, ферросилиций өндіру қуаты жылына 180 мың тоннаға дейін артты. Ал 2022 жылы төртінші пештің іске қосылуымен бұл көрсеткіш 240 мың тоннаға жетті (Сурет 1.4). Ферросилицийден бөлек, кәсіпорын жыл сайын 10 мың тонна ферросилиций кожын және 18 мың тонна микрокремнезем өндіреді. Зауыттың өнімі – жоғары сапалы ферросилиций (FeSi75), ол электротехникалық, рессорлы-серпінді, коррозияға төзімді және ыстыққа төзімді болаттарды балқыту кезінде

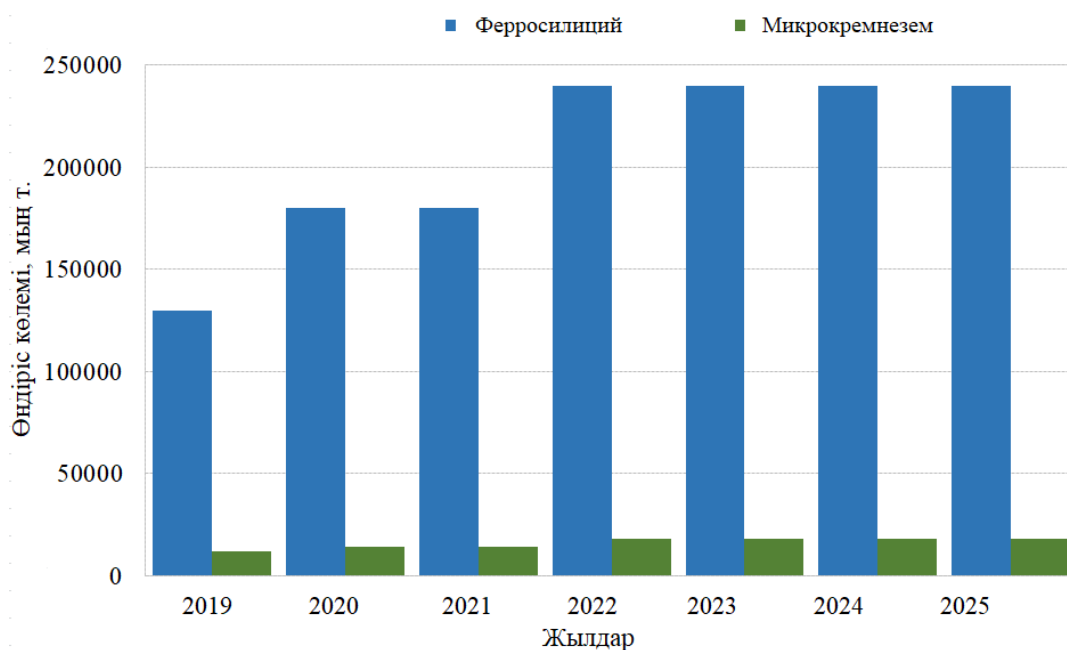
тотықсыздандырғыш және легірлеуші қоспа ретінде қолданылады. Шығарылатын өнім түрлері әртүрлі болып келеді және құрамындағы кремнийдің пайыздық мөлшеріне байланысты 45%-дан 75%-ға дейін өзгереді. Ұнтақтау және сұрыптау кешенінің жұмысының арқасында өнім кең фракциялық диапозонда өндіріледі. Кәсіпорын ең заманауи технологияларды пайдалана отырып салынған, өндіріс үрдісі толықтай автоматтандырылған [61].

«YDD Corporation» ЖШС кәсіпорнында ферросилиций өндіру тәсілі – көміртегімен тотықсыздандыру арқылы жүзеге асырылатын электротермиялық әдіс. Кендітермиялық доғалы электр пештерінде ферросилицийді алу үрдісі үздіксіз түрде жүреді, яғни шикіқұрам пешке оның балқуына қарай үздіксіз салынып отырады.

Ферроқорытпа зауытының өндірістік үрдісі үш кезеңнен тұрады:

- шикіқұрам материалдарын дайындау;
- дайындалған шикіқұрамды электр пештерінде балқыту;
- дайын қорытпаны құю және өңдеу.

Барлық қажетті шикізат - көмір, кварцит, отбұршақ - Қазақстан кәсіпорындарынан жеткізіледі.



Сурет 1.4 – «YDD компаниясы Қарағанды ферроқорытпа зауытының» жылдық өндіріс көлемі

Қарағанды облысы еліміздің ең ірі шикізаттық базаларының бірі болып табылады. Мұндағы бай әрі сапалы қорлар жоғары сапалы өнім өндіруге мүмкіндік береді.

Қарағанды ферроқорытпа зауытында өндірістік циклдің әлемдік деңгейдегі ең жаңа технологиялық жетістіктері қолданылады. Өндірістің барлық кезеңдері – шикізатты қоймалау, шикіқұрам материалдарын тасымалдау және мөлшерлеуден бастап дайын өнім алу және оны әртүрлі фракцияларға

ұнтақтауға дейін – толықтай автоматтандырылған [62].

Зауыт іске қосылған кезде өндірістік қуаттылығы жылына 180 000 тонна жоғары сапалы өнімді құраған, кейіннен бұл көрсеткіш жылына 240 000 тонна жоғары маркалы ферросилицийге дейін артты.

Жоба экологиялық аспектілерге де ерекше көңіл бөледі. Бүгінгі таңда бұл кәсіпорын – экологиялық тұрғыдан ең таза зауыттардың бірі. Әсіресе, зауытта орнатылған газтазалау жүйесі әлемде теңдесі жоқ және ауаны тазарту тиімділігі 99,8%-ға дейін жетеді. Газтазалау жүйесі өндіріс кезінде түзілетін шанды ұстап қалып, оны құрылыс индустриясында қолданылатын қосалқы өнім – микрокремнеземге айналдырады [63]. Қарағанды ферроқорытпа зауыты – ферросилиций өндіру бойынша Қазақстан Республикасындағы жетекші жоғары технологиялық кәсіпорындардың бірі және жоғары сапалы маркалы ферросилиций балқыту үрдісінде шамамен 1 тонна металға 75 кг микрокремнезем түзіледі.

1.5 Әлемдік күріш өндірісі, күріш қауызының түзілу барысы, ҚР күріш шаруашылығы

Күріш - әлемдегі ең маңызды азық-түлік дақылдарының бірі және жер шары халқының жартысынан астамының тамақтануында шешуші орын алады. Миллиардтаған адамдар үшін, әсіресе Азия аймағында, негізгі тағам көзі ретінде күріш өндірісі көптеген өңірлерде азық-түлік қауіпсіздігі мен әлеуметтік тұрақтылықты қамтамасыз етуде айрықша маңызға ие.

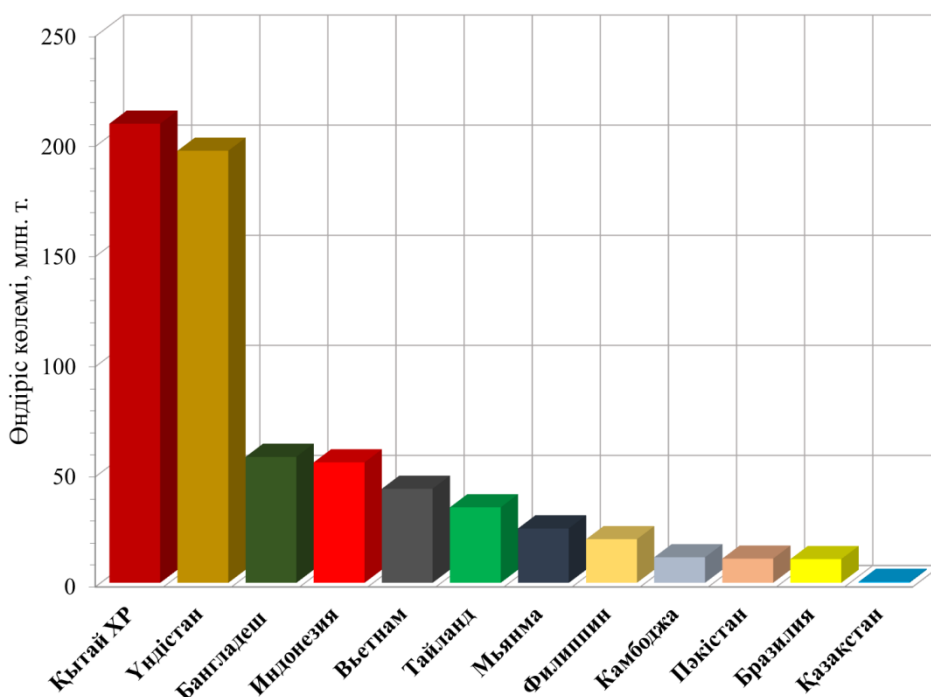


Сурет 1.5 – Әлемдік күріш өндірісінің жылдар бойынша көлемі

Климаттың жаһандық өзгеруі, халық санының артуы және экономикалық тұрақсыздық жағдайында дүниежүзілік күріш өндірісінің қазіргі ахуалын талдау өзектілігі арта түсуде. Бұл факторлар күріш өндіру көлеміне, оның

географиялық таралуына және тұрақты даму перспективаларына тікелей әсер етіп келеді. 2022 жылы әлемдік күріш өндірісінің көлемі 776,5 млн.т. жетті [64].

Біріккен Ұлттар Ұйымының Азық-түлік және ауыл шаруашылығы бөлімінің мәліметіне сәйкес, 1961 жылы дүниежүзінде 215,6 млн тонна күріш жиналса, 2022 жылы бұл көрсеткіш 776,5 млн тоннаға жеткен. 2025 жылы бұл көрсеткіштер 780,2 млн. тоннаға өскен. Осы кезең аралығында әлемдік күріш өндірісінің көлемі бірнеше есе өсіп, айтарлықтай қарқынмен артқаны байқалады, күріш өндірісінің 1961 жылдан 2022 жылға дейінгі өсу қарқыны 1.5-ші суретте көрсетілген. Келтірілген мәліметтерге сәйкес 2025 жылғы күріш өндірісі 1960 жылғы нәтижемен салыстырғанда 260 % артқаны байқалады. Сонымен 776,5 млн.т. күріш өнімі 2022 жылы өндірілген болса, оның шамамен 155,3 млн.т., күріш қауызының мөлшері деп есептеуге болады, өйткені күрішті өнеркәсіптік өңдеу нәтижесінде күріш қауызының едәуір көлемі (массалық үлесі 20 %-ға дейін) түзілетіндігі [65] авторлардың жұмысы бойынша белгілі. 1.6-шы суретте әлемдік күріш өндіруші елдердің өндіріс көлемі көрсетілді [66].



Сурет 1.6 – Күріш өндірісі бойынша әлемдік жетекші елдер, млн. т.

2024-2025 жылдардағы мәліметтерге сәйкес, дүниежүзінде күріш өндіру көлемі бойынша алдыңғы орындарды негізінен Азия мемлекеттері иеленеді. Ең ірі өндіруші ел - Қытай, оның жылдық күріш өндірісі шамамен 145,82 млн тонна, бұл жалпы әлемдік өнімнің 27%-ын құрайды. Сол көрсеткішке жуық көлемде Индия да өндіріп отыр - шамамен 145 млн тонна немесе әлемдік үлестің 27%. Келесі орында Бангладеш орналасқан, жылына 36,6 млн тонна күріш өндіре отырып, әлемдік нарықтағы үлесі 7%-ды құрайды. Одан кейін Индонезия – 34 млн тонна (6%) және Вьетнам – 26,5 млн тонна (5%) көлемінде өнім береді. Таиланд жылына 20,1 млн тонна (4%) күріш өндіреді және әлемдік

экспорттаушылардың бірі ретінде белгілі. Сонымен қатар, Филиппиндер – 12 млн тонна (2%), Мьянма – 11,85 млн тонна (2%), Пәкістан – 10 млн тонна (2%), ал Бразилия шамамен 8 млн тонна (2%) күріш өндіреді. Аталған мемлекеттер әлемдегі күріш өндірісінің басым бөлігін қамтиды және жаһандық азық-түлік қауіпсіздігін қамтамасыз етуде шешуші рөл атқарады [67].

Қазақстан Республикасы Ауыл шаруашылығы министрлігінің деректеріне сәйкес, елімізде күріш өсірумен негізінен төрт облыс айналысады: Қызылорда облысы – 78,4 мың гектар, Алматы облысы – 6,6 мың гектар Жетісу облысы 4,5 мың гектар және Түркістан облысы – 3 мың гектар. 2025 жыл бойынша Қазақстан Республикасында 0,4 млн. тонна күріш өсірілген, демек шамамен 80-88 мың тонна күріш қауызы түзілетінін аңғаруымызға болады.

Күріш шаруашылығының негізгі орталығы – Қызылорда облысы, мұнда егіс алқаптары Сырдария өзенінің төменгі ағысында орналасқан [68].

Одан кейін күріш өсірумен Алматы, Жетісу облыстары және Түркістан облыстарының табиғи және климаттың ыңғайлы бөліктерінде айналысады. Жалпы күріш өсіру бойынша Қызылорда облысы 89,5 % құраса, қалған Алматы 3,5 %, Жетісу 3,5 % және Түркістан облыстары 3,5 % құрайды.

Қызылорда облысының күріш алқапты аудандарының теңіз деңгейінен төмен орналасуы, топырақтың ерекшелігі күріш егістіктерін суару мақсатында күрделі инженерлік жүйелерді салуға мүмкіндік берген. Соңғы жылдары бұл жүйелер жетілдіріліп, егіс алқаптарының көлемі тұрақты түрде артып келеді. Сондықтан да еліміздің күріш шаруашылығының негізгі көлемі осы аумақта шоғырланған [69].

Күріш қауызының басым бөлігі ауыл шаруашылығында немесе тұрмыстық мақсаттарда шектеулі түрде ғана қолданылып, едәуір бөлігі кәдеге жаратылмайды. Қоршаған ортаға экологиялық жүктеме түсіреді, шірімейді және толық жанып кетпейді, жанғаннан кейін көп күлді қалдық қалады. Сондықтан да жиналған күріш қауызын қайта өңдеуге тартып, қоршаған ортаны қорғауға және қосылған құны бар материалдар алуға мүмкіндік жасау өзекті ғылыми-техникалық міндет болып табылады.

1.6 Микрокремнезем және күріш қауызының негізгі қолданыс бағыттарына шолу

Қазіргі таңда өнеркәсіп пен ауыл шаруашылығының қарқынды дамуына байланысты кремнийқұрамды техногендік және биогендік қалдықтардың көлемі жылдан жылға артып келеді. Осындай қалдықтардың ішінде микрокремнезем мен күріш қауызы ерекше орынға ие, себебі олардың құрамында SiO_2 мөлшері жоғары және оларды бағалы кремнийқұрамды компоненттер алу үшін тиімді шикізат ретінде қарастыруға болады [70, 71]. Бұл материалдарды кешенді өңдеу бір жағынан экологиялық жүктемені азайтуға мүмкіндік берсе, екінші жағынан жаңа функционалдық материалдар мен қосылыстарды алуға жол ашады.

Күріш дәндерін тазарту барысында 1 тонна таза дән алынған кезде 190-200 кг күріш қауызы қалады. Күріш қауызы – күріш дәнінің сыртқы қорғаныш қабаты болып табылатын табиғи биогендік материал. Ол күріш өсімдігінің

вегетациялық дамуы барысында, дәннің қалыптасу кезеңінде түзіледі.

Қауыздың негізгі қызметі – дәнді механикалық зақымданудан, ылғалдың артық әсерінен және биологиялық факторлардан қорғау.

Биологиялық тұрғыдан алғанда, күріш қауызы кремнийге бай өсімдік тіндерінен түзіледі. Күріш өсімдігі өсу үрдісінде топырақтан кремнийді (негізінен кремний қышқылы түрінде) сіңіріп, оны жасуша қабырғаларында жинақтайды. Нәтижесінде күріш қауызының құрамында аморфты кремнезем (SiO_2) жоғары мөлшерде шоғырланады. Бұл ерекшелік күріш қауызының басқа ауыл шаруашылық қалдықтарынан айырмашылығын айқындайды.

Химиялық құрамы бойынша күріш қауызы органикалық және бейорганикалық компоненттерден тұрады. Органикалық бөлігін негізінен целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин құраса, бейорганикалық бөлігі кремний диоксидінен тұрады. Орта есеппен күріш қауызының күліндегі SiO_2 мөлшері 85-95 % аралығында болады, бұл оны кремний құрамды материалдардың бағалы шикізаты ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Осыған байланысты соңғы жылдары күріш қауызы техногендік және екіншілік шикізат ретінде қарастырылып, одан кремнезем, белсендірілген көміртегі және SiC сияқты жоғары құнды материалдар алу бағытында кеңінен зерттелуде.

Күріш өндірісінің қалдықтары өзіндік химиялық құрамы бойынша басқа дәнді дақылдарған қарағанда аморфты SiO_2 көп мөлшерде болуымен ерекшеленеді. Сондықтан күріш қауызының ағаш және басқа да дәнді дақылдардың қалдықтарына қарағанда аз жылубөлу деңгейіне ие, сонымен қатар жанудан кейін қолданыс аясы шектеулі ұсақдисперсті күл көп мөлшерде қалады.

Ресей Ғылым академиясының Қиыр Шығыс бөлімшесінің Химия институты күріш қауызынан 99 % тазалықтағы кремний диоксидін алудың [72] технологиялық сұлбасын әзірлеген. Бұл технологиялық сұлба бойынша алдынала жуылып, кептірілген күріш қауызын реакторда үздіксіз пиролиз үрдісін жасап, пиролизденген кейінгі материалдың көміртегісін жағып тазартуға негізделген. Әдіс үздіксіз жолмен бір технологиялық режимде жасалады. 500-700 °C температурада аморфты кремний диоксидін алса, 800-1000 °C температурада кристалды кремний диоксидін алады.

Авторлар [73] жұмыста күріш қауызын 550-600 °C температурада тұнбаланған минералды қышқылды өнім алғанша 30-60 мин аралығында термиялық өңдеу жасайды. Кейін алынған өнімді 20-60 % пайыздық натрий гидроксидімен өңдейді, нәтижесінде ортосиликатты натрийге айналады, ал кремний диоксиді тұнбаға түседі. Кейін тұнбаны ерітіндіден бөліп алып, нейтралды реакцияға дейін жуады, кептіреді.

Келесі зерттеу жұмысында [74] авторлар күріш қауызынан аморфты кремний диоксидін алудың келесідей жолын ұсынады: алдымен күріш қауызын сумен немесе минералды қышқылмен жуып, 120-500 °C температурада алдынала термиялық өңдеуден өткізеді. Бұл кезде күріш қауызының физика-химиялық күйі кезең-кезеңімен өзгереді. 120-200 °C температура аймағында бос және байланысқан ылғалдың жойылуы, сондай-ақ төмен температурада

бұзылатын органикалық компоненттердің, негізінен гемицеллюлозаның, бастапқы термиялық ыдырауы жүзеге асады. Осы кезеңде көмірлену үрдістерінің басталуына байланысты материалдың түсінің өзгеруі байқалады.

Температураның 200-350 °C-қа дейін жоғарылауымен целлюлозаның және ішінара лигниннің қарқынды термиялық ыдырауы жүреді, бұл су буының, көміртегі оксиді мен көмірқышқыл газының, сондай-ақ төмен молекулалы органикалық қосылыстардың бөлінуімен қатар жүреді. Осы үрдістердің нәтижесінде көміртегілі қалдық түзіледі, ал күріш қауыз құрылымындағы кремнезем аморфты күйін сақтап, көміртегілі матрицада біркелкі таралады.

350-500 °C температура диапазонында көміртегілі фазаның тұрақтану сатысына өтеді. Көміртегінің бір бөлігі ауадағы оттегімен бақыланатын тотығуға ұшырап, көміртегілі қалдықтың тығыздалуына және құрылымдануына әкеледі. Сонымен қатар, қалдық органикалық компоненттердің толық жойылуы аяқталып, негізінен аморфты кремний диоксиді мен көміртегіден тұратын композициялық материал түзіледі. Тотығушы ортада температураның одан әрі жоғарылауы көміртегінің қарқынды жануына әкелуі мүмкін болғандықтан, температураның жоғарғы шегі шамамен 500 °C мәнімен шектеледі. Кейін алынған өнімді 500-800 °C «қабатты қайнау» жағдайында тотықтырып күйдіру үрдісін жасайды. Осылайша, алдын-ала жуу, кептіру, көміртегілендіру және қосымша тотықтырып күйдіру үрдісінен кейін жоғары сапалы белсенді кремний диоксидін алады.

Микрокремнезем – кремнийлі ферроқорытпалар өндірісі кезінде кендітермиялық пештерде түзілетін ұсақдисперсті техногендік өнім. Ол жоғары реакциялық қабілетімен, аморфты құрылымымен және химиялық белсенділігімен сипатталады [75]. Ал күріш қауызында биогендік кремний диоксиді шоғырланған, ол термиялық өңдеу нәтижесінде әртүрлі кремнийқұрамды материалдар синтездеуге қолайлы шикізатқа айналады [76]. Аталған екі түрлі табиғаты бөлек қалдықтардың ұқсастығы – олардың құрамында кремнийге бай болуы – оларды өңдеудің ортақ ғылыми-технологиялық тәсілдерін қалыптастыруға негіз болады. Осы бөлімде микрокремнезем мен күріш қауызын өңдеу бойынша жүргізілген отандық және шетелдік зерттеулерге талдау жасалып, қолданылатын негізгі технологиялық сұлбаларына, олардың артықшылықтары мен кемшіліктері қарастырылады. Сонымен қатар, қазіргі таңда шешілмеген ғылыми-техникалық мәселелер мен болашағы бар бағыттар айқындалады, бұл алдағы зерттеулердің мақсаты мен міндеттерін негіздеуге мүмкіндік береді.

Микрокремнеземнің химиялық құрамы мен физика-химиялық қасиеттері оны өнеркәсіптің әртүрлі салаларында кеңінен қолдануға негіз болады. Атап айтқанда, микрокремнезем резеңке және пластмасса өндірісінде, бояғыштар, керамика мен шыны материалдарын дайындауда, сондай-ақ ауыл шаруашылығы саласында тиімді пайдаланылуда. Сонымен қатар, оны металлургиялық өндірісте қышқылсыздандырғыш ретінде немесе қайталама шикізат көзі ретінде қолдану да орынды болып табылады [77-79].

Келесі [80] жұмыста авторлар микрокремнезем негізінде полиэлектролитті гелтәрізді құрам алу тәсілін ұсынады. Бұл құрам әртүрлі

құрылыс қоспалары үшін (желімдік, сылақтық, майлау материалдары, бетон және цемент қоспалары) икемді әрі нақты қоспаларға бейімделетін матрица ретінде қолданылуы мүмкін деп тұжырымдайды. Осы мақсатта қазіргі кезде органикалық еріткіштерге негізделген өнімдерді біртіндеп ығыстырып жатқан су-дисперсиялы жүйелерді пайдалану ұсынылады, себебі олар өндіріс барысында да, пайдалану кезінде де экологиялық тұрғыдан анағұрлым қауіпсіз болып табылады. Ерітіндіде жүретін синергетикалық өзара әрекеттесу үрдістерінің нәтижесінде полиэлектролиттердің пайдалану сипаттамалары айтарлықтай жақсарады. Бұл, ең алдымен, олардың тұрақтандырушы, флокуляциялаушы және адгезиялық қасиеттерінің артуымен көрініс табады. Аталған жұмыста өндірістік үрдістерді жетілдіру, шикізат пен энергия ресурстарын ұтымды пайдалану, сондай-ақ технологиялық режимдерді оңтайландыру арқылы өнімнің өзіндік құнын төмендету мүмкіндіктері көрсетілген. Мұндай тәсілдер кремнийқұрамды материалдар өндірісінің рентабельділігін арттыруға және қолданыстағы технологиялардың тиімділігін жоғарылатуға бағытталған.

Авторлар [81, 82] жұмыста келтірілген зерттеулерде авторлар микрокремнеземді алюминий қосылыстары түріндегі қоспалардан тазарту арқылы сұйық шыны алу мүмкіндігі көрсетілген. Бұл мақсатта азот қышқылымен Na-катионитті шаю нәтижесінде түзілетін ерітіндіні қолдану ұсынылады. Аталған өңдеу микрокремнеземнің тазалығын арттырып, оны сұйық шыны өндіруге жарамды шикізатқа айналдыруға мүмкіндік береді.

Металлургиялық өндірісте микрокремнезем асбестке балама ретінде қолданылып, болатты құю барысында құймақалыптарды, болат және өндірістік шөміштерді жылуоқшаулау үшін тиімді материал ретінде пайдаланылады. Сонымен қатар, микрокремнеземді кәдеге жаратудың неғұрлым басым бағыттарының бірі – оны кварциттер мен көміртегілі тотықсыздандырғыштан дайындалған брикеттердің құрамында қайтадан кремнийлі қорытпалар балқытудың технологиялық цикліне енгізу болып табылады [83].

Жүргізілген шолу бойынша микрокремнеземнің және күріш қауызының көпфункционалды және жоғары реакциялық қабілеті бар материалдар екені анықталды. Әдеби деректерді талдай отырып, микрокремнеземді және күріш қауызын утилизациялау мен қолдану тәсілдерінің көптүрлілігіне қарамастан, оларды кешенді және мақсатты түрде пайдалану экологиялық жүктемені төмендетуге, кремнийқұрамды материалдарды өндірудің тиімділігін арттыруға және жаңа жоғары қосымша құнды өнімдер алу үшін ғылыми негізделген технологияларды дамытуға жағдай жасау бойынша зерттеулер жүргізу жедел шешімді қажет ететін өзекті мәселе саналады.

1.7 1-ші бөлім бойынша қорытынды және зерттеу міндеттерін тұжырымдау

Қазіргі таңда өнеркәсіптердің жай-күйін бағалау көрсеткіштері бойынша тұтынылатын табиғи ресурстардың аз ғана мөлшері дайын өнімге айналады, қалған едәуір мөлшері қалдықтарға жіберіледі деген болжамдар аз емес. Әсіресе экологиялық мәселелер өндіріс орындары шоғырланған аумақтарға

тиесілі. Заманауи жетік технологиялардың дамуы техногендік және табиғи қалдықтардың көлемінің өсуімен қатар жүреді. Түзілетін қалдықтарды ұтымды пайдалану орнықты даму мен ресурстарды үнемдеу, қоршаған ортаға антропогендік жүктемені азайту контекстінде маңызды міндетке айналып келеді. Қалдықты ресурстарды қайта пайдаланып өңдеудің перспективалы бағыттарының бірі өнеркәсіптің жоғары технологиялы салаларында сұранысқа ие жаңа функционалды материалдарды алу. Дәстүрлі технология бойынша SiC жоғары таза шикізаттан алынады, сондықтан үрдіс экономикалық жағынан едәуір үлкен шығындармен жүретіндіктен, алынатын өнім қымбатқа бағаланады. Осы жағдайда баламалы шикізат көзін іздеу өзекті саналады. SiC синтезі үшін перспективалы қалдықтарға – микрокремнезем және күріш қауызы кремнийге де, сонымен қатар органикалық көміртегіге бай қалдық саналады. Аталған техногендік және табиғи қалдықтан SiC синтездеу бірден екі мәселені шешуге жол ашады: қалдықтарды тиімді кәдеге жарату және жоғары технологиялық материалдың синтезделу құнын төмендету. Мұндай тәсілдер «жасыл металлургия» және циклдік экономика принциптеріне сәйкес келеді.

SiC алу әдістері бөлімдерінде қарастырылған әдістер алынатын өнімнің қолдану мақсатына, технологиялық күрделілігіне және сапасына байланысты ерекшеленеді. Жоғары сапалы монокристалдар алу үшін Лели және PVT әдістері тиімді болғанымен, олардың энергия сыйымдылығы жоғары және өндірістік өнімділігі төмен. Плазмохимиялық және SHS әдістері жылдам және энергиялық жағынан тиімді болғанымен, өнімнің біркелкілігі мен тазалығы бойынша шектеулерге ие. Өнеркәсіптік масштабта кеңінен қолданылатын Ачессон әдісі технологиялық тұрғыдан қарапайым болғанымен, жоғары энергия шығыны және өнім сапасының тұрақсыздығымен сипатталады. Осыған байланысты SiC синтездеудің тиімді, энергия үнемдейтін және қолжетімді шикізат негізіндегі технологияларын әзірлеу өзекті саналады. Әсіресе табиғи және техногендік қалдықтарды пайдалану арқылы карботермиялық синтез үрдісін оңтайландыру ғылыми және практикалық тұрғыдан үлкен қызығушылық тударады.

Сондықтан зерттеу мақсатына жету үшін келесідей міндеттер қойылды:

- микрокремнезем мен күріш қауызы негізінде SiC синтездеудің теориялық және технологиялық алғышарттарын талдау;
- бастапқы шикізат материалдарының физика-химиялық құрамын зерттеу және оның SiC синтезіне әсерін бағалау;
- карботермиялық синтездің температуралық және уақыттық параметрлерін оңтайландыру;
- зертханалық және ірі-зертханалық жағдайларда SiC үлгілерін синтездеу;
- алынған SiC фазалық құрамын, құрылымдық және морфологиялық ерекшеліктерін талдау;
- қалдықты шикізатты қолданудың ТЭК тиімділігін бағалау.

2 SiC СИНТЕЗДЕУГЕ ҚАЖЕТ ШИКІҚҰРАМ МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Қазіргі жоғары технологиялық прогресс жағдайында заманауи металлургия және материалтану салаларының өнімдеріне әлемдік сұраныстың артып жатырғаны белгілі. Тұтынылатын материалдарды өндіру кезінде қолданылатын бастапқы шикізаттардың кедейленуі мен сапасының төмендеуі өндірістік жағдайда технологиялық өзгерістерді талап етеді және баламалы ресурс көздерін іздеу мәселесі туындайды [84]. Осындай шикізат ресурстарын тиімді пайдалану үшін техногендік және табиғи қалдықтардың перспективалық қажеттіліктерін ескере отырып, SiC синтездеу үшін жарамдылығын айқындау қажет. Қолданылатын шикіқұрам материалдарының сапалық және сандық құрамына баға беру үшін пайдалану жарамдылығын анықтауға бағытталатын физика-химиялық қасиеттеріне зерттеулер жүргізілді. SiC синтездеу үшін шикіқұрам материалдары ретінде микрокремнезем, мұнай коксы және күріш қауызы таңдап алынды.

2.1 «Tau-ken Temir» ЖШС микрокремнеземінің физика-химиялық қасиеттері

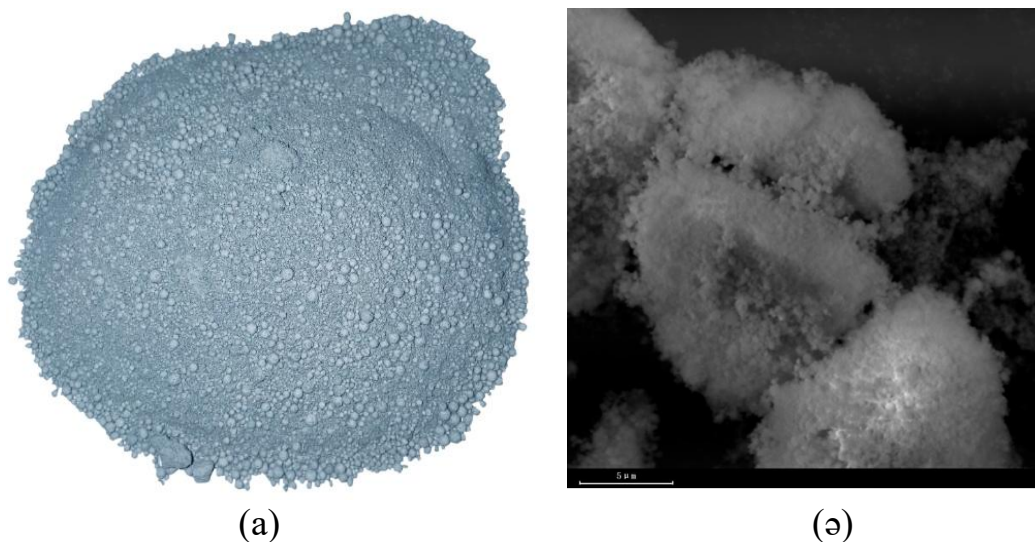
Микрокремнезем – жоғары температуралы металлургиялық үрдіс нәтижесінде кремнийлі қорытпалар өндірісінде түзіліп, газтазарту қондырғыларының фильтрінде ұсталатын қалдықты өнім. Зерттеу нысаны ретінде Ж.Өбішев атындағы Химия-металлургия институтының алаңына 2 т мөлшерде «Tau-ken Temir» ЖШС алынған микрокремнезем қолданылды.

Бастапқы техногендік қалдық микрокремнеземнің орташа химиялық құрамын үшін жалпы үлгіден біріншілік сынамалар алынды, кейін біріншілік сынамалар біріктіріліп, құрама сынама дайындалды. Құрама сынама үлгісі квартование әдісімен қысқартылып, химиялық талдауға қажетті бірнеше гр мөлшерге дейін төмендетіліп, үлгі әзірленді. Алынған үлгі төмен фракциялық мөлшерге дейін ұнтақталып, химиялық талдауға жіберілді. Алынған үлгінің орташа химиялық құрамы 2.1-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 2.1 – Микрокремнеземнің химиялық құрамы

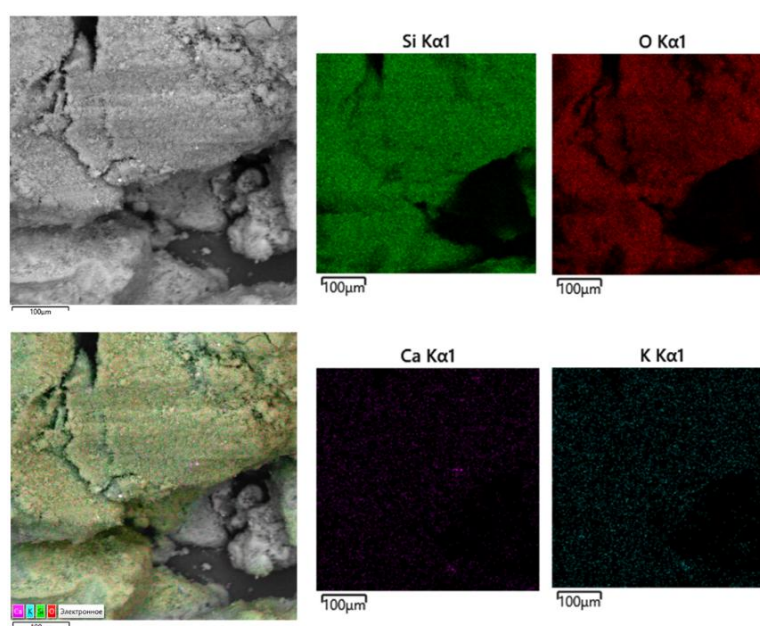
Құрамы, масс. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	P	C _ж	ҚКЖ
94,35	0,35	0,94	0,19	0,02	0,001	0,97	3,17

Әрі қарай үлгінің микроқұрылымы мен фазалық құрамын нақтылау үшін микроскопиялық әдіс қолданылды [85]. Микроскопиялық әдіс ZepTools ZEM20 (ZERPTOOLS, Қытай) сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) және оған қосылған Oxford Instruments (Ұлыбритания) фирмасының ЭДС құрылғысы арқылы зерттелді. Микроскопиялық әдісті қолдана отырып, макро және микроқұрылымдарға толық зерттеу жасалды.



Сурет 2.1 – Микрокремнеземнің:
(а) – бастапқы күйі (б) – $\times 10\,000$ есе үлкейтілген СЭМ бейнесі

2.1-ші суретте микрокремнеземнің морфологиясы көрсетілген. 2.1-ші (а) суреттен көрініп тұрғандай, материал сұр түсті ұнтақ тәрізді құрылымға ие. СЭМ әдісімен жүргізілген зерттеу 2.1-ші (б) суретте $\times 10\,000$ үлкейту кезінде микрокремнеземнің негізінен нанометрлік және субмикрондық диапазондағы сферикалық бөлшектерден тұратынын көрсетті [86]. Мұндай пішін мен бөлшектердің жоғары дисперстілігі материалдың меншікті беттік ауданын арттырады, бұл өз кезегінде SiC синтезі кезінде микрокремнеземнің реакциялық қабілетінде маңызды рөл атқарады. 2.2-ші суретте микрокремнеземнің ЭДС нәтижелері көрсетілген.



Сурет 2.2 – Микрокремнезем үлгісінің ЭДС нәтижелері

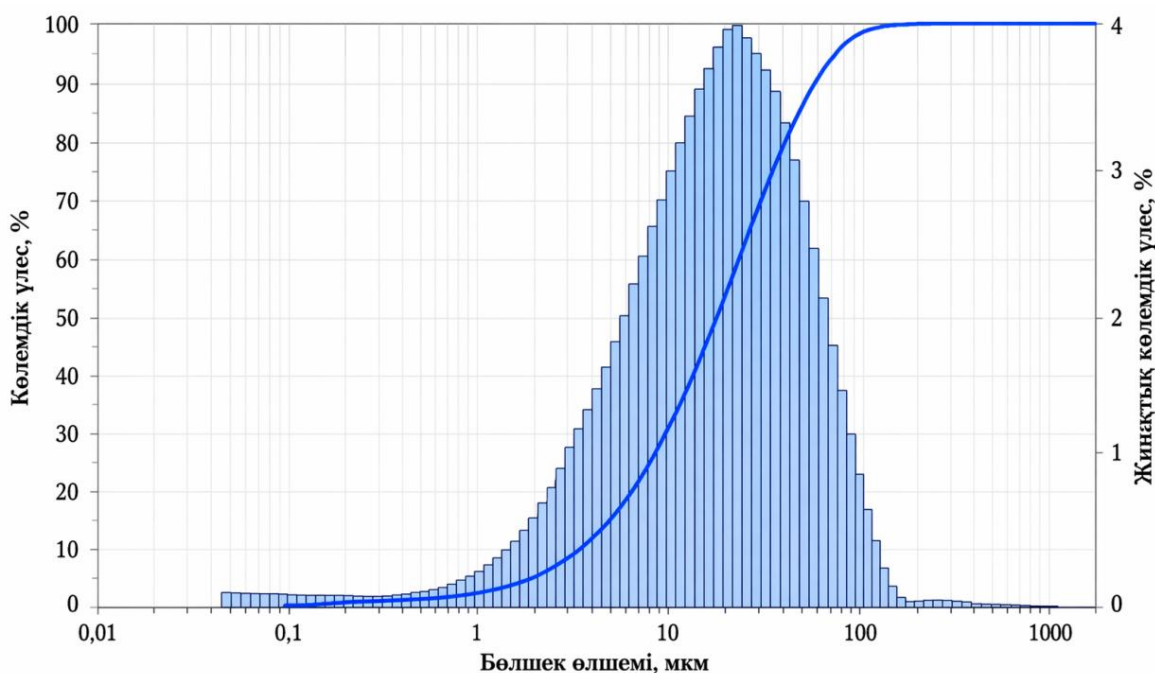
Элементтік карта нәтижесі негізгі элементтердің материалдағы

таралымын көрсетеді. Алынған көпқабатты ЭДС кескіні бойынша микрокремнезем негізінен SiO_2 -ден тұратыны расталды.

Келесі кезекте микрокремнеземнің гранулометриялық құрамы зерттелді. Зерттеу жұмыстары РФ Мәскеу қаласындағы Мәскеу болат және қорытпалар институтының «Ұнтақты металлургия және функционалдық жабындар» кафедрасының Fritsch – ANALYZETTE 22 MicroTec Plus (Германия) лазерлі дифракциялы анализаторымен жүргізілді.

Анализатордың жұмыс жасау принципі лазерлі дифракцияға негізделген. Лазерлі дифракция – ұнтақ материалдардың бөлшек өлшемдерінің таралуын лазер сәулесінің дифракциясы мен шашырауы негізінде анықтайтын жоғары дәлдікті физикалық әдіс. Зерттелетін үлгі орналастырылған кювета арқылы лазер сәулесі өткізіледі, ал шашыраған жарықтың қарқындылығы фотосезімтал детектор көмегімен тіркеледі. Алынған деректер Фраунгофер теориясы негізінде өңделеді. Бұл теория жарықтың тек дифракциялық шашырауын сипаттайды және бөлшектердің өлшемін микрондық деңгейге дейін дәл анықтауға мүмкіндік береді [87].

Алынған деректер бойынша микрокремнеземнің бөлшек өлшемдерінің таралуы бірмодальды сипатқа ие. Бөлшектердің ең ықтимал өлшемі 20,39 мкм-ге тең. Микрокремнеземнің бөлшектерінің дифференциалды таралу қисығы 2.3-ші суретте көрсетілген.



Сурет 2.3 - Микрокремнеземнің бөлшектерінің дифференциалды таралу қисығы

Талдау диапазоны 0,08-2000 мкм аралығын қамтыды. Өлшеу кезінде 102 арна пайдаланылып, лазер сәулесінің жабылу дәрежесі 21 % құрады, бұл алынған нәтижелердің сенімділігін қамтамасыз етті. Бөлшектердің ең ықтимал өлшемі 20,39 мкм-ге тең. Көлемдік орташа диаметр $D[4,3]$ 22,39 мкм құрайды.

Кумулятивті таралу нәтижелері бойынша бөлшектердің 10 %-ы 3,5 мкм-

ден кіші, 50 %-ы 16,4 мкм-ге дейін, ал 90 %-ы 49,3 мкм-ден аспайды. Сонымен қатар, бөлшектердің 99 % өлшемі 91,8 мкм-ге дейін шоғырланған. Таралудың кеңдігін сипаттайтын Span көрсеткіші $(d_{90}-d_{10})/d_{50} = 2,77$ мәніне тең, бұл микрокремнезем ұнтағының салыстырмалы түрде кең фракциялық құрамға ие екенін білдіреді. Лазерлі дифракция әдісімен жүргізілген талдау нәтижесінде микрокремнезем бөлшектерінің көлемдік орташа диаметрі $D[4,3] = 22,39$ мкм екені анықталды.

Әрі қарай микрокремнеземнің ылғалдылығын анықтау бойынша зерттеу жұмыстары Radwag (Польша) аналитикалық таразысын қолдана отырып жүргізілді. Зерттеу үлгісі ретінде 300 гр мөлшерде сынамалар алынып, 20, 40, 60, 80 және 100 мин аралығында 150 °C температураларды зерттелді. Зерттеу нәтижелері тиісінше 2.2-ші кестеде келтірілген. Зерттеу барысында микрокремнеземнің орташа ылғалдылығы 20,41 % екендігі анықталды.

Кесте 2.2 – Микрокремнеземнің ылғалдылығы

Сынама №	Кептіру уақыты, мин	Кептіруге дейінгі масса G_B , г	Кептіруден кейінгі масса G_C , г	W, %
1	20	300	278,85	7,05
2	40	300	269,55	10,15
3	60	300	219,5	26,83
4	80	300	213	29,00
5	100	300	213	29,00
Орташа мәні:				20,41

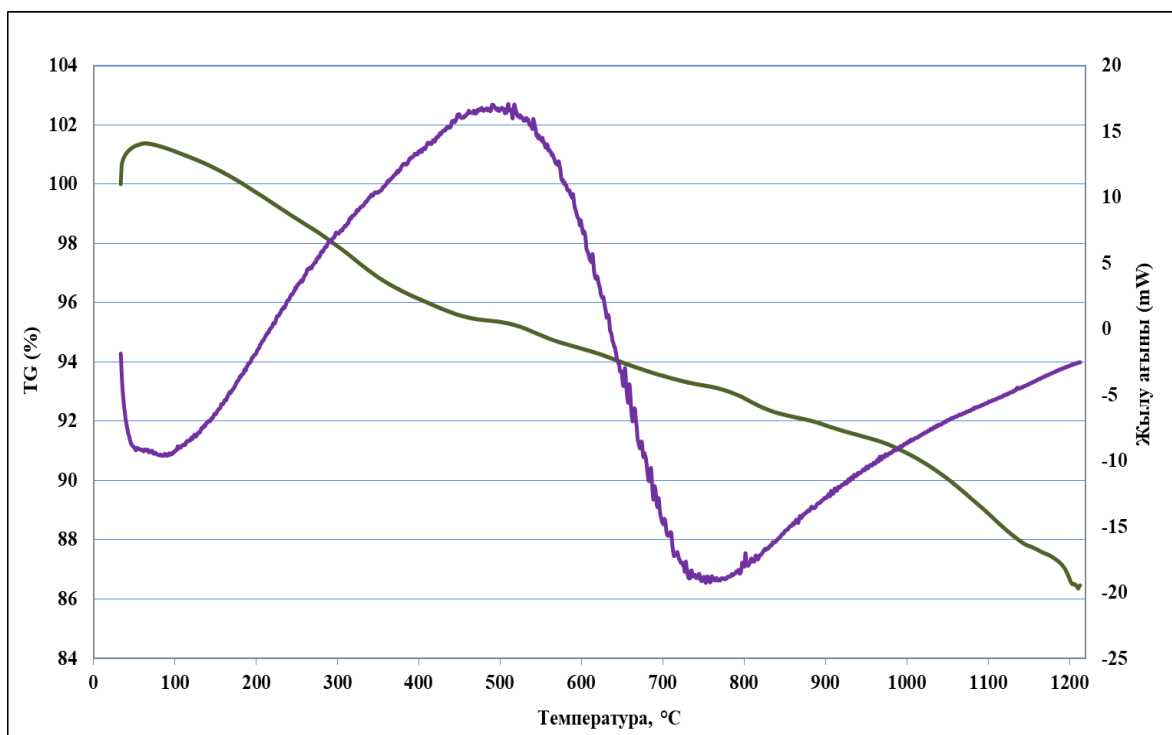
Жоғары температуралық сынау үрдістерінің негізгі зерттеу әдістерінің біріне термиялық талдау әдісі жатады [88]. Осы әдісті қолдана отырып, микрокремнезем үлгісіне зерттеу жүргізілді.

Термиялық талдау әдістері - химиялық қосылыстарда немесе көп компонентті жүйелердегі жеке заттар арасында жылудың әсерінен жүретін химиялық реакциялар мен физикалық өзгерістерді зерттеуге арналған [89]. Әдетте, термиялық үрдістер жүйенің ішкі энергия құрамының белгілі бір дәрежеде өзгеруімен қатар жүреді. Мұндай үрдістер жылу сіңірумен немесе жылу бөлуімен сипатталады. Осы жылулық әсерлерді дифференциалды термиялық талдау (ДТТ) әдісі арқылы анықтауға болады [90]. Көп жағдайда термиялық құбылыстар заттың салмағының өзгеруімен қатар жүреді, ал бұл өзгеріс термогравиметриялық талдау әдісімен жоғары дәлдікпен өлшенеді [91]. Бұл әдіс зерттелетін үлгінің салмақ өзгерісін, салмақ өзгерісінің жылдамдығын, сондай-ақ берілген жылдамдықпен үздіксіз қыздыру кезінде сынама мен инертті эталон арасындағы температура айырмасын бір мезгілде тіркеуге мүмкіндік береді. Жүргізілген зерттеу нәтижелері 2.4-ші суретте көрсетілген.

Микрокремнеземді 50-1250 °C температура аралығында қыздырғанда, оның химиялық құрамы мен құрылымына байланысты бірқатар фазалық түрленулер мен өзгерістер жүреді.

Төмен температуралы аймақтарда 0-150 °C температурада үлгі

құрамындағы физикалық адсорбцияланған ылғалдың булануы жүреді. Бұл ылғалдың булануы ДТТ қисығында эндотермиялық эффект ретінде көрінеді. Температура 150-400 °C артқан кезде құрылымда физикалық байланысқан су мен гидратты топтарының біртіндеп жойылуы орын алады. 400-800 °C аралығында айқын термиялық эффекттер байқалмағанымен аморфты кремнеземнің құрылымының ішкі қайта ұйымдасуы, тығыздалуы байланыстарының беріктенуі жүзеге асады. Температураның 800-1000 °C артуы кезінде аморфты кремнеземнің кристалдану үрдісі басталып, ДТТ қисығында әлсіз экзотермиялық эффектпен байқалады. Аталған температуралық аймақта полиморфтардың әсіресе кристоболит фазасының түзілуінің алғашқы белгілері байқалуы мүмкін.



Сурет 2.4 – Микрокремнеземнің дериватограммасы

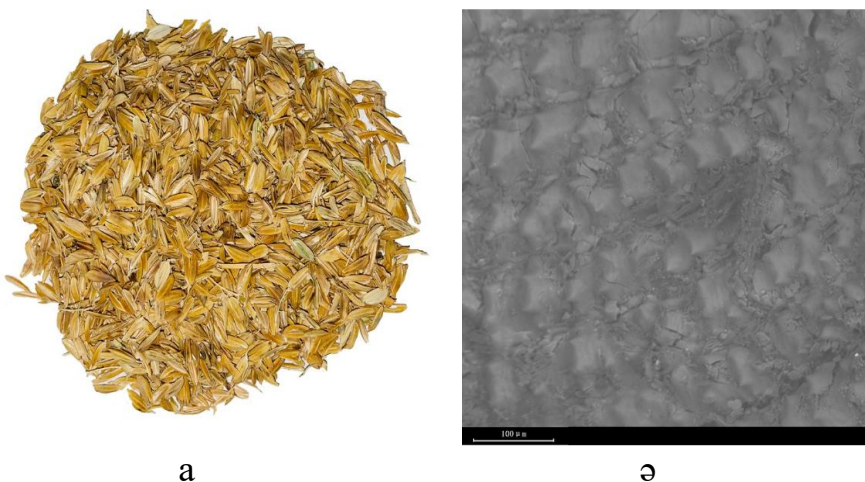
1000-1250 °C диапазонында жүретін фазалық түрленулер кристалдық құрылымның тұрақтануына алып келеді. Осы аралықта айқын экзотермиялық эффект байқалады кристалдану үрдісі қарқынды жүреді.

Термиялық талдау нәтижесінде микрокремнезем бірнеше сатылы өзгерістерге ұшырайтыны анықталды: алдымен ылғалдың жойылуы, кейін аморфты кремнеземнің кристалдануы және кристобалит кристалдық фазалардың тұрақтануы жүреді [92 б. 319].

2.2 Күріш қауызының физика-химиялық қасиеттері

Бастапқы материал ретінде Қызылорда қаласынан алынған күріш қауызының үлгісін бөгде қосылыстардан тазарту мақсатында сумен жуып, 20-25 °C температурада массасы тұрақталғанша кептіру жұмысы жүргізілді. Келесі кезекте күріш қауызынан SiC синтездеу үшін материалдың физика-химиялық

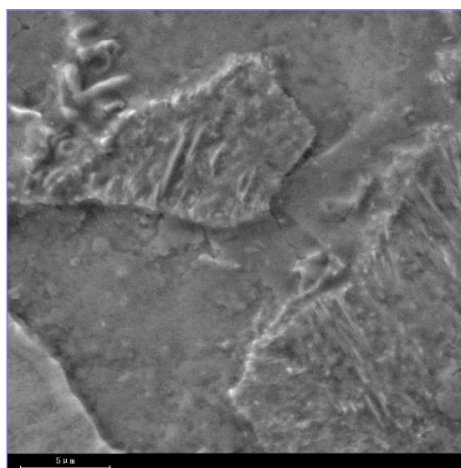
қасиеттеріне зерттеу жүргізу қажет. Күріш қауызының бастапқы көрінісі (Сурет 2.5 (а)) мен СЭМ бейнелері (Сурет 2.5 (ә)) көрсетілген.



Сурет 2.5 – Күріш қауызының:
(а) – бастапқы күйі; (ә) – $\times 500$ есе үлкейтілген СЭМ бейнесі

Күріш қауызы – толқынды, тісті беткейімен сипатталатын қабыршақ тәрізді бөлшектерден тұрады (Сурет 2.5 (ә)). Күріш қауызының $\times 10\,000$ есе үлкейтілген кескіні 2.6-шы суретте көрсетілген.

2.6-шы суреттен көріп тұрғандай, бөлшектердің бетінде ұсақ жарықтар байқалады. Осылайша, микроструктура біртекті құраммен сипатталады, бұл осы зерттеуде қолданылған кері шашыраған электрондарды детектрлеу режимінде алынған контраст бойынша анық байқалады.



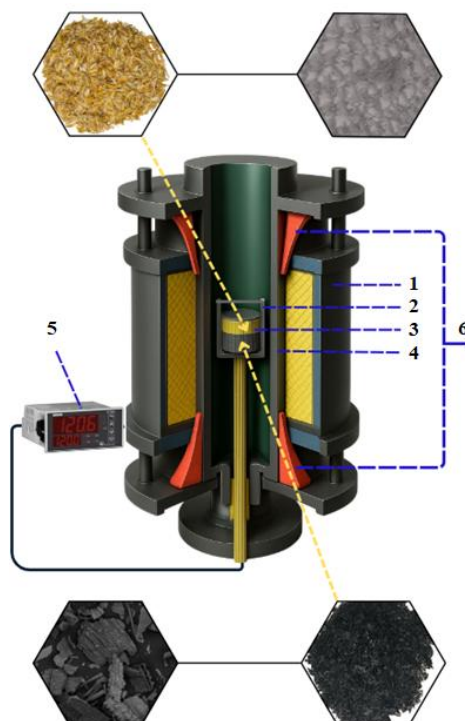
Сурет 2.6 – Күріш қауызының $\times 10\,000$ есе үлкейтілген СЭМ бейнесі

Әрі қарай күріш қауызының ылғалдылығын анықтау бойынша зерттеу жұмыстары жүргізілді. Зерттеу үлгісі ретінде 300 гр мөлшерде сынамалар алынып, 20, 40, 60, 80 және 100 мин аралығында $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ температуралда зерттелді. Зерттеу нәтижесінде күріш қауызының орташа ылғалдылығы 10,45 % анықталды. Зерттеу нәтижелері тиісінше 2.3-ші кестеде келтірілген.

Кесте 2.3 – Күріш қауызының ылғалдылығы

Сынама №	Кептіру уақыты, мин	Кептіруге дейінгі масса G_B , г	Кептіруден кейінгі масса G_c , г	W, %
1	20	300	288,89	3,70
2	40	300	286,52	4,49
3	60	300	259,83	13,39
4	80	300	256,63	14,44
5	100	300	251,23	16,25
Орташа мәні:				10,45

Күріш қауызынан SiC синтездеу үшін қосымша пиролиз үрдісі жүргізіледі. Пиролиз – ауылшаруашылық қалдықтарын өңдеудің маңызды үрдісі болып табылады [93]. Ол құнды өнімдер алуға мүмкіндік береді, ал күріш қауызы жағдайында бұл өнімдер аморфты кремнезем мен көміртегінің жоғары мөлшерімен сипатталады [94]. Күріш қауызының ауа қатысынсыз қыздырылған кезде ыдырау үрдісі қолданыстағы терминологияға сәйкес құрғақ пиролиз деп аталады. Бұрын жүргізілген зерттеулердің деректеріне сүйенсек, күріш қауызының термиялық ыдырауы салыстырмалы түрде төмен температуралардан басталып, оның органикалық құрамының ерекшеліктеріне тәуелді болады. Термиялық ыдырау нәтижесінде ұшқыш өнімдер бөлініп шығып, сонымен қатар ұшпайтын қатты қалдық түзіледі [95].



- 1 – Тамман пеші, 2 – герметизацияланған тигель, 3 – зерттелетін материал, 4 – графитті түтік, 5 – термопара ВР 5/20, 6 – мыс пластина

Сурет 2.7 – Зертханалық пиролиз үрдісі жүргізілген Тамман пешінің сұлбасы

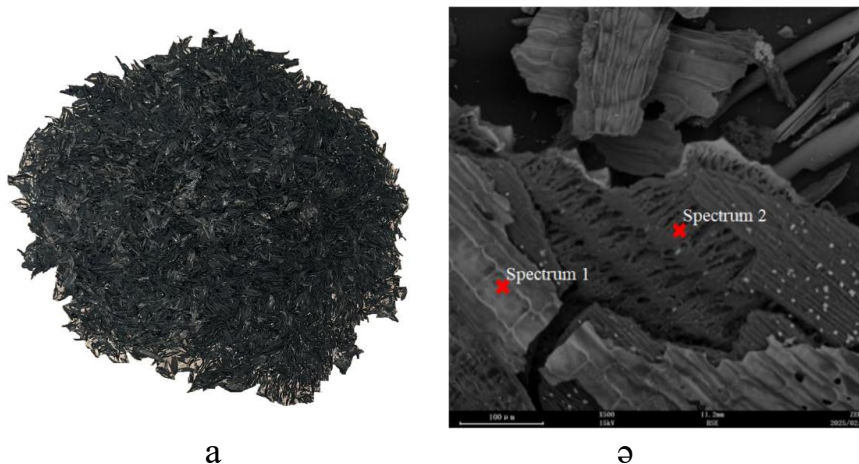
Зертханалық жағдайда пиролиз үрдісі жоғары температуралы Тамман пешінде (1) жүргізілді. Тамман пешіне тығыз жабылатын болаттан жасалған тигельге (2) салынған күріш қауызының үлгісі салынады. Пиролиз үрдісі 30 мин уақытта 700-750 °С температурада жүргізілді. Тамман пеші көміртегілі түтікшеге (4) астынан және үстінен орнатылған мысты қысқыш пластиналар (6) арқылы ток беріледі, нәтижесінде түтікшенің меншікті кедергісі есебінен жылу бөлінеді [96]. Пештегі температуралық интервалдарды бақылап, тіркеу үшін ванадий-ренийлі термопара (5) пештің төменгі бөлігінен сынама (3) орналасқан тигельге жақын жерге орналастырылады. Сумен салқындату жүйесі нәтижесінде пеш корпусы артық қызып кетуден қорғалады. Пиролиз үрдісін жүргізу үшін қолданылған пештің сұлбасы төмендегі 2.7-ші суретте көрсетілген.

Ауаның шектеулі қатысуы жағдайында құрғақ пиролиздеу әдісінде күріш қауызының органикалық бөлігі термиялық ыдырауға ұшырап, нәтижесінде кеуекті құрылымы жақсы дамыған қатты көміртегілі қалдық пен биокремнезем түзіледі. Пиролиз үрдісі минералдық құрамнан SiO₂ бөлінуіне және күріш қауызының құрамындағы көміртегілі бөліктің белсенуіне алып келеді. Пиролизденген КҚ химиялық құрамы 2.5-ші кестеде келтірілген.

Кесте 2.5 – Пиролизденген КҚ химиялық құрамы

Құрамы, масс. %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	C	K
55,46	1,25	0,21	1,54	1,04	39,54	0,1

Пиролиз үрдісінен өткен күріш қауызының пиролизден кейінгі және СЭМ бейнесі 2.8-ші суретте көрсетілген.



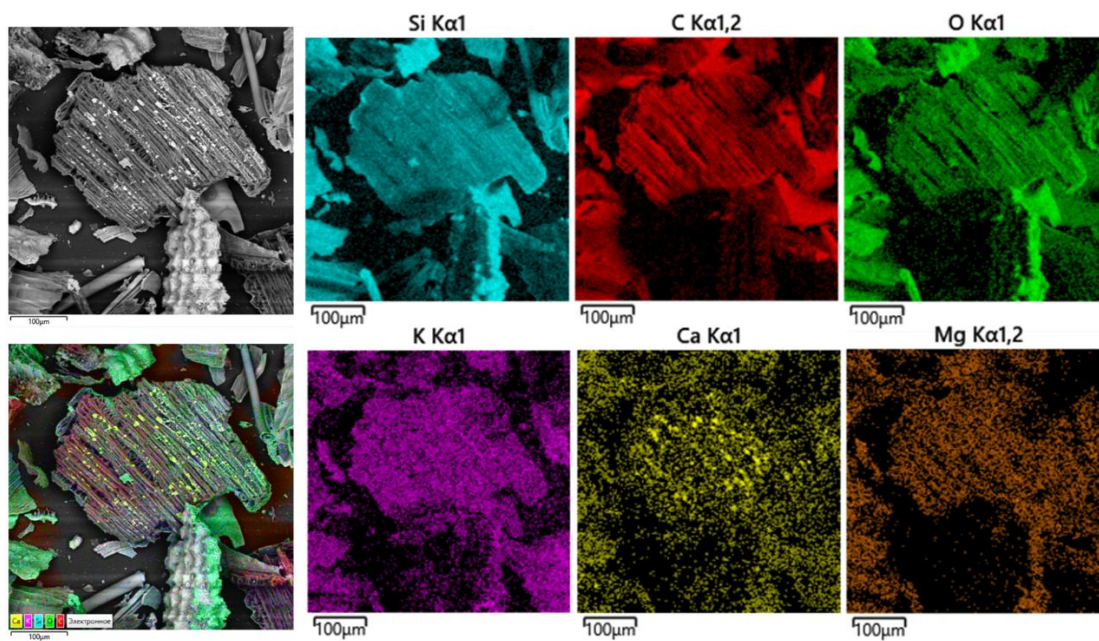
Сурет 2.8 – КҚ-ның:

(а) – пиролизден кейінгі; (ә) – ×100 есе үлкейтілген СЭМ бейнесі

2.8-ші суреттен көріп тұрғандай, бөлшектер ішкі жағынан кеуекті құрылыммен, ал беткі жағынан ұқсас қабыршақ тәрізді құрылыммен

сипатталады. Әрі қарай пиролизденген күріш қауызына ЭДС әдісімен зерттеу жүргізілді. ЭДС нәтижелері 2.9-шы суретте көрсетілген.

ЭДС нәтижелері бойынша күріш қауызы пиролиз үрдісінен кейін бірқатар өзгерістерге ұшырайтындығы анықталды. Пиролиз нәтижесінде келтірілген нәтижелерге сай SiO_2 ақ түсті бөліктерінде шоғырланғандығын, көміртегілі бөліктер қара кеуекті аймақтарда шоғырланғандығы туралы жанама ақпараттар берді.



Сурет 2.9 – Пиролизденген күріш қауызының ЭДС нәтижелері

Пиролиз үрдісі минералдық құрамнан SiO_2 бөлінуіне және күріш қауызының құрамындағы көміртегілі бөліктің белсенуіне алып келді.

2.8-ші (ә) суретте белгіленген нүктелер бойынша жүргізілген ЭДС-спектрлердің талдау нәтижелері 2.6-шы кестеде келтірілген.

Кесте 2.6 – Спектрлердің ЭДС-талдау нәтижелері

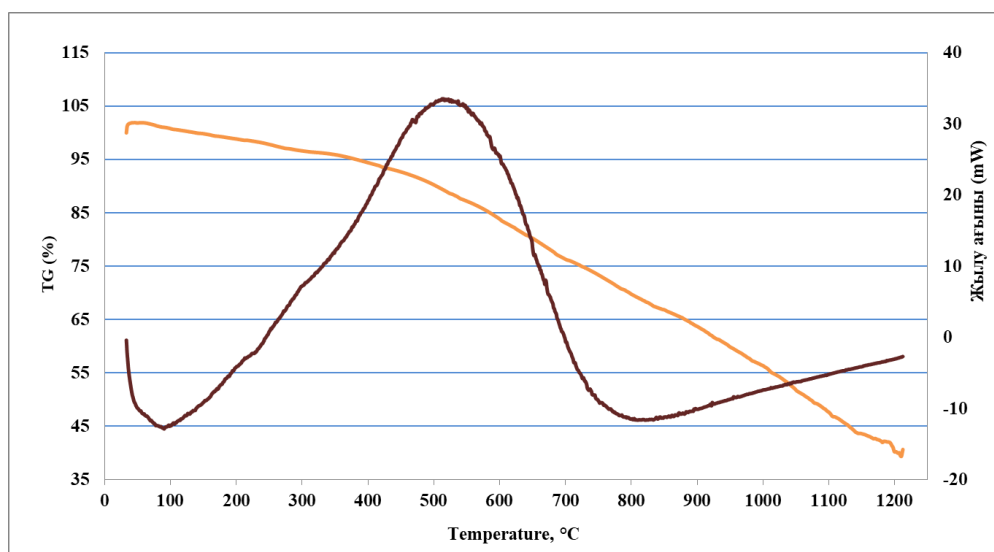
Спектрлер, №.	Құрамы, атом. %					
	Si	C	O	K	Ca	Mg
1	36,57	54,60	7,69	0,88	0,19	0,07
2	4,99	82,07	11,22	1,42	-	0,1

Әрі қарай күріш қауызының үлгісіне ДТТ жүргізілді. Зерттеу нәтижелері 2.10-шы суретте көрсетілген.

Термиялық талдау нәтижесінде 50-200 °C температура аралығында үлгідегі ылғал буланып, бұл үрдіс дериватограммада массаның аздап төмендеуі ретінде көрінеді. Осы кезеңде ұшпа органикалық қосылыстардың бөлінуі мүмкін, бұл дериватограммадағы екінші массаның төмендеуімен түсіндіріледі.

200-500 °C диапазонында ұшпа заттар - мысалы, көмірсутектер - бөлініп

шығуы жалғасады. Бұл кезеңде органикалық қосылыстардың термолизі жүреді, ол үлгі құрамындағы көміртегі бөлшектерінің түзілуіне ықпал етеді.



Сурет 2.10 – Күріш қауызының дериватограммасы

500-800 °C аралығында белсенді көміртегілену үрдісі өтеді. Органикалық материалдың көміртегіге толық айналмаған бөлігі тұрақты көміртегілі құрылымдарға конденсацияланады. Күріш қауызының пиролизі кезінде аморфты көміртегі секілді көміртегілі фрагменттер түзіледі. Бұл кезеңде массаның азаюы байқалады, себебі оттекті қоспалар болған жағдайда көміртегіден көміртегі тотығы (CO) немесе көмірқышқыл газы (CO₂) түрінде газдар бөлінуі мүмкін.

Температура 800-1100 °C аралығында көтерілген сайын көміртегілік құрылым біртіндеп тұрақтанады. Бұл кезеңде аздаған мөлшерде CO немесе CO₂ бөлінуі мүмкін.

1100-1250 °C диапазонында кремнийкөміртегілі материал неғұрлым орнықты және инертті күйге өтеді, масса жоғалту шамалы болады. Бұл кезең тұрақты көміртегілі фазалардың түзілуінің және кремнеземнің кристалдану үрдісінің аяқталуымен сипатталады. Үлгінің массасы тұрақталып, одан әрі айтарлықтай өзгерістер байқалмайтындығы анықталды [92 б. 320]. Әрі қарай пиролизденген күріш қауызының физика-химиялық қасиеттерін анықтау үшін күріш қауызына техникалық және химиялық талдау жүргізілді. 2.7-ші кестеде 800 °C температурада пиролизденген күріш қауызының техникалық және химиялық талдау нәтижесі келтірілген.

Кесте 2.7 – Пиролизденген КҚ техникалық және химиялық құрамы

Техникалық құрамы, масс. %			Күлдің химиялық талдауы				
Ылғалдылығы, W ^a	Ұшқыштығы V ^d	Күлділігі A ^d	Құрамы, масс. %				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _ж	CaO	MgO
1,75	4,33	54,38	95,47	0,72	0,17	1,74	1,1

Күріш қауызының техникалық құрамында C_k мөлшері 39,54 % құрайды.

Алынған нәтижелер бойынша пиролизденген күріш қауызының төмен сеппелі тығыздығы мен кіші гранулометриялық құрамына байланысты шикіқұрамның пештен шығатын газдар ағынымен жоғалу мүмкіндігі жоғары деп қорытындылауға болады.

2.3 Мұнай коксының физика-химиялық қасиеттері

Келесі зерттеу объектісі болып SiC синтездеу үрдісінде тотықсыздандырғыш қызметін атқаратын мұнай коксы алынды. Мұнай коксы - мұнайды өңдеу үрдісі кезінде қатар жүретін реакциялар нәтижесінде түзілетін қатты зат [96]. Ол жоғары дәрежеде тазартылған көміртегі көзі болып табылады. Бастапқыда мұнай коксының шикі түрі алынады, кейін қыздыру нәтижесінде күйдірілген мұнай коксы аланады [97].

Күйдірілген мұнай коксы 1200-1300 °C температуралар аралығында күйдіріледі. Күйдіру үрдісі айтарлықтай күрделі жағдайларда жүреді. Күйдіру барысында ылғалдың толық жойылуы, толық кокстелмеген жоғары молекулалы көмірсутектер және олардың қосылыстарының ыдырауы, ұшпа заттардың бөліну үрдісі жүреді. Күйдіруден кейін кокстың құрылымы тығыздалады, кристалдық торы қалыптасады материалдың ішінара графиттенуі жүреді.

Ұшпа заттардың бөлінуі негізінен 400-500 °C шамаларында басталады және 600-800 °C температуралар аралығында белсенді ұшпа заттардың бөлінуі жүреді. Осылайша, жоғары 1200-1300 °C температуралар аралығында кокс құрамындағы көмірсутекті қосылыстар құрамдас бөліктер, сутек пен пиролиздік көміртегіге дейін ыдырайды [98]. Пиролиздік көміртегі кеуекті қуыстарда шөгіп, тығыз құрылымды материал түзіледі. Зерттеуге алынған мұнай коксының техникалық құрамы 2.8-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 2.8 – Мұнай коксының техникалық құрамы, масс. %

A	$W_{ж}$	ҚҚЖ	C_k	$S_{ж}$
0,12	0,70	8,1	91,17	3,27

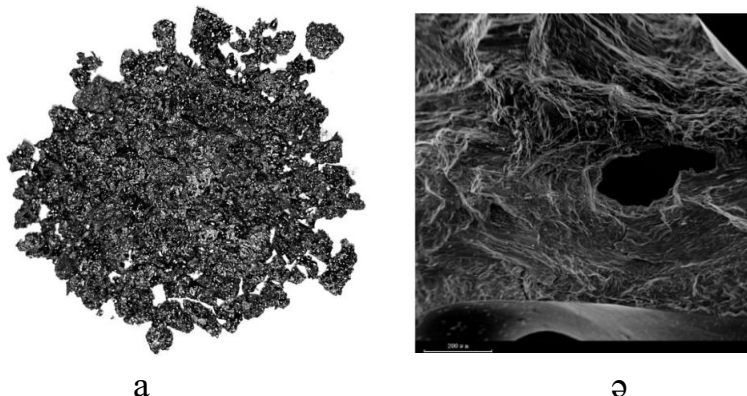
Зерттеу нысаны ретінде алынған мұнай коксының бейнесі және СЭМ кескіні 2.11-ші суретте көрсетілген.

Мұнай коксының бастапқы үлгісі біртекті емес түйіршікті құрылымға ие, түсі қара, беткі қабаты күңгірт және аздап жылтыр реңкті болып келеді (Сурет 2.11 (а)). Оның бөлшектері әртүрлі пішінді және өлшемді, бұл шикізаттың өндірістік шығу тегі мен термиялық өңдеу жағдайларына байланысты. Бастапқы мұнай коксы құрамында аз мөлшерде ұшпа заттар мен ылғал бар, ал құрылымы салыстырмалы түрде борпылдақ және кеуекті болып келеді.

СЭМ кескіндері мұнай коксының микроқұрылымының айқын кеуектілігін және біркелкі емес бөлшек морфологиясын көрсетеді (Сурет 2.11 (ә)).

Мұнай коксының SiC синтездеу үшін қолдану үшін басты талаптары

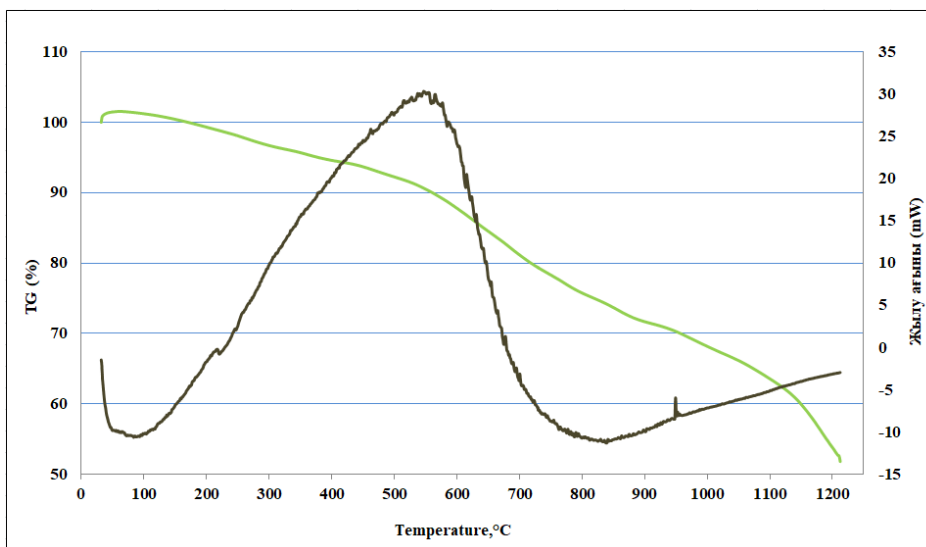
ретінде күлділігінің аздылығы саналады. Анықталған мұнай коксының техникалық құрамындағы күлділігі 0,12 % болуы үрдіс үшін оңтайлы жағдай тудырады.



Сурет 2.11 – Мұнай коксының:
(а) – бастапқы; (б) – $\times 100$ есе үлкейтілген СЭМ бейнесі

Беткі қабатта әртүрлі өлшемдегі микрокеуектер мен жарықшақтар байқалады, бұл оның термиялық өңдеу кезінде газ тәрізді өнімдердің бөлінуімен және көмірсутектердің ыдырауымен байланысты. Бөлшектердің пішіні көбіне бұрышты және дөрекі, кей жерлерде кеуекті құрылымдардың тығыздалған аймақтары кездеседі. Мұндай морфология мұнай коксының кейінгі күйдіру үрдісінде құрылымдық тұрақтылықтың артуына және графиттену дәрежесінің жоғарылауына алғышарт болады.

ДТТ нәтижесінде мұнай коксының дериватограммасы 2.12-ші сурет, 50-200 °C температура аралығында ылғал мен ұшпа компоненттердің булануы басталады. Бұл дериватограммада массаның төмендеуі түрінде аз байқалады және ол су буының және төмен молекулалы органикалық қосылыстардың жойылуымен байланысты.



Сурет 2.12 – Мұнай коксының дериватограммасы

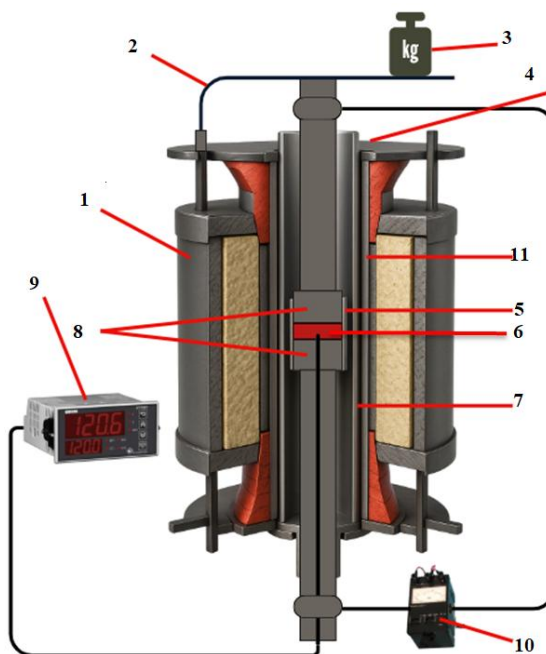
200-600 °С температура аралығында мұнай коксынан ұшпа көмірсутектер мен оның құрамында қалып қойған органикалық компоненттер бөлініп шығады. Бұл құбылыс дериватограммада массаның екінші төмендеуі ретінде көрінеді.

500-600 °С шамасында термолиз үрдісі жүреді, ол ұшпа компоненттердің ыдырауымен байланысты.

Температура 600-900 °С аралығында артқан сайын органикалық заттардың белсенді ыдырауы жүреді. Осы кезеңде мұнай коксы массасы азаяды, бұл негізінен органикалық қосылыстар мен қалдық көміртегінің термиялық ыдырауы немесе тотығу реакцияларына ұшырауынан болады. Бұл температуралық аймақ кокстың құрылымы неғұрлым тұрақталуының басталуымен түсіндіріледі.

Ал 900-1250 °С жоғары температура аралығында көміртегі құрылымының тұрақтану үрдісі жүреді. Дәл осы диапазонда мұнай коксындағы көміртегілі материалдар термиялық әсерге төзімдірек күйге өтеді [92 б. 322].

SiC синтездеу үрдісі кедергілі пеште Ачесон әдісімен жүретіндіктен, тағы бір маңызды физика-химиялық қасиеті шикіқұрамның меншікті электрлік кедергісін (МЭК) анықтау қажеттілігі туындауына байланысты, синтез барысына әсер ететін бастапқы материалдардың меншікті электрлік кедергісін анықтау жұмысы жүргізілді. МЭК анықтау әдісі В.И. Жучков негізін салған зерттеу негізін ала отырып, 0-1700 °С аралығында зерттелді. Зерттеу сұлбасы 2.13-ші суретте көрсетілген [99].



- 1 – Тамман пеші, 2 – жүк ұстағыш, 3 – жүк, 4 – пеш қақпағы, 5 – алунд түтігі,
6 – зерттелетін материал, 7 – графитті түтік, 8 – электрод, 9 – ВР 5/20;
10 – МЭК қондырғысы, 11 – отқа төзімді төсеніш

Сурет 2.13 – В И. Жучков әдісімен шикіқұрам материалдарының МЭК анықтауға арналған қондырғы

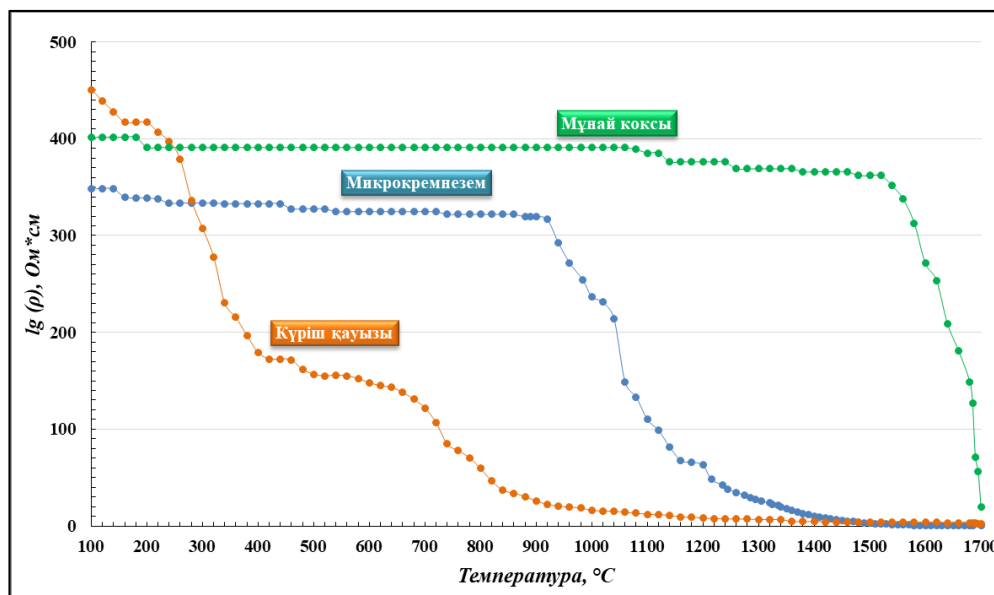
Зертеу қондырғысының негізгі нысаны болып Тамман пеші (1) саналады. Жүк ұстағыш (2) элементтің үстіне жүк (3) қойылады ол арқылы материалға 0,02-0,04 МПа қысым беріледі. (8) Екі электродтың ұшы алунд түтікшеге (5) енгізіледі, және жүк әсерінен жоғарғы электрод төменгі электродқа жақындап арадағы зерттелетін материал (6) қысылады. Пештің қызуы (7) графитті түтікшенің астыңғы және үстіңгі бөліктерінен орнатылған мыс пластиналар арқылы жүреді. Температуралық көрсеткіштен (9) ванадий-ренийлі ВП-5/20 термопарасымен бақыланып отырады, ал меншікті электрлік кедергі мәндері (10) МЭК қондырғысымен тіркеліп отырады [100]. Пештің корпусы сумен салқындатылады және (11) отқа төзімді төсенішпен толтырылған. МЭК зерттеу үшін микрокремнезем, күріш қауызы және мұнай коксы брикеттелді. Зерттелген брикеттердің МЭК зерттеу нәтижелері 2.14-ші суретте көрсетілген.

2.14-ші суретте микрокремнеземнің МЭК көк түсті қисық сызықпен көрсетілген. МЭК температураның 900 °C-қа дейін көтерілуі кезінде айтарлықтай өзгермей, шамамен 350-336 мкОм·см деңгейінде қалады.

Температура 960-984 °C аралығына жеткенде МЭК күрт төмендеуі байқалады - шамамен 240 мкОм·см-ге дейін. 984 °C-тан 1040 °C аралығында кедергінің мәні шамамен тұрақты болып, 150 мкОм·см деңгейінде сақталады.

1060 °C кезінде электрлік кедергі тағы да күрт төмендеп, 128 мкОм·см шамасына дейін азаяды. Ал 1080-1200 °C диапазонында МЭК көрсеткіші 90 мкОм·см-ден 50 мкОм·см-ге дейін төмендейді.

Температураның әрі қарай бірқалыпты көтерілуі кезінде, яғни 1200 °C-тан 1700 °C аралығында, меншікті электрлік кедергі біртіндеп азайып, 1700 °C температурада 12 мкОм·см мәнін көрсетеді.



Сурет 2.14 – Шикіқұрам материалдарының МЭК температураға тәуелділігі

Күріш қауызының МЭК қоңыр түсті қисықпен көрсетілген, температураның жоғарылауына байланысты 30 °C-тан 220 °C-қа дейін біртіндеп төмендеп, 464 мкОм·см-ден 406 мкОм·см-ге дейін азаяды.

220 °C-тан жоғары температурада МЭК мәні күрт төмендеп, 400 °C шамасында 406 мкОм·см-ден 179 мкОм·см-ге дейін төмендейді.

Келесі кезеңде, 400-780 °C аралығында температура артқан сайын кедергі көрсеткіші одан әрі азайып, 179 мкОм·см-ден 75 мкОм·см-ге дейін төмендейді. Температураның одан әрі жоғарылауымен МЭК баяу, сызықтық түрде төмендеп, 1700 °C кезінде 20 мкОм·см мәніне дейін төменде осы мәнде сақталатындығы анықталды.

2.14-ші суреттегі жасыл түсті қисықтың өзгеру динамикасына сай, мұнай коксының МЭК температураның жоғарылауымен төмендейді. 50-200 °C аралығында - МЭК күрт төмендейді. Бұл кезеңде материал құрамындағы ылғал мен ұшпа компоненттердің жойылуы жүреді, нәтижесінде құрылым тығыздалып, электр өткізгіштік арта түседі. 200-1400 °C аралығында - кедергі шамасы айтарлықтай тұрақты болып қалады (шамамен 550-570 мкОм·см деңгейінде). Бұл аралықта кокстың құрылымы салыстырмалы түрде тұрақты, яғни айтарлықтай физикалық немесе химиялық өзгерістер байқалмайды. 1400–1500 °C аралығында - МЭК қайтадан төмендей бастайды. Бұл жоғары температурада жүретін ішінара графиттену үрдісімен және көміртегі құрылымының реттелуімен түсіндіріледі. Мұндай құрылымдық өзгерістер материалдың электр өткізгіштігін арттырады. Температура артқан сайын мұнай коксының МЭК азаяды, яғни оның ток өткізгіштік қабілеті артады. Бұл құбылыс жоғары температурада кокстың құрылымдық тығыздалуы мен графиттену дәрежесінің өсуімен байланысты [101, 102].

2-ші бөлім бойынша қорытынды

Бұл бөлімде SiC синтездеуге қажетті бастапқы шикіқұрам материалдары - микрокремнезем, күріш қауызы және мұнай коксының физика-химиялық қасиеттеріне кешенді зерттеулер жүргізілді. Зерттеу нәтижесінде шикізаттардың химиялық құрамы, морфологиялық ерекшеліктері, гранулометриялық құрамы, ылғалдылығы, термиялық тұрақтылығы және МЭК анықталды.

Жүргізілген химиялық талдау нәтижелері бойынша микрокремнезем құрамындағы негізгі компонент SiO_2 екендігі анықталып, оның мөлшері 94,35 % құрады. Қоспа компоненттер ретінде Al_2O_3 - 0,35 %, CaO - 0,94 %, Fe_2O_3 - 0,19 %, MgO - 0,02 % мөлшерінде анықталды. СЭМ және ЭДС зерттеулері микрокремнеземнің негізінен нанометрлік және субмикрондық сферикалық бөлшектерден тұратынын растады. Лазерлі дифракциялық талдау нәтижесінде бөлшектердің көлемдік орташа диаметрі $D[4,3] = 22,39$ мкм, ал ең ықтимал бөлшек өлшемі 20,39 мкм екені анықталды. Кумулятивті таралу нәтижелері бойынша бөлшектердің 10 % - 3,5 мкм-ден кіші, 50 % - 16,4 мкм-ге дейін, ал 90 % - 49,3 мкм-ден аспайтыны анықталды. Микрокремнеземнің орташа ылғалдылығы 20,41 % құрады. Термиялық талдау нәтижелері микрокремнеземнің қыздыру барысында бірнеше сатылы өзгерістерге ұшырайтынын, алдымен ылғалдың жойылуы, кейін аморфты кремнеземнің кристалдануы және кварц, тридимит, кристобалит фазаларының түзілуі жүретінін көрсетті.

Күріш қауызының морфологиялық зерттеулері оның қабыршақ тәрізді және кеуекті құрылыммен сипатталатынын көрсетті. Ылғалдылықты анықтау нәтижелері бойынша күріш қауызының орташа ылғалдылығы 10,45 % құрады. 700-750 °C температурада жүргізілген пиролиз нәтижесінде кремнийкөміртегілі материал алынды. Пиролизденген күріш қауызының химиялық құрамында SiO_2 - 55,46 %, C - 39,54 %, Al_2O_3 - 1,25 %, Fe_2O_3 - 1,54 %, MgO - 1,04 %, CaO - 0,21 % екендігі анықталды. Техникалық талдау нәтижелері бойынша пиролизденген материалдың ылғалдылығы - 1,75 %, ұшқыш заттары – 4,33 %, күлділігі – 54,38 % құрайтыны анықталды. Термиялық талдау нәтижелері күріш қауызының органикалық бөлігінің біртіндеп термиялық ыдырауға ұшырап, жоғары температурада тұрақты көміртегілі құрылымдардың түзілуімен аяқталатынын көрсетті.

Мұнай коксының техникалық талдау нәтижелері бойынша оның құрамында C - 91,17 %, күлділігі - 0,12 %, ылғалдылығы - 0,70 %, ұшпа заттар - 8,1 %, S - 3,27 % екендігі анықталды. СЭМ зерттеулері мұнай коксының кеуекті және біркелкі емес морфологиялық құрылымға ие екенін көрсетті. Термиялық талдау нәтижелері температураның жоғарылауымен бірге ұшпа компоненттердің бөлінуі және көміртегі құрылымының тұрақтануы жүретінін көрсетті.

Зерттеу барысында бастапқы шикіқұрам материалдарының МЭК температураға тәуелділігі анықталды. Нәтижелер бойынша температура 30-1700 °C аралығында артқан сайын микрокремнеземнің меншікті электрлік кедергісі 350 мкОм·см-ден - 12 мкОм·см-ге дейін, күріш қауызының 464 мкОм·см-ден - 20 мкОм·см-ге дейін, ал мұнай коксының МЭК температура жоғарылаған сайын төмендейтіні анықталды. Нәтижелер температура артқан сайын барлық зерттелген материалдардың электрлік кедергісі төмендеп, электрөткізгіштік қасиеттері артатынын көрсетті. Бұл құбылыс материал құрылымының тығыздалуы және жоғары температурада құрылымдық өзгерістердің жүруімен түсіндіріледі.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде микрокремнезем, пиролизденген күріш қауызы және мұнай коксы SiC синтездеу үрдісіне қажетті физика-химиялық қасиеттерге ие екендігі анықталды және оларды SiC алу үшін бастапқы шикіқұрам материалдары ретінде қолданудың технологиялық мүмкіндігі негізделді.

3 SiC СИНТЕЗДЕУ ҮРДІСІН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЖӘНЕ МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ МЕН ОҢТАЙЛАНДЫРУ НЕГІЗДЕРІ

3.1 Термодинамикалық модельдеу тәжірибелік зерттеулерді бағыттаушы

Тәжірибелік жолмен зерттеу мүмкіндігін жеңілдетуге мүмкіндік беретін, көп энергетикалық және жоғары температуралық шығындарды қажет ететін жағдайларды теориялық тұрғыдан қарастыруға жағдай жасайтын әдіс – термодинамикалық модельдеу саналады.

Термодинамикалық модельдеу – металлургиялық, материалтану және химиялық үрдістерді ғылыми тұрғыда талдау мен болжамдар жасауға мүмкіндік жасайтын маңызды құрал. Мұндай зерттеу жұмысының мақсаты – үрдістің жүру мүмкіндіктерін және олардың тепе-теңдік күйлерін анықтау. Бұл әдіс бойынша жүйеде жүретін энергия, зат, масса алмасу жағдайларын, тепе-теңдік шарттарында үрдістің нәтижелерін алдын ала анықтауға болады.

Термодинамикалық модельдеумен химиялық және физика-химиялық реакциялардың өздігінен жүру-жүрмеуі бағаланады, қандай бағытта тепе-теңдік орнайтыны анықталады. Модельдеу нәтижесінде берілген температура мен қысым жағдайларында түзілетін өнімдердің құрамы мен мөлшері есептеледі. Есептеулер нәтижесінде үрдістің тиімділіктері зерттеледі, оңтайлы технологиялық параметрлер таңдалады.

Термодинамикалық модельдеу арқылы тәжірибе алдында қандай параметрлерді зерттеу қажет екендігін табуға, уақыт пен ресурстарды үнемдеуге жол ашады.

Қазіргі таңда термодинамикалық модельдеу ғылыми және өндірістік мәселелерді шешуге де қолданылады. Атап айтқанда, реакция өнімдері және қалдықтарын болжауға, шикіқұрам құрамын тиімді таңдауға, қалдықсыз өндіріс қалыптастыруға, қоршаған ортаға әсерлерді азайту шараларын ұйымдастыруда шешуші рөл атқарады және тәжірибеге дейін үрдісті «виртуалды сынауға» мүмкіндік беретін тиімді заманауи ғылыми тәсіл [104].

3.2 «HSC Chemistry 10» бағдарламасы

Жоғарыда аталған мүмкіндіктерге қол жеткізетін заманауи талаптарға сай, сұраныс пен ұсынысқа толық жауап бере алатын, әртүрлі химиялық реакциялар мен тепе-теңдікті есептеуге арналған кешенді бағдарламалардың бірі «HSC Chemistry 10» бағдарламасы саналады [105].

«HSC Chemistry 10» бағдарламасы – Metso Outotec компаниясының әзірленуімен жарық көрген, термодинамикалық есептеулер мен модельдеу жүргізуге арналған көп функциялы кешенді бағдарлама [106].

Бағдарламаның негізгі мүмкіншіліктеріне:

- Реакциялардың тепе-теңдігін есептеу (кез келген күрделі көпкомпонентті жүйелерде химиялық тепе-теңдік жағдайларын (газ, сұйық, қатты фазалар) анықтай алады) [107];

- Энергиялық талдау (энтальпиясын (ΔH), Гиббс энергиясын (ΔG), энтропиясын (ΔS) есептеп, үрдістің жүру мүмкіншіліктерін есептейді [108];

- Құрам мен фазалық тепе-теңдік диаграммалары (температура мен қысым өзгерістері кезінде жүйенің фазалық күй диаграммаларын құрастырады [109];
- Материалдық және энергетикалық тепе-теңдік (берілген жүйелер үшін реакция өнімдерінің массалық және энергия баланстарын есептейді) [110];
- Термодинамикалық деректер қоры (30 000 нан астам қосылыстардың стандартты термодинамикалық қасиеттері сақталған кең ауқымды мәліметтер базасы қамтылған) [111];
- Модельдеу құралдары (Equilibrium Composition – тепе-теңдік реакцияларды есептеу; Heat and Material Balance – энергетикалық баланс; Mineral Processing – байыту және металлургиялық үрдістер; Water Chemistry – су-химиялық жүйелерді модельдеу; Predominance Area Diagrams – тұрақтылық аймақтарын құру) [112].

3.3 Микрокремнезем және мұнай коксынан SiC синтездеу үрдісін термодинамикалық модельдеу

SiC карботермиялық синтездеу бойынша жинақталған эксперименттік деректер көлемінің жеткілікті болуына қарамастан, бұл үрдіс жоғары күрделілікпен және көпфакторлылығымен ерекшеленеді. SiC түзілуі оксидтердің тотықсыздануының параллель және тізбекті реакцияларымен, газдық және конденсацияланған фазалардың өзара әрекеттесуімен, сондай-ақ бастапқы шикізат құрамында болатын минералдық қоспа компоненттердің әсерімен қатар жүреді. Осыған байланысты эксперименттік зерттеулер үрдістің жекелеген сатыларының термодинамикалық алғышарттарын және қоспалардың соңғы өнімнің қалыптасуындағы рөлін әрдайым бірмәнді анықтауға мүмкіндік бере бермейді.

Сондықтан микрокремнеземді көміртегілі тотықсыздандырғышпен тотықсыздандырып, SiC синтездеу үрдісінің термодинамикалық талдауы изобарлы-изотермиялық Гиббс потенциалын минимизациялау принципіне негізделген «HSC Chemistry 10» бағдарламалық кешенін қолдану арқылы жүргізілді. Есептеулер көпкомпонентті жүйе үшін орындалып, SiO₂ тотықсыздану реакциялары, SiC түзілуі, сондай-ақ алюминий, кальций, магний және темір оксидтері қоспаларының әсері ескерілді.

Термодинамикалық модельдеуді қолдану үдерістің тепе-теңдік шектік шарттарын анықтауға, жекелеген фазалардың түзілу мүмкіндігін бағалауға және температура мен көміртегі мөлшерінің жүйедегі элементтердің қайта таралуына әсерін айқындауға мүмкіндік береді [113]. Алынған нәтижелер SiC синтездеу механизмдерін одан әрі талдауға және есептік деректерді эксперименттік зерттеу нәтижелерімен салыстыруға негіз болды.

Зерттелген микрокремнеземнің химиялық құрамы келесідей, масса. %: SiO₂ – 94,35; Al₂O₃ – 0,35; CaO – 0,94; Fe₂O₃ – 0,19; MgO – 0,02. Ал тотықсыздандырғыш ретінде қолданылған мұнай коксының құрамында 91,17 % қатты көміртегі және 3,27 % күкірт бар.

«HSC Chemistry 10» бағдарламалық кешенін қолдана отырып, 100 кг микрокремнеземге 50, 70, 90 кг мұнай коксын беру арқылы 1000-3000 °C

температуралық интервал аралығында термодинамикалық модельдеу жүргізілді.

SiC алу үшін есептелген шикіқұрам қоспасына жасалған термодинамикалық модельдеу нәтижесінде келесідей қосылыстар ассоциаттар түрінде қарастырылады: SiO_2 , SiC , C , Si және негізгі газдық фазалар $\text{CO}_{(g)}$, $\text{Si}_{(g)}$, $\text{SiO}_{(g)}$, $\text{SiS}_{(g)}$, $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{Al}_{(g)}$, $\text{SiS}_{(g)}$, қосымша FeSi , Al_2O_3 , Al , Fe , Fe_2O_3 , S .

Жүргізілген термодинамикалық модельдеу карботермиялық тотықсыздану үрдісінің күрделі көпсатылы сипатын айқын көрсетеді. Температура мен тотықсыздандырғыш мөлшерінің өзгеруі жүйедегі химиялық тепе-теңдіктің ығысуына, аралық және соңғы фазалардың түзілуіне елеулі әсер етеді. Әсіресе көміртегі мөлшерінің артуы кремний оксидінің тотықсыздану дәрежесін арттырып қана қоймай, SiC түзілу аймағын кеңейтіп, оның термодинамикалық тұрақтылығына ықпал етеді.

Сонымен қатар, жоғары температуралық аймақтарда газ фазасының қарқынды түзілуі байқалып, бұл кремнийдің бір бөлігінің ұшқыш қосылыстар түрінде жүйеден шығуына әкелуі мүмкін. Аталған құбылыс синтез үрдісінде материалдық шығындардың пайда болуына себеп болатын негізгі факторлардың бірі болып табылады. Осыған байланысты термодинамикалық модельдеу нәтижелері технологиялық режимдерді дұрыс таңдаудың маңыздылығын көрсетеді.

Алынған деректер SiC синтездеу барысында температуралық режим мен шикіқұрам құрамын оңтайландыру қажеттігін дәлелдейді. Тотықсыздандырғыштың артық немесе жеткіліксіз мөлшері фазалық тепе-теңдіктің қолайсыз ығысуына әкелуі мүмкін, бұл өз кезегінде алынатын өнімнің шығымына және сапасына әсер етеді. Сондықтан жүргізілген термодинамикалық талдау тәжірибелік зерттеулерді жоспарлау және өндірістік үрдістерді негіздеу үшін маңызды ғылыми алғышарт болып табылады.

Микрокремнезем құрамындағы CaO оксиді көміртегінің қатысуымен термодинамикалық тұрақтылығы $1000\text{--}3000\text{ }^\circ\text{C}$ температуралық аралықта реакция үшін стандартты термодинамикалық функцияларды есептеу негізінде көміртегіге қатысты жоғары термодинамикалық төзімділікке ие екендігі анықталды. Кальций оксидінің Гиббс энергиясының температураға байланысты өзгерісі 3.1-ші кестеде көрсетілген.

Ұсынылған мәліметтерден көрініп тұрғандай, $2400\text{--}2500\text{ }^\circ\text{C}$ температураға дейін реакцияның стандартты Гиббс энергиясы оң болып қалады ($\Delta G^\circ > 0$). Сонымен, $2000\text{ }^\circ\text{C}$ температурада ΔG° мәні $+78,8\text{ кДж}$, ал $2300\text{ }^\circ\text{C}$ - $+20,5\text{ кДж}$ құрайды, бұл CaO көміртегінің тотықсыздану реакциясының термодинамикалық мүмкін еместігін көрсетеді. Сол температура диапазонында тепе-теңдік константасы $K < 1$ ($\log K < 0$) мәндерін қабылдайды, бұл тепе-теңдіктің бастапқы заттарға қарай жылжуын көрсетеді.

Тек шамамен $2500\text{ }^\circ\text{C}$ температурада Гиббс энергия белгісінің өзгеруі байқалады ($\Delta G^\circ = -18,1\text{ кДж}$), ал тепе-теңдік константасы бірліктен асады ($k > 1$), бұл реакцияның термодинамикалық мүмкін аймаққа өтуіне сәйкес келеді. Температураның одан әрі жоғарылауымен тепе-теңдік кальций металы мен $\text{CO}_{(g)}$ түзілуіне қарай жылжиды.

Кесте 3.1 – CaO Гиббс энергиясының температураға байланысты өзгерісі

T, °C	ΔH , кДЖ	ΔS , кДЖ	ΔG , кДЖ	K	Log(K)
1000	530,594	199,762	276,267	4,617E-012	-11,336
1100	530,012	199,322	256,313	1,774E-010	-9,751
1200	529,383	198,880	236,403	4,140E-009	-8,383
1300	528,708	198,437	216,537	6,450E-008	-7,190
1400	527,978	197,987	196,716	7,213E-007	-6,142
1500	527,188	197,529	176,940	6,126E-006	-5,213
1600	526,333	197,060	157,210	4,127E-005	-4,384
1700	525,411	196,581	137,528	2,285E-004	-3,641
1800	524,422	196,092	117,895	1,070E-003	-2,971
1900	523,365	195,594	98,310	4,333E-003	-2,363
2000	522,242	195,089	78,776	1,548E-002	-1,810
2100	521,056	194,578	59,293	4,952E-002	-1,305
2200	519,811	194,065	39,861	1,439E-001	-0,842
2300	518,510	193,549	20,480	3,839E-001	-0,416
2400	517,158	193,033	1,151	9,495E-001	-0,022
2500	515,757	192,519	-18,127	2,195E+000	0,341
2600	514,314	192,008	-37,353	4,777E+000	0,679
2700	512,834	191,501	-56,529	9,845E+000	0,993
2800	511,329	191,004	-75,654	1,932E+001	1,286
2900	429,782	165,288	-94,700	3,623E+001	1,559
3000	425,928	164,092	-111,168	5,946E+001	1,774

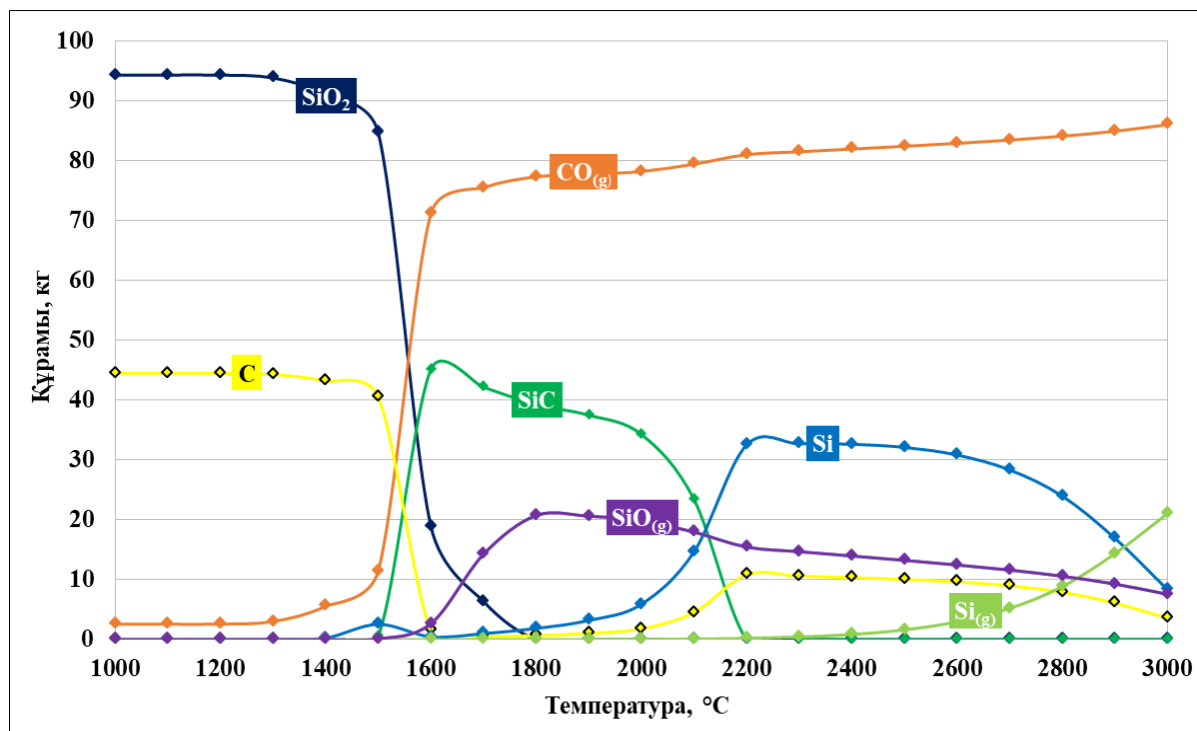
Осылайша, шамамен 2500 °C температураға дейін кальций оксиді көміртегімен іс жүзінде әрекеттеспейді және оның SiC (1600-2000 °C) карботермиялық синтезіне тән жағдайларда тотықсыздануы термодинамикалық тұрғыдан мүмкін емес деп қорытынды жасауға болады. Бұл зерттелетін жүйедегі кальций негізінен оксид фазалары түрінде сақталатынын және SiC түзілу үрдісіне тікелей тотықсыздануына әсер етпейтінін растайды.

Келесі есептеулер 100 кг микрокремнеземге 50 кг мұнай коксы берілген жағдайда, температураның 1000-3000 °C аралығында өзгеруіне байланысты жүйедегі негізгі конденсацияланған және газ фазаларының таралуын сипаттайды. Алынған нәтижелер бойынша SiO₂-C жүйесінің тепе-теңдік құрамының температураға тәуелділігі 3.1-ші суретте бейнеленген.

1000-1400 °C температура аралығында жүйеде SiO₂ оксидтік фазасы басым болып қалады, ал көміртегі мөлшері іс жүзінде өзгермейді. Бұл аймақта карботермиялық тотықсыздану реакциялары термодинамикалық тұрғыдан әлсіз жүреді, сондықтан кремнийдің карбидтік немесе газдық фазаларының түзілуі байқалмайды.

Температура 1450-1600 °C шамасына жеткенде SiO₂ мөлшерінің күрт төмендеуі байқалады, бұл көміртегінің белсенді қатысуымен кремний оксидінің тотықсыздану реакцияларының басталғанын көрсетеді. Осы кезеңде CO_(g) газының қарқынды түзілуі байқалып, газ фазасының үлесі айтарлықтай артады.

Сонымен қатар SiC түзілуі басталып, оның мөлшері шамамен 1550-1650 °C аралығында максимум мәнге шамамен (42-45 кг) жетеді.



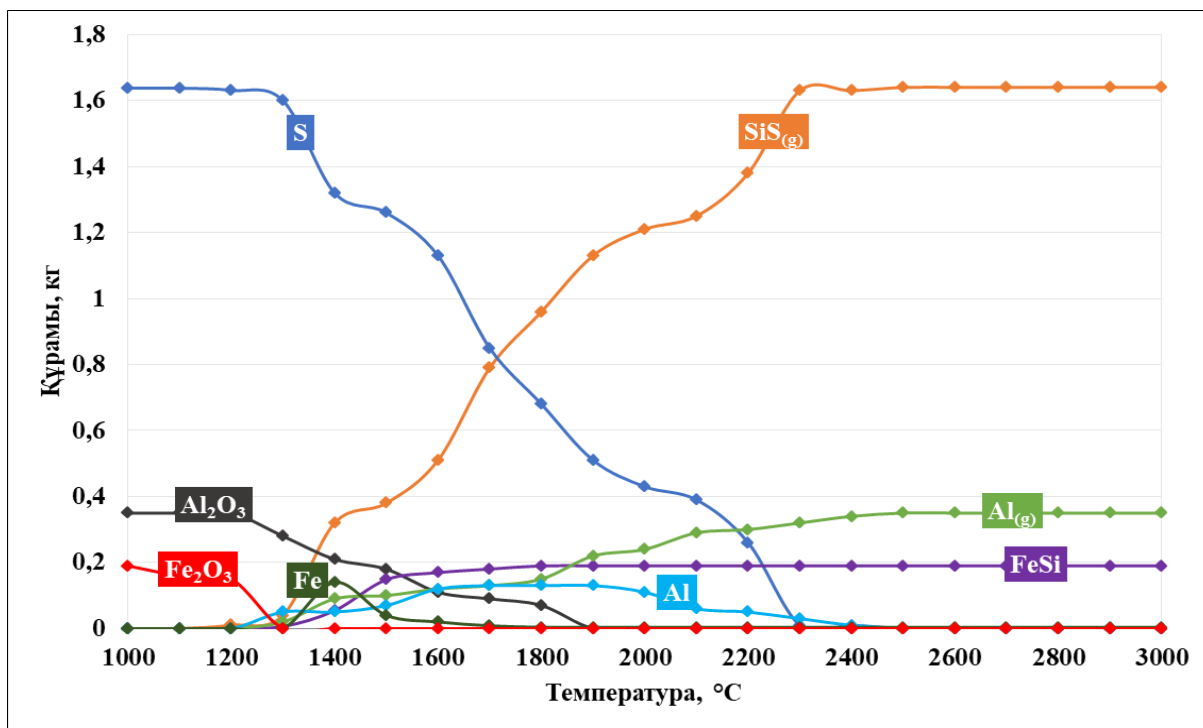
Сурет 3.1 – 50 кг тотықсыздандырғыш кезіндегі SiO₂-C жүйесінің тепе-теңдік құрамының температураға тәуелділігі

1600-1900 °C температура аралығында SiC мөлшері біртіндеп азая бастайды, ал жүйеде SiO(g) газ фазасының пайда болуы және оның артуы байқалады. Бұл SiO₂-нің әрі қарай тотықсыздануы және жоғары температурада газ фазасына ауысуымен түсіндіріледі. Көміртегі мөлшерінің артуы кремнийдің терең тотықсыздануына жағдай жасап, жүйеде конденсацияланған кремний (Si) фазасының түзілуіне алып келеді.

2000-2300 °C температура аралығында конденсацияланған кремний мөлшері максимумға жетіп, SiC фазасы дерлік жойылады. Бұл кезеңде кремнийдің бір бөлігі қатты күйде тұрақтанып, бір бөлігі газ фазасына ауыса бастайды. Температураның одан әрі өсуімен Si(g) фазасының мөлшері айқын артып, 2600-3000 °C аралығында кремнийдің едәуір бөлігі газ фазасында болады.

Осылайша, 50 кг мұнай коксы қолданылған жағдайда термодинамикалық модельдеу нәтижелері кремний оксидінің терең тотықсызданатынын, SiC түзілу аймағының айқын қалыптасатынын және жоғары температураларда кремнийдің газ фазасына ауысуының күшейетінін көрсетеді. Бұл жағдай көміртегі мөлшерінің артуы тотықсыздану үрдісін күшейтетінін, алайда шамадан тыс жоғары температураларда материалдық шығындардың артуы мүмкін екенін дәлелдейді.

Келесі кезекте кірінді элементтердің термодинамикалық есептеу нәтижелері төменде 3.2-ші суретте көрсетілген.



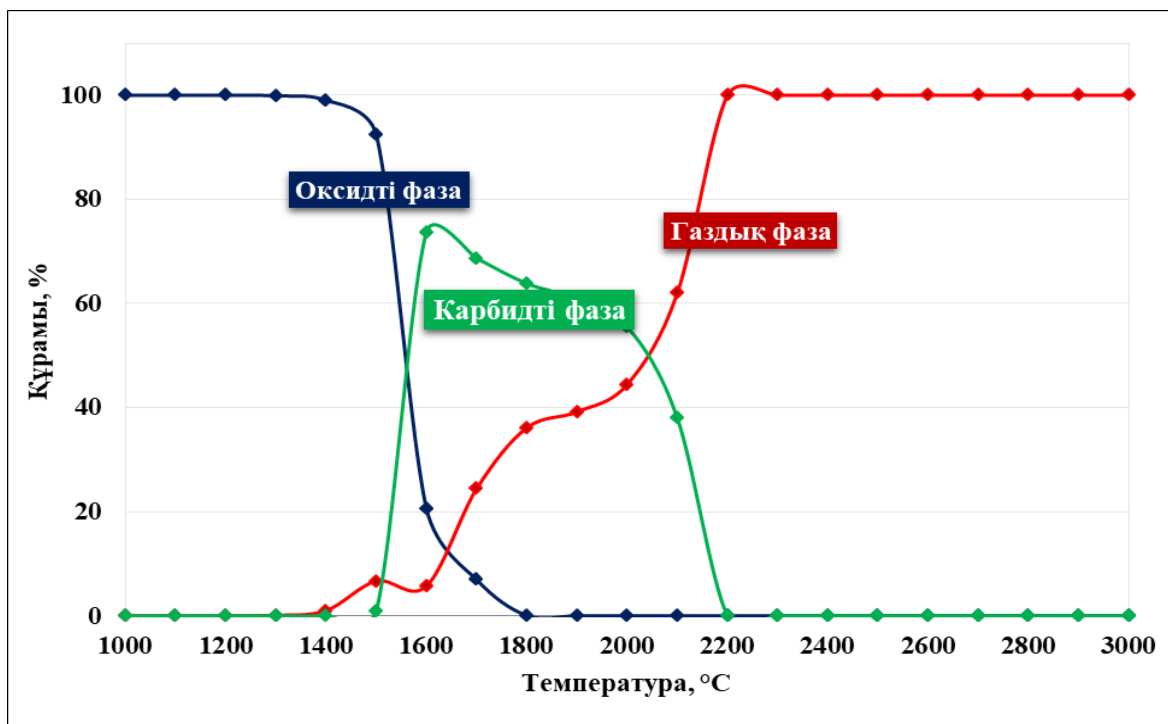
Сурет 3.2 – SiC синтездеу үрдісінде қоспа элементтердің (S, Al, Fe) 50 кг тотықсыздандырғыш мөлшеріндегі фазалық түрленуі

1000-1200 °C температура диапазонында күкірт негізінен конденсацияланған S фазасында сақталып, оның мөлшері айтарлықтай өзгеріске ұшырамайды. Температураның 1300 °C-тан жоғары көтерілуімен күкірттің тұрақтылығы төмендеп, ол кремниймен өзара әрекеттесіп, SiS_(g) газ фазасын түзе бастайды. 1600-2000 °C аралығында SiS_(g) мөлшері күрт өсіп, күкірттің негізгі бөлігі газ фазасына өтеді. 2200 °C-тан жоғары температураларда күкірт толығымен газ фазасында болады.

Темір қоспасы бастапқыда Fe₂O₃ түрінде болады және 1200-1400 °C температура аралығында толық дерлік тотықсызданып, металл темір (Fe) фазасына ауысады. Температураның одан әрі артуымен темір кремниймен әрекеттесіп, FeSi интерметалдық қосылысын түзеді. 1600 °C-тан бастап FeSi фазасы термодинамикалық тұрғыдан тұрақтанып, жоғары температура аймағында іс жүзінде өзгеріссіз сақталады.

Алюминий жүйеде бастапқыда Al₂O₃ түрінде кездеседі. 1300-1600 °C аралығында алюминий оксидінің біртіндеп тотықсыздануы жүріп, металл алюминий (Al) фазасы түзіледі. 1800 °C-тан жоғары температураларда алюминийдің ұшқыштығы артып, Al_(g) газ фазасының мөлшері айқын өседі. 2200-2500 °C аралығында алюминий негізінен газ фазасында болады, ал конденсацияланған алюминий фазасы дерлік жойылады.

50 кг мұнай коксы қолданылған жағдайда термодинамикалық модельдеу кірінді элементтердің әртүрлі мінез-құлық танытатынын көрсетеді: күкірт жоғары температураларда газ фазасына ерте ауысады, темір тұрақты FeSi фазасында бекітіледі, ал алюминий жоғары температурада қарқынды түрде буланып, газ фазасында шоғырланады.



Сурет 3.3 – Si 50 кг тотықсыздандырғыш мөлшеріндегі температураға тәуелді әртүрлі фазаларға ауысу динамикасы

Термодинамикалық модельдеу нәтижесінде 50 кг тотықсыздандырғыш қолдану кезінде кремнийдің оксидтік фазадан карбидке және газдық фазаға қаншалықты мөлшерде ауысатындығы анықталды. Тотықсыздандырғыш мөлшері 50 кг құраған кезде кремнийдің бөліп алу дәрежесі есептелді. Алынған нәтижелер 3.3-ші суретте бейнеленген.

Берілген графикте термодинамикалық модельдеу нәтижелері негізінде кремнийдің температураның өзгеруіне байланысты әртүрлі фазалық күйлерге ауысу динамикасы көрсетілген. Төмен температуралық аймақта кремний негізінен оксидтік күйде болады, ал температураның артуымен карбидтік және газдық фазалар бірізді түрде қалыптасады.

1600 °C температурада SiC түзілуі үшін ең қолайлы термодинамикалық аймақ болып табылады және кремнийдің бөліп алу дәрежесі 73,68 % жетеді.

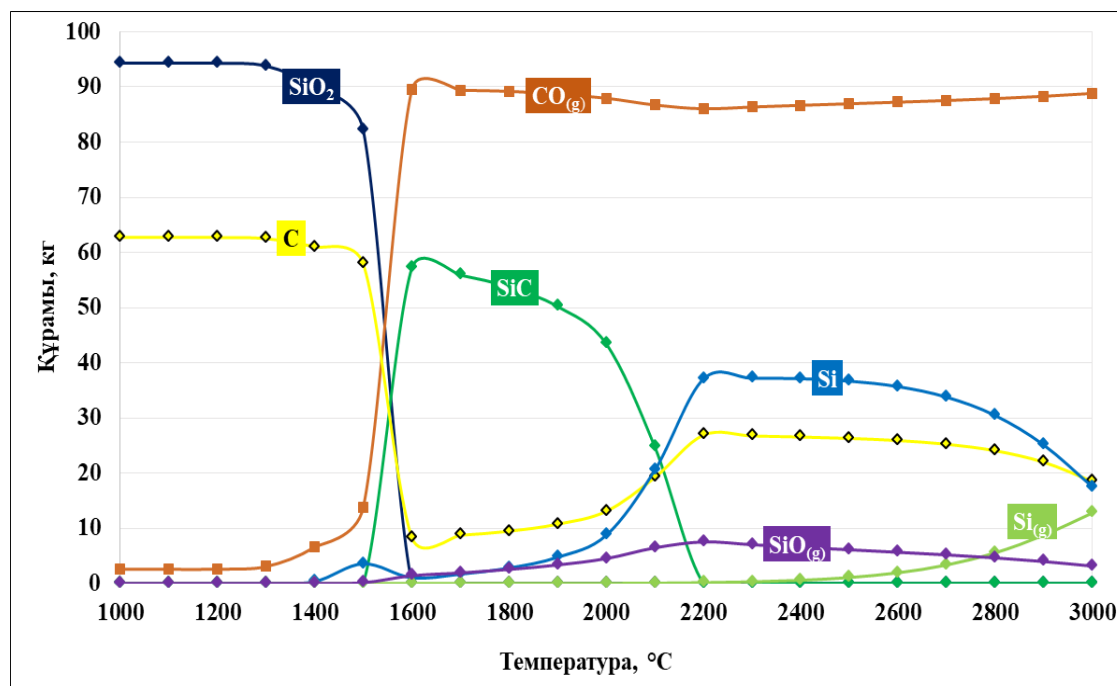
100 кг микрокремнеземге 70 кг мұнай коксын беріп, SiC синтездеу үрдісінің термодинамикалық модельдеу бойынша есептеулер жүргізілді. Алынған негізгі фазалардың температураға тәуелділігін сипаттайтын есептеулер 3.4 суретте көрсетілген.

3.4-ші суретте 70 кг көміртегілі тотықсыздандырғыш енгізілген жағдайда SiO₂–C жүйесіндегі негізгі қатты және газдық фазалардың 1000-3000 °C температура аралығындағы өзгерісі көрсетілген.

1000-1400 °C температура диапазонында жүйе негізінен оксидті күйде сақталады. SiO₂ мөлшері жоғары болып, көміртегі реакцияға белсенді қатыспайды. Газдық фазалар (CO, SiO) бұл аймақта болмайды.

Температура 1450-1600 °C аралығында карботермиялық тотықсыздану күрт қарқын алады. SiO₂ мөлшері тез төмендеп, көміртегімен әрекеттесу

нәтижесінде $\text{CO}_{(g)}$ мөлшері күрт өсіп, шамамен 90 кг деңгейіне жетеді. Осы температуралық интервалда SiC белсенді түзіліп, оның мөлшері 55–60 кг шамасында максимумға жетеді.



Сурет 3.4 – 70 кг тотықсыздандырғыш кезіндегі SiO_2 -C жүйесінің тепе-теңдік құрамының температураға тәуелділігі

1600-2000 °C температура аралығында SiC жүйеде негізгі тұрақты қатты фаза ретінде сақталады, бірақ температура артқан сайын оның мөлшері біртіндеп төмендей бастайды. Газдық CO мөлшері жоғары және салыстырмалы түрде тұрақты күйде қалады. Осы кезеңде газдық $\text{SiO}_{(g)}$ баяу өсіп, кремнийдің газдық қосылыстарға ауысуы басталады.

Температура 2000-2200 °C-тан жоғары көтерілгенде SiC мөлшері күрт азайып, SiC ыдырауы байқалады. Бұл үрдіс кремнийдің металдық (Si) және газдық ($\text{SiO}_{(g)}$, $\text{Si}_{(g)}$) фазаларға қайта таралуымен қатар жүреді. Металдық кремнийдің мөлшері осы аймақта айқын өседі.

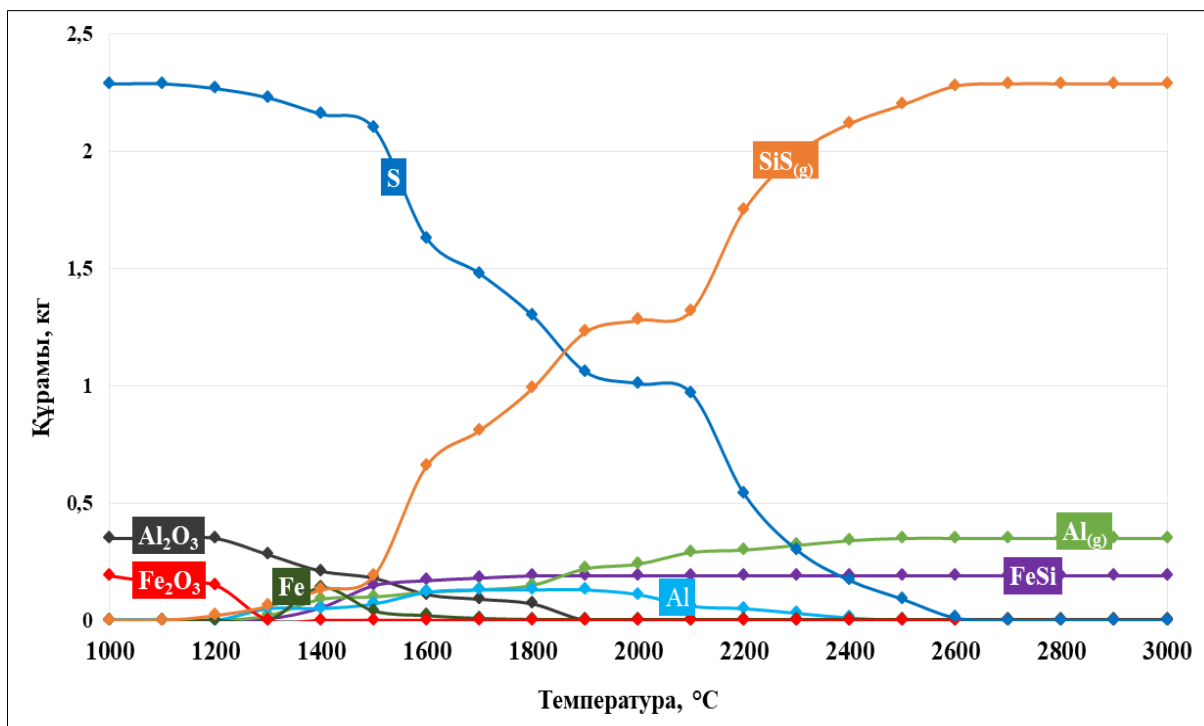
2200-3000 °C диапазонында карбидті фаза толық дерлік жойылады. Жүйеде газдық фазалар (CO , $\text{SiO}_{(g)}$, $\text{Si}_{(g)}$) басым болып, кремнийдің едәуір бөлігі ұшқыш қосылыстар түрінде таралады.

Келесі кезекте кірінді элементтердің термодинамикалық есептеу нәтижелері жүргізілді. Алынған нәтижелерді қолданып тұрғызылған график 3.5-ші суретте көрсетілген.

1000-1400 °C температура диапазонында күкірт жүйеде негізінен байланысқан күйде сақталады және оның мөлшері шамамен 2,2-2,3 кг деңгейінде болады. Температура 1500 °C-тан жоғары артқанда күкірттің тұрақтылығы төмендеп, ол кремниймен әрекеттесіп газдық $\text{SiS}_{(g)}$ түзе бастайды. 1800-2200 °C аралығында $\text{SiS}_{(g)}$ мөлшері қарқынды өседі, ал 2400 °C-тан жоғары температурада күкірт толық дерлік газдық фазаға өтеді, бұл оның

жүйеден ұшқыш қосылыс ретінде шығарылатынын көрсетеді.

Төмен температураларда алюминий Al_2O_3 түрінде болады. 1300-1500 °C аралығында оксидтің тотықсыздануы басталып, металдық Al түзіледі. Температураны 1800-2000 °C-тан жоғары арттырғанда алюминийдің ұшқыштығы күшейіп, ол біртіндеп $\text{Al}_{(g)}$ газдық фазасына ауысады. 2200 °C-тан жоғары температурада алюминийдің басым бөлігі газдық күйде болады.



Сурет 3.5 – SiC синтездеу үрдісінде қоспа элементтердің (S, Al, Fe) 70 кг тотықсыздандырғыш мөлшеріндегі фазалық түрленуі

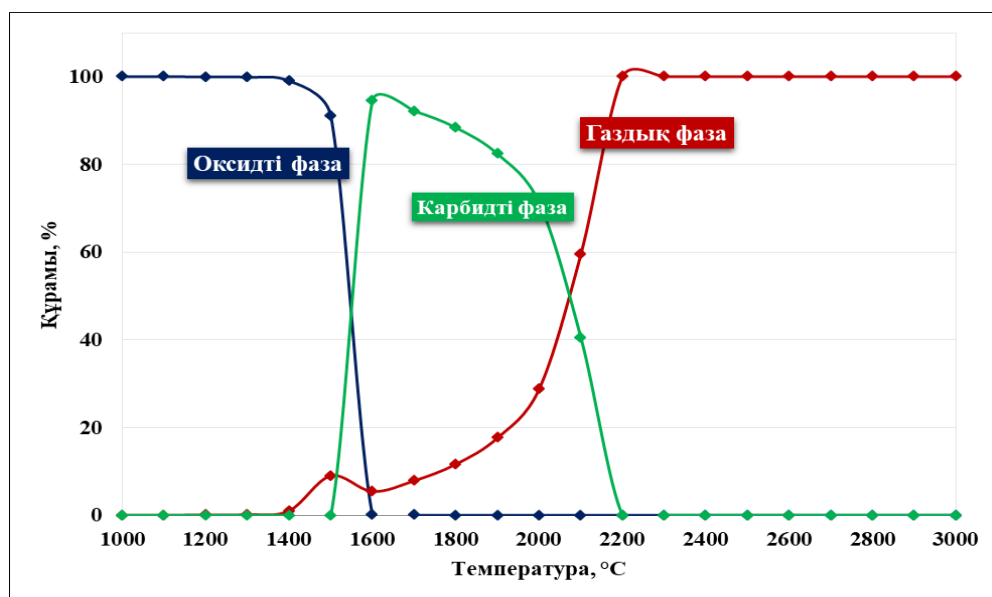
1000-1200 °C аралығында темір Fe_2O_3 түрінде болады. Температура 1200-1400 °C көтерілгенде оксид көміртегімен тотықсызданып, металдық Fe түзіледі. Одан әрі 1400-1800 °C диапазонында темір кремниймен әрекеттесіп, FeSi интерметалдық фазасын түзеді. Жоғары температураларда FeSi фазасы тұрақты болып сақталып, темірдің газдық күйге өтуі байқалмайды.

Әрі қарай 70 кг тотықсыздандырғыш мөлшерін қолданған кезде SiO_2 -C жүйесінде кремнийдің фазааралық түрленуі мен бөліп алу дәрежесі анықталды. Алынған нәтижелер 3.6-шы суретте көрсетілген.

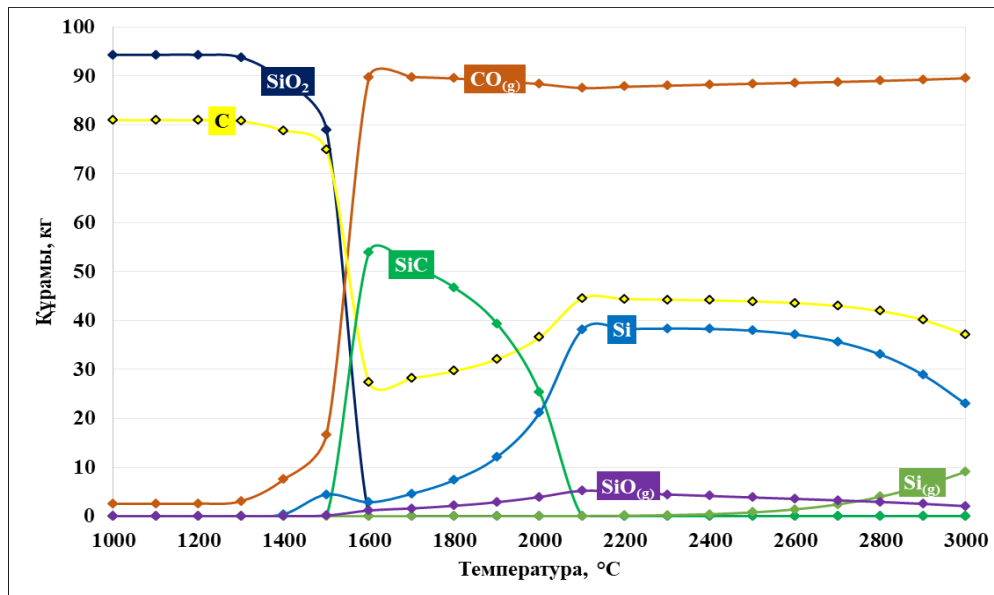
1000-1400 °C температура диапазонында кремний негізінен оксидті фаза (SiO_2) түрінде болады және оның үлесі 95–100 % деңгейінде сақталады. Бұл аймақта карботермиялық тотықсыздану жүрмейді, кремнийдің фазалық күйі тұрақты.

Температура 1500-1600 °C аралығында оксидті фазаның үлесі күрт төмендеп, кремнийдің карбидті фазаға (SiC) өтуі басталады. Осы температурада карбидті фаза тез қалыптасып, оның үлесі максимумға жетеді. Бұл аймақ SiC синтезі үшін ең қолайлы болып табылады. Кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесі бұл кезде ең үлкен 94,52 % мәніне ие болады.

Келесі термодинамикалық есептеулер тотықсыздандырғыш мөлшерін 90 кг арттыру бойынша жүргізілді. 90 кг тотықсыздандырғыш енгізілгенде $\text{SiO}_2\text{-C}$ жүйесіндегі негізгі қатты және газдық фазалардың 1000-3000 °C температура аралығындағы өзгерісі 3.7-ші суретте көрсетілген.



Сурет 3.6 – Si 70 кг тотықсыздандырғыш мөлшеріндегі температураға тәуелді әртүрлі фазаларға ауысу динамикасы



Сурет 3.7 – 90 кг тотықсыздандырғыш кезіндегі $\text{SiO}_2\text{-C}$ жүйесінің тепе-теңдік құрамының температураға тәуелділігі

90 кг көміртегілі тотықсыздандырғышы пайдаланылған жағдайда $\text{SiO}_2\text{-C}$ жүйесіндегі негізгі қатты және газдық фазалардың 1000-3000 °C температура аралығындағы тепе-теңдік өзгерісі көрсетілген.

1000-1400 °C температура аймағында жүйе негізінен оксидті күйде

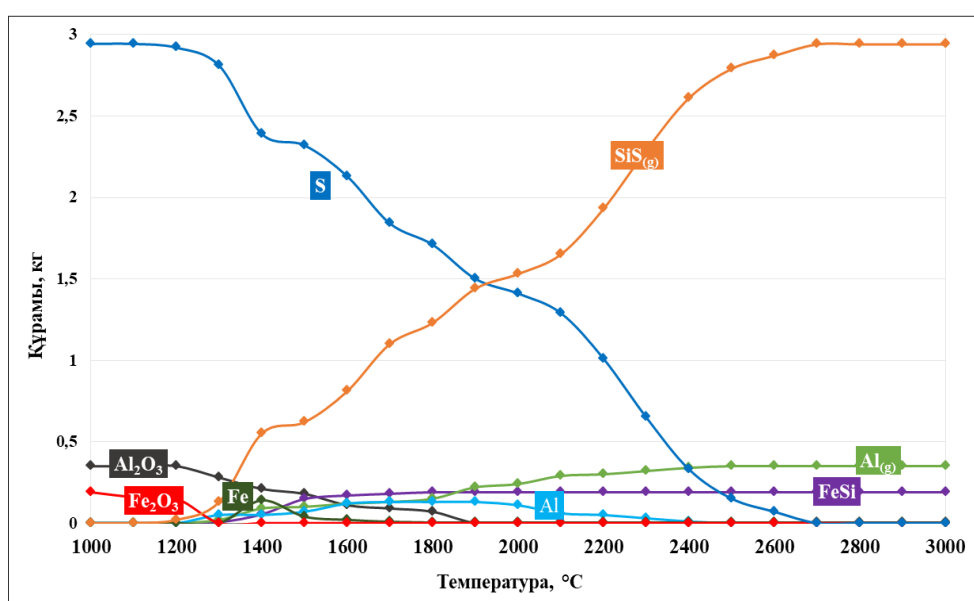
сақталады: SiO_2 мөлшері жоғары, ал көміртегі айтарлықтай реакцияға түспейді. Газдық фазалардың түзілуі бұл аймақта байқалмайды.

Температура 1450-1600 °C аралығында карботермиялық тотықсыздану қарқынды түрде басталады. SiO_2 мөлшері күрт төмендеп, $\text{CO}_{(g)}$ мөлшері тез өсіп, шамамен 90 кг деңгейіне жетеді. Осы кезде SiC белсенді түзіліп, оның мөлшері 54 кг шамасында максимумға жетеді. Бұл температуралық интервал SiC синтезі үшін ең қолайлы аймақ болып табылады.

1600-1900 °C диапазонында SiC негізгі қатты фаза ретінде сақталады, алайда температура артқан сайын оның мөлшері біртіндеп азаяды. Осы аралықта көміртегінің бір бөлігі реакцияға қатыспай қалдық ретінде сақталады, ал газдық CO жоғары деңгейде қалады.

Температура 1900-2200 °C аралығында SiC фазасы термодинамикалық тұрғыдан тұрақсызданып, оның ыдырауы байқалады. Бұл кремнийдің металдық Si және газдық $\text{SiO}_{(g)}$ фазаларға ауысуымен қатар жүреді. Металдық кремнийдің мөлшері осы температуралық аймақта айқын өседі. 2200-3000 °C температура диапазонында карбидті фаза толық дерлік жойылады. Жүйеде газдық фазалар ($\text{CO}_{(g)}$, $\text{SiO}_{(g)}$, $\text{Si}_{(g)}$) басым болып, кремнийдің едәуір бөлігі ұшқыш қосылыстар түрінде таралады. Көміртегінің бір бөлігі артық тотықсыздандырғыш ретінде қатты күйде сақталады.

Кірінді элементтердің өзгеру динамикасы тотықсыздандырғыш мөлшері 90 кг арту кезінде есептелді. Алынған мәліметтер 3.8-ші суретте бейнеленген.



Сурет 3.8 – SiC синтездеу үрдісінде қоспа элементтердің (S, Al, Fe) 90 кг тотықсыздандырғыш мөлшеріндегі фазалық түрленуі

1000-3000 °C температура аралығында S, Al және Fe қоспа элементтерінің жүйедегі тепе-теңдік құрамының өзгерісі көрсетілген.

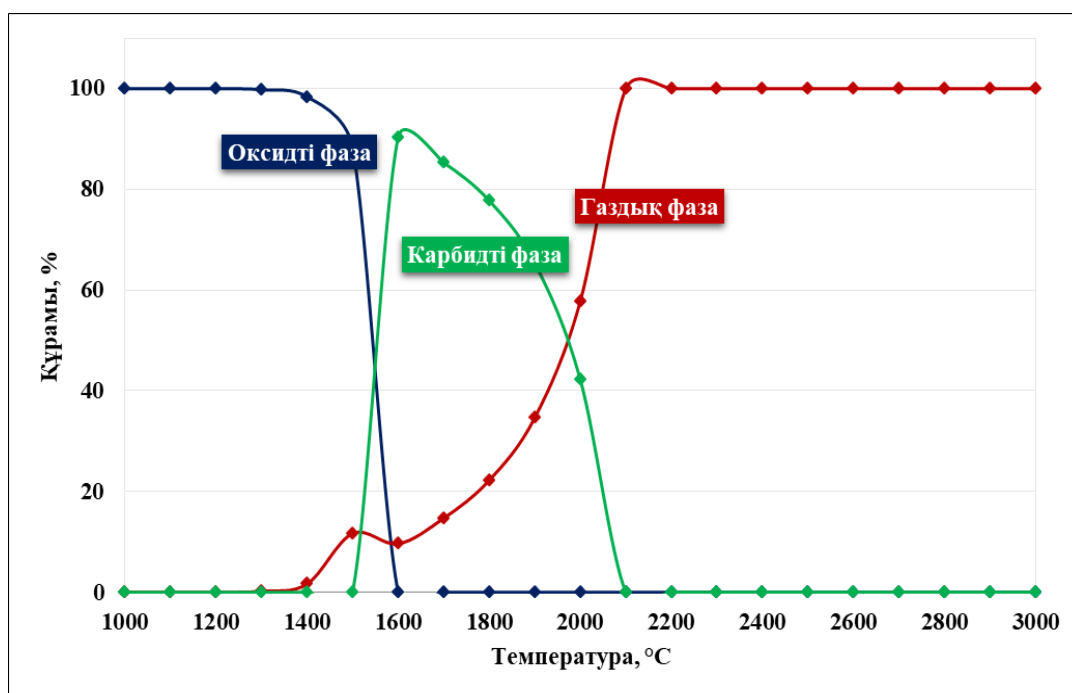
S төмен температура аймағында 1000-1300 °C жүйеде салыстырмалы түрде тұрақты күйде сақталады және оның мөлшері шамамен 2,8–3,0 кг деңгейінде болады. Температура 1400-1600 °C аралығында күкірттің

тұрақтылығы төмендеп, оның мөлшері біртіндеп азая бастайды. Бұл кезеңде күкірт кремниймен әрекеттесіп, газдық $\text{SiS}_{(g)}$ түзе бастайды. 1800-2200 °C диапазонында $\text{SiS}_{(g)}$ түзілуі қарқынды өсіп, ал 2400 °C-тан жоғары температураларда күкірттің негізгі бөлігі толықтай газдық фазаға ауысады.

Al төмен температураларда негізінен Al_2O_3 түрінде болады. 1300-1500 °C аралығында алюминий оксидінің тотықсыздануы басталып, металдық Al түзіледі. Температура 1800-2000 °C-тан жоғары артқанда алюминийдің ұшқыштығы күшейіп, ол біртіндеп $\text{Al}_{(g)}$ газдық фазасына өтеді. 2200 °C-тан жоғары температураларда алюминийдің басым бөлігі газдық күйде болады.

Fe төмен температурада Fe_2O_3 күйінде кездеседі. Температура 1200-1400 °C аралығында оксидтің көміртегімен тотықсыздануы нәтижесінде металдық Fe түзіледі. Одан әрі 1400-1800 °C диапазонында темір кремниймен әрекеттесіп, FeSi интерметалдық фазасын түзеді. Жоғары температураларда FeSi фазасы тұрақты болып сақталып, темірдің газдық фазаға өтуі байқалмайды.

90 кг тотықсыздандырғыш мұнай коксын $\text{SiO}_2\text{-C}$ жүйесінде енгізілгенде кремнийдің бөліп алу дәрежесі мен оксидтік фазадан, карбидті және газдық фазаға ауысу динамикасы зерттелді. Алынған зерттеу нәтижелері 3.9-шы суретте көрсетілген. 1600 °C температурада кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесі 90,31 % төмендейтіні анықталды. Әрі қарай тотықсыздандырғыш мөлшерін арттырып есептеу жүргізудің қажеттілігі жоқ екендігі анықталды.



Сурет 3.9 – Si 90 кг тотықсыздандырғыш мөлшеріндегі температураға тәуелді әртүрлі фазаларға ауысу динамикасы

3.4 Күріш қауызы және мұнай коксынан SiC синтездеу үрдісін термодинамикалық модельдеу

Зерттелген пиролизденген күріш қауызының химиялық құрамы келесідей,

масса. %: SiO₂ - 55,46%, C - 39,54%, Al₂O₃ - 1,54%, Fe₂O₃ - 1,90%, MgO - 1,28%, CaO - 0,26%, K - 0,12%. Ал тотықсыздандырғыш ретінде қосымша қолданылған мұнай коксының құрамында 91,17 % затты көміртегі және 3,27 % күкірт бар.

«HSC Chemistry 10» бағдарламалық кешенін қолдана отырып, 100 кг пиролизденген күріш қауызынан SiC синтездеу үшін 14, 16, 18 кг мұнай коксын беру арқылы 1000-3000 °C температуралық интервал аралығында термодинамикалық модельдеу жүргізілді. Белгіленген тотықсыздандырғыш мөлшерлері синтез барысындағы көміртегінің жетіспеушілік, стехиометрия және көміртегінің артық жағдайларына сәйкес келеді.

CaO Гиббс энергиясының температураға байланысты өзгерісі 3.1-ші кестеде көрсетілген.

MgO Гиббс энергиясының температураға байланысты өзгерісі 3.2-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 3.2 – MgO Гиббс энергиясының температураға байланысты өзгерісі

T, °C	ΔH, кДж	ΔS, кДж	ΔG, кДж	K	Log(K)
1000	495,328	202,318	237,747	1,758E-010	-9,755
1100	494,635	201,794	217,541	5,297E-009	-8,276
1200	493,892	201,272	197,388	1,001E-007	-7,000
1300	493,102	200,753	177,287	1,297E-006	-5,887
1400	492,267	200,239	157,237	1,232E-005	-4,909
1500	491,386	199,728	137,239	9,053E-005	-4,043
1600	490,454	199,216	117,292	5,357E-004	-3,271
1700	489,467	198,703	97,396	2,639E-003	-2,579
1800	488,422	198,187	77,551	1,111E-002	-1,954
1900	487,314	197,665	57,759	4,089E-002	-1,388
2000	486,137	197,135	38,019	1,338E-001	-0,874
2100	484,885	196,597	18,332	3,949E-001	-0,404
2200	483,552	196,047	-1,300	1,065E+000	0,027
2300	482,131	195,483	-20,877	2,654E+000	0,424
2400	480,612	194,904	-40,397	6,158E+000	0,789
2500	478,988	194,308	-59,857	1,341E+001	1,128
2600	477,249	193,692	-79,258	2,761E+001	1,441
2700	475,388	193,056	-98,595	5,399E+001	1,732
2800	473,395	192,397	-117,868	1,008E+002	2,004
2900	392,971	166,463	-135,240	1,684E+002	2,226
3000	389,047	165,245	-151,826	2,649E+002	2,423

Есептеулер 1000-3000 °C температура аралығында жүргізілген және реакцияның термодинамикалық мүмкіндігін бағалауға мүмкіндік береді.

1000-2000 °C температура диапазонында MgO үшін Гиббс энергиясының мәні оң болып қалады ($\Delta G > 0$). Мысалы, 1000 °C-та $\Delta G = 237,7$ кДж, ал 2000 °C-та $\Delta G = 38,0$ кДж. Бұл температуралық аймақта реакцияның термодинамикалық тұрғыдан өздігінен жүруі мүмкін емес екенін көрсетеді. Осыған сәйкес тепе-теңдік константасының мәндері $K < 1$ ($\log K < 0$) болып,

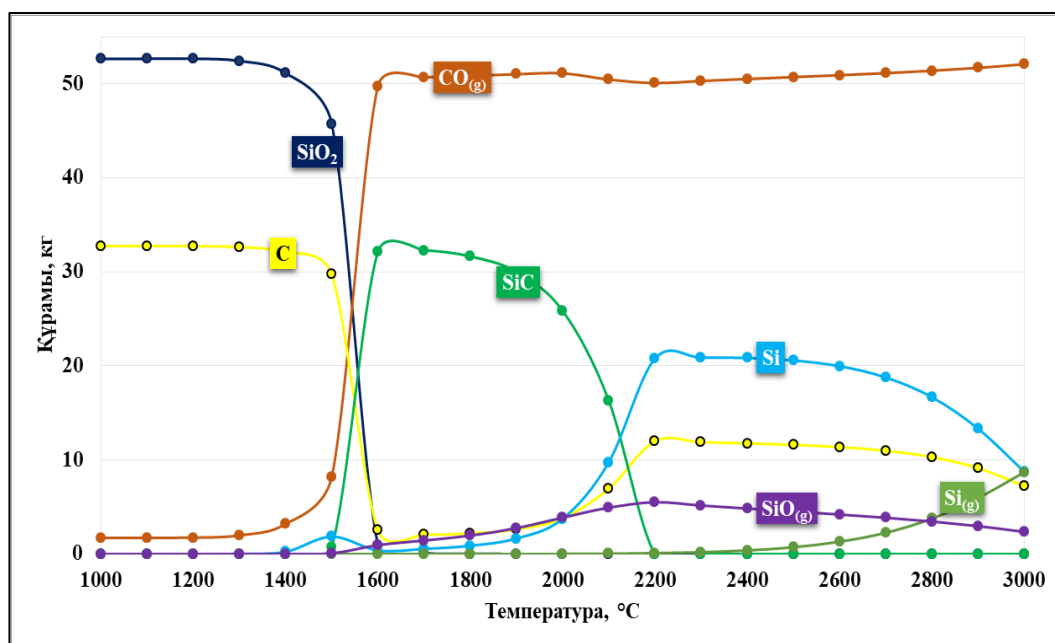
тепе-теңдік бастапқы заттар жағына ығысқан.

Температураның артуымен ΔG мәні біртіндеп төмендейді, бұл жүйенің энтропиялық факторларының әсерінің күшеюімен түсіндіріледі. $\approx 2200^\circ\text{C}$ температурада Гиббс энергиясы нөлге жуықтайды ($\Delta G \approx -1,3$ кДж), ал тепе-теңдік константасы $K \approx 1$ болады. Бұл температура MgO үшін термодинамикалық тепе-теңдікке жақын аймақты сипаттайды.

2200°C -тан жоғары температураларда MgO -ның Гиббс энергиясы теріс мәндерге өтеді ($\Delta G < 0$), ал тепе-теңдік константасы айтарлықтай өседі ($K > 1$). Мысалы, 2500°C -та $\Delta G = -59,9$ кДж, ал 3000°C -та $\Delta G = -151,8$ кДж, сәйкесінше $\log K$ мәні 2,42-ге дейін артады. Бұл жоғары температураларда MgO -ның тотықсыздану немесе фазалық түрлену реакцияларының термодинамикалық тұрғыдан мүмкін болатынын көрсетеді.

Жүргізілген термодинамикалық талдау MgO жоғары термодинамикалық тұрақтылыққа ие екенін көрсетті. MgO -ның өздігінен тотықсыздануы немесе ыдырауы тек 2200°C -тан жоғары температураларда ғана мүмкін болады. Сондықтан SiC синтездеу үрдісінде MgO төмен және орта температураларда тұрақты оксидті фаза ретінде сақталып, реакцияға белсенді қатыспайды, ал оның әсері тек аса жоғары температуралық режимдерде ғана байқалуы мүмкін.

Келесі термодинамикалық есептеулер күріш қауызына қосымша 14 кг тотықсыздандырғыш енгізу бойынша жүргізілді. Негізгі кремнийқұрамдас фазалардың 14 кг тотықсыздандырғыш кезіндегі фазалық тепе-теңдік графигі 3.10-шы суретте көрсетілген.



Сурет 3.10 – Термиялық өңделген күріш қауызының құрамына қосымша 14 кг тотықсыздандырғыш жағдайындағы температураға тәуелділігі

Берілген графикте термиялық өңделген күріш қауызына қосымша 14 кг тотықсыздандырғыш енгізілген жағдайда жүйе компоненттерінің $1000\text{--}3000^\circ\text{C}$ температура аралығындағы өзгерісі көрсетілген. График кремнийдің оксидті,

карбидті, металдық және газдық формаларға ауысу заңдылықтарын айқын сипаттайды.

1000-1400 °C температура диапазонында жүйеде SiO_2 негізгі фаза болып табылады. Оның мөлшері жоғары деңгейде сақталып, көміртегі мөлшері де айтарлықтай өзгермейді. Бұл аймақта карботермиялық реакциялар әлсіз жүреді, ал газдық өнімдердің (CO) түзілуі байқалмайды.

Температура 1400-1600 °C аралығында SiO_2 -нің көміртегімен белсенді өзара әрекеттесуі басталады. Осы кезеңде $\text{CO}_{(g)}$ түзілуі күрт артып, SiO_2 мөлшері тез төмендейді. Бір мезгілде SiC түзіліп, оның мөлшері шамамен 30-33 кг деңгейіне дейін өседі. Бұл аралық SiC түзілуінің ең қарқынды кезеңі болып табылады.

1600-1900 °C температура интервалында SiC жүйедегі негізгі қатты фаза ретінде сақталады. Алайда температураның әрі қарай өсуімен карбидтің тұрақтылығы біртіндеп төмендей бастайды. Бұл көміртегі мөлшерінің шектеулі болуымен және кремнийдің газдық фазаларға өтуімен байланысты.

Температура 1900-2200 °C аралығында SiC мөлшері айтарлықтай азайып, жүйеде металдық кремний (Si) түзілуі күшейеді. Металдық кремний мөлшері шамамен 20-21 кг деңгейінде максимумға жетеді. Сонымен қатар $\text{SiO}_{(g)}$ түзілуі байқалып, кремнийдің бір бөлігі газдық фазаға өтеді.

2200 °C-тан жоғары температураларда жүйеде газдық үрдістер басым сипат алады. $\text{Si}_{(g)}$ мөлшері біртіндеп өсіп, кремнийдің ұшқыштығы артатынын көрсетеді. Бұл аймақта SiC толығымен дерлік жойылып, кремнийдің қатты фазада сақталу мүмкіндігі төмендейді. $\text{CO}_{(g)}$ мөлшері жоғары деңгейде тұрақты болып қалады, бұл карботермиялық тотықсызданудың жалғасып жатқанын дәлелдейді.

Келесі зерттеу күріш қауызының құрамындағы қоспа элементтердің (Fe , Al , S) 12 кг тотықсыздандырғыш кезіндегі термодинамикалық модельдеу нәтижелерін анықтау үшін жүргізілді. Алынған мәліметтер 3.11-ші суретте бейнеленген.

1000-1200 °C температура диапазонында темір негізінен Fe_2O_3 оксиді түрінде болады. Бұл аймақта алюминий Al_2O_3 күйінде, ал күкірт байланысқан түрде сақталады. Қоспа элементтердің тотықсыздануы әлсіз, металдық фазалар іс жүзінде түзілмейді.

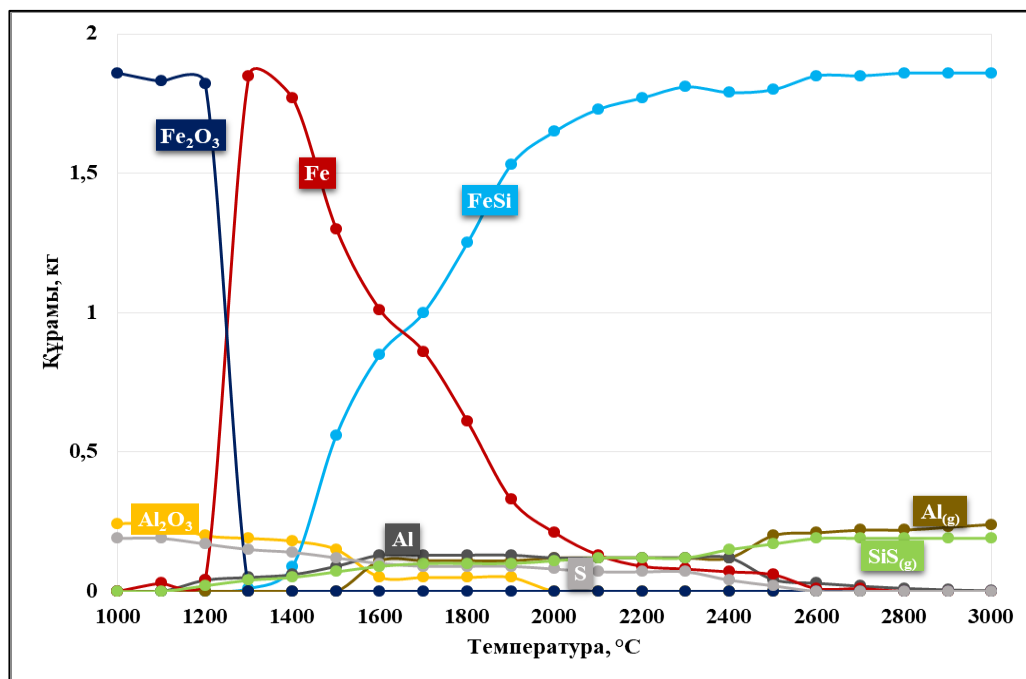
Температура 1200-1400 °C аралығында $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ тотықсыздану реакциясы қарқынды түрде жүреді. Осы кезеңде металдық темірдің мөлшері күрт артып, максимум мәніне жетеді. Бұл темір оксидінің көміртегімен салыстырмалы түрде жеңіл тотықсызданатынын көрсетеді.

1400-1800 °C температура интервалында металдық Fe мөлшері біртіндеп төмендей отырып, FeSi фазасының түзілуі басталады. Темірдің кремниймен әрекеттесуі нәтижесінде темір силициді жүйедегі негізгі темірқұрамды фазаға айналады. FeSi мөлшерінің тұрақты өсуі бұл қосылыстың жоғары температурада термодинамикалық тұрғыдан тұрақты екенін көрсетеді.

Алюминий үшін Al_2O_3 мөлшері температура өскен сайын баяу азаяды. 1500-1800 °C аралығында аз мөлшерде металдық Al түзіледі, алайда ол тұрақты фаза ретінде сақталмайды. 2300 °C-тан жоғары температураларда алюминийдің

бір бөлігі $\text{Al}_{(g)}$ түрінде газдық фазаға ауысады, бұл оның жоғары ұшқыштығын дәлелдейді.

Күкірттің мінез-құлқы негізінен жоғары температураларда байқалады. 2000 °C-тан жоғары аймақта күкірттің бір бөлігі кремниймен байланысып, $\text{SiS}_{(g)}$ түріндегі газдық қосылысқа өтеді. Бұл күкірттің жүйеден газдық фаза арқылы шығарылу мүмкіндігін көрсетеді.



Сурет 3.11 – SiC синтездеу үрдісінде қоспа элементтердің (S, Al, Fe) 14 кг тотықсыздандырғыш жағдайындағы фазалық түрленуі

2200-3000 °C температура диапазонында қоспа элементтердің негізгі бөлігі тұрақты силицидтер (FeSi) немесе газдық фазалар ($\text{Al}_{(g)}$, $\text{SiS}_{(g)}$) түрінде болады, ал оксидтік формалар толық дерлік жойылады. Зерттелген жүйеде кремнийдің фазалық түрленуі мен бөліп алу дәрежесі анықталды. Нәтижелер 3.12-ші суретте көрсетілген.

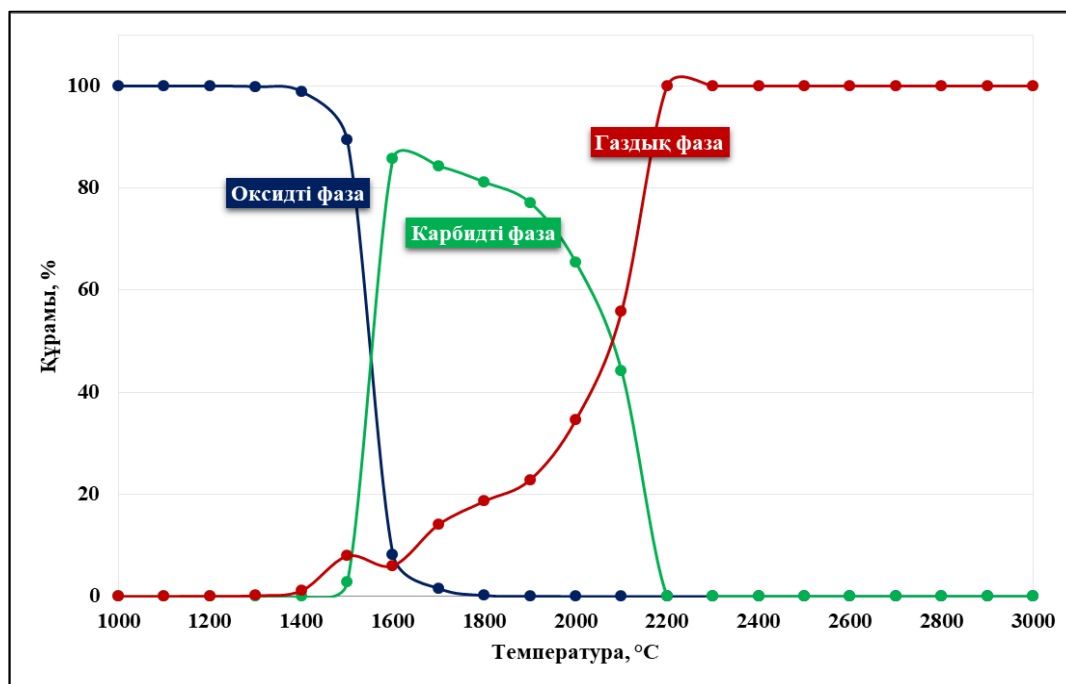
1000-1400 °C температура диапазонында кремний толықтай дерлік оксидті фазада (SiO_2) болады. Бұл аймақта карботермиялық тотықсыздану термодинамикалық тұрғыдан әлсіз, сондықтан карбидті және газдық фазалардың түзілуі байқалмайды.

Температура 1400-1600 °C аралығында SiO_2 -нің көміртегімен өзара әрекеттесуі басталып, SiC түзілуі күрт жүреді. Осы кезде оксидті фазаның үлесі тез төмендеп, карбидті фаза басым күйге өтеді. Бұл аралық SiC түзілуінің ең қарқынды кезеңі болып табылады және осы кезде кремнийдің бөліп алу дәрежесі 85,72 % құрайды.

1600-1900 °C температура интервалында карбидті фаза жүйеде негізгі фаза ретінде сақталады. SiC үлесі жоғары мәндерге жетіп, кремнийдің қатты күйдегі тұрақты формасы ретінде сипатталады. Оксидті фаза бұл аймақта толық дерлік жойылады.

Температура 1900-2200 °C аралығында карбидті фазаның тұрақтылығы төмендей бастайды. SiC біртіндеп ыдырап, кремнийдің газдық фазаларға өтуі күшейеді. Осы кезеңде газдық фазаның үлесі жылдам артып, карбидті фаза қысқарады.

2200 °C-тан жоғары температураларда жүйеде газдық фаза толық басымдыққа ие болады. Карбидті және оксидті фазалар толығымен жойылып, кремний негізінен газдық күйде болады. Бұл жоғары температураларда кремнийдің ұшқыштығының артуымен және газ фазасына өтуімен түсіндіріледі.



Сурет 3.12 – Si қосымша 14 кг тотықсыздандырғыш жағдайындағы температураға тәуелді әртүрлі фазаларға ауысу динамикасы

Келесі термодинамикалық зерттеулер тотықсыздандырғыш мөлшерін 16 кг арттыру кезінде жүргізілді. Алынған нәтижелер төменде 3.13-ші суретте көрсетілген.

Берілген графикте жүйе компоненттерінің 1000-3000 °C температура аралығында өзгеруі көрсетілген. Бұл режимде тотықсыздандырғыш мөлшерінің артуы кремнийдің фазалық түрленуіне және өнімдердің таралуына елеулі әсер етеді.

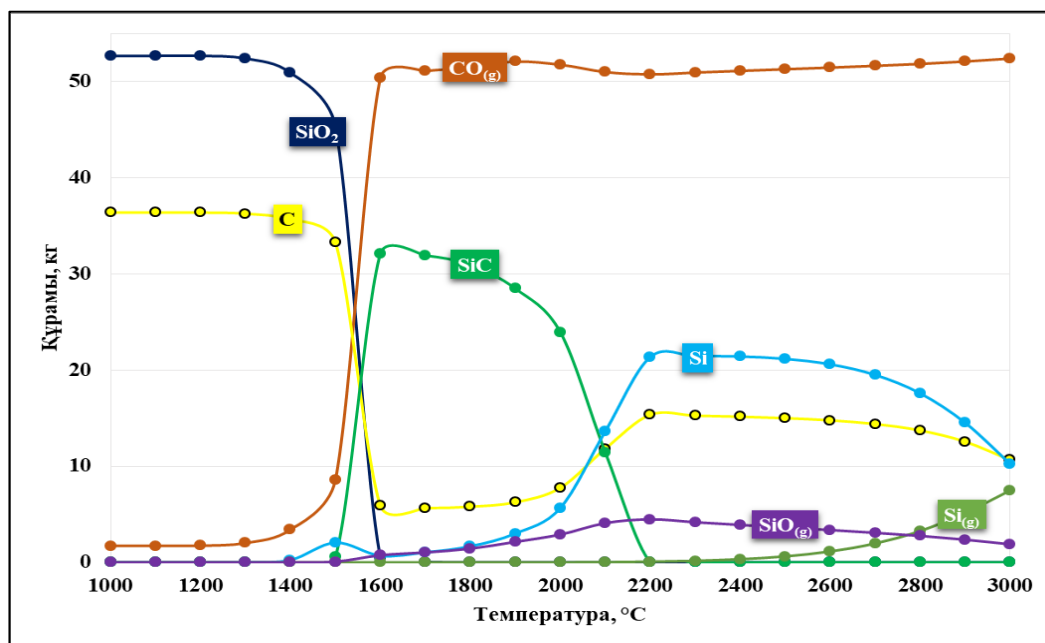
1000-1400 °C температура диапазонында жүйеде SiO₂ негізгі фаза болып қалады. Оның мөлшері жоғары деңгейде сақталады, ал көміртегі мөлшері тұрақты. Бұл аймақта карботермиялық реакциялар әлсіз жүріп, газдық өнімдер (CO) аз мөлшерде ғана түзіледі.

Температура 1400-1600 °C аралығында SiO₂-нің көміртегімен белсенді өзара әрекеттесуі басталады. Осы кезде CO_(г) түзілуі күрт артып, SiO₂ мөлшері тез төмендейді. Бір мезгілде SiC түзіліп, оның мөлшері шамамен 32-33 кг деңгейіне жетеді. Бұл температуралық интервал SiC түзілуінің ең қарқынды

кезеңі болып табылады.

1600-1900 °C температура аймағында SiC жүйедегі негізгі қатты фаза ретінде сақталады. Дегенмен температураның әрі қарай өсуімен карбидтің тұрақтылығы біртіндеп төмендей бастайды. Бұл кремнийдің бір бөлігінің газдық және металдық фазаларға ауысуымен байланысты.

Температура 1900-2200 °C аралығында SiC мөлшері күрт азайып, жүйеде металдық кремний (Si) түзілуі күшейеді. Металдық кремнийдің мөлшері 21 кг шамасында максимумға жетеді. Сонымен қатар SiO_(g) газдық фазасының пайда болуы байқалады, бұл кремнийдің газдану үрдісінің басталғанын көрсетеді.



Сурет 3.13 – Термиялық өңделген күріш қауызының құрамына қосымша 16 кг тотықсыздандырғыш жағдайындағы температураға тәуелділігі

2200-3000 °C температураларда газдық үрдістер басым сипат алады. Si_(g) мөлшері біртіндеп өсіп, кремнийдің ұшқыштығының артатынын дәлелдейді. Бұл аймақта SiC толық дерлік жойылып, кремнийдің қатты фазада сақталуы төмендейді. CO_(g) мөлшері жоғары деңгейде тұрақты болып, карботермиялық тотықсыздану реакцияларының жалғасып жатқанын көрсетеді.

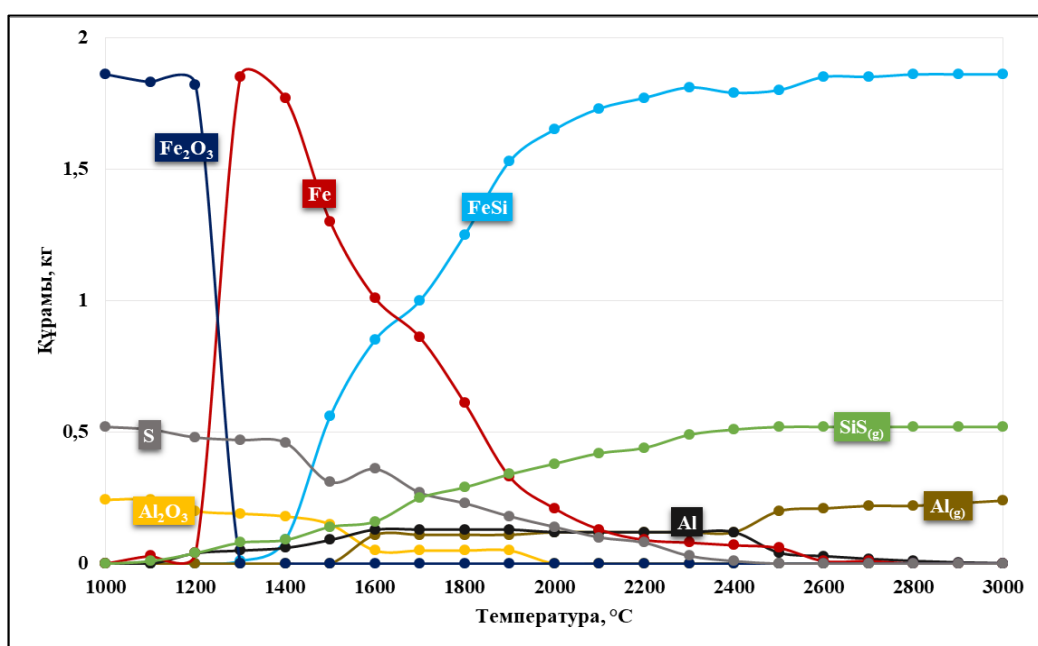
Келесі кезекте күріш қауызының құрамындағы қоспа элементтердің (Fe, Al, S) 16 кг тотықсыздандырғыш кезіндегі термодинамикалық модельдеу нәтижелерін анықтау үшін жүргізілді. Алынған мәліметтер 3.14-ші суретте бейнеленген.

16 кг тотықсыздандырғыш қолданылған жағдайда күріш қауызы құрамындағы қоспа элементтердің фазалық түрленуі температураға айқын тәуелді болады.

1000-1200 °C температура аралығында темір негізінен Fe₂O₃ оксиді түрінде сақталады. Бұл кезеңде алюминий Al₂O₃ күйінде, ал күкірт байланысқан элементар күйде болады. Қоспа элементтердің тотықсыздану дәрежесі төмен және металдық фазалар іс жүзінде түзілмейді.

1200-1400 °C аралығында Fe_2O_3 -тің көміртегімен тотықсыздануы басталып, металдық Fe мөлшері күрт өседі. Темірдің бұл аралықта максимумға жетуі оның оңай тотықсызданатынын көрсетеді. Алайда температура өскен сайын металдық Fe тұрақтылығын жоғалта бастайды.

1400-1800 °C диапазонында темір кремниймен әрекеттесіп, FeSi фазасын түзеді. FeSi мөлшерінің біртіндеп артуы бұл силицидтің термодинамикалық тұрғыдан тұрақты екенін дәлелдейді. Осы кезде жүйеде темірдің негізгі бөлігі FeSi түрінде байланысқан күйге өтеді. Алюминий үшін Al_2O_3 мөлшері температура өскен сайын баяу төмендейді. 1500-2000 °C аралығында аз мөлшерде металдық Al түзіледі. Алайда ол тұрақты фаза ретінде ұзақ сақталмайды. 2400 °C-тан жоғары температураларда алюминийдің едәуір бөлігі $\text{Al}_{(g)}$ түрінде газдық фазаға өтеді.



Сурет 3.14 – SiC синтездеу үрдісінде қоспа элементтердің (S, Al, Fe) 16 кг тотықсыздандырғыш жағдайындағы фазалық түрленуі

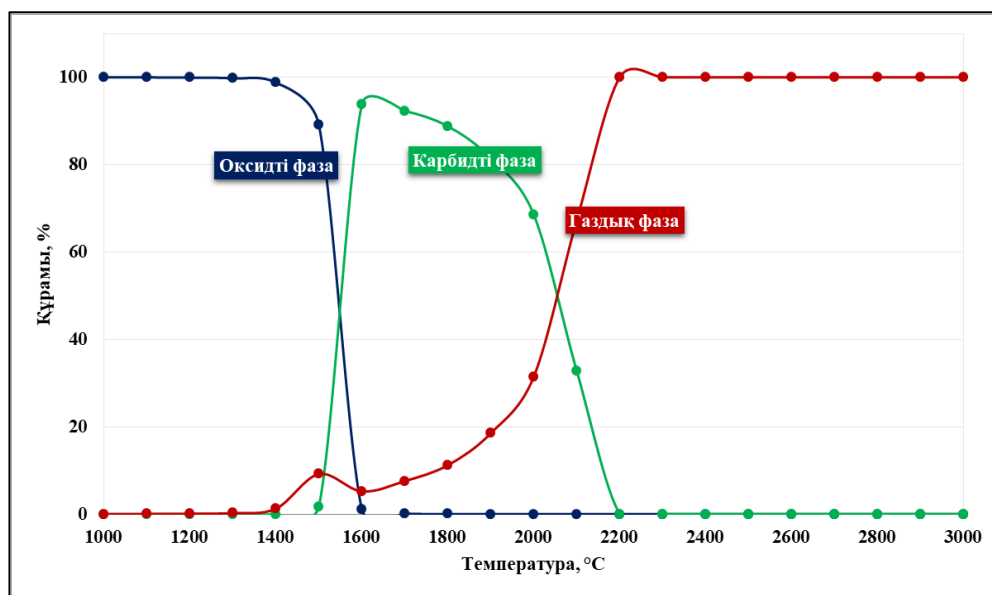
Күкірттің мінез-құлқы негізінен жоғары температураларда байқалады. 1800 °C-тан бастап күкірт кремниймен байланысып, $\text{SiS}_{(g)}$ газдық қосылысын түзеді. $\text{SiS}_{(g)}$ мөлшерінің артуы күкірттің жүйеден газдық фаза арқылы шығарылуын көрсетеді. 2000 °C-тан жоғары температураларда оксидтік фазалар толық дерлік жойылады. Бұл аймақта қоспа элементтер силицидтер мен газдық қосылыстар түрінде болады. FeSi жүйедегі негізгі темірқұрамды фаза болып қалады. Алюминий мен күкірттің ұшқыштығы артып, олардың газдық шығындары күшейеді. 16 кг тотықсыздандырғыш жағдайында күріш қауызы құрамындағы қоспа элементтердің тотықсыздануы айқын әрі толық сипатта өтеді. Темір негізінен FeSi түрінде байланысқан күйге өтеді, алюминий жоғары температураларда газдық фазаға ауысады, ал күкірт $\text{SiS}_{(g)}$ түрінде жүйеден шығарылады. Алынған нәтижелерге сүйене отырып, кремнийдің бөліп алу дәрежесі мен фазалық түрленуі зерттелді. Алынған нәтижелер 3.15 суретте

көрсетілген.

1000-1400 °C температура диапазонында кремний негізінен оксидті фазада SiO_2 болады, оның үлесі 100 %-ға жуық сақталады. Бұл аймақта карботермиялық тотықсыздану термодинамикалық тұрғыдан әлсіз жүріп, карбидті және газдық фазалар түзілмейді.

Температура 1400-1600 °C аралығында тотықсыздану реакциясы басталады. Осы кезеңде оксидті фазаның үлесі күрт төмендеп, SiC қарқынды түрде түзіледі. Карбидті фаза қысқа температуралық интервалда негізгі фазаға айналады. 1600-1900 °C диапазонында SiC жүйедегі ең тұрақты қатты фаза болып табылады. Дәл осы аймақта кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесі 93,75 % мәніне жетеді, бұл SiC синтезі үшін термодинамикалық тұрғыдан ең тиімді жағдай екенін көрсетеді. Оксидті фаза бұл температураларда іс жүзінде толық жойылады.

Температура 1900-2200 °C аралығында карбидті фазаның тұрақтылығы біртіндеп төмендей бастайды. SiC ыдырауымен қатар кремнийдің газдық қосылыстарға ауысуы күшейіп, газдық фазаның үлесі жылдам өседі. Бұл аймақта карбидті және газдық фазалар арасында айқын бәсекелестік байқалады.

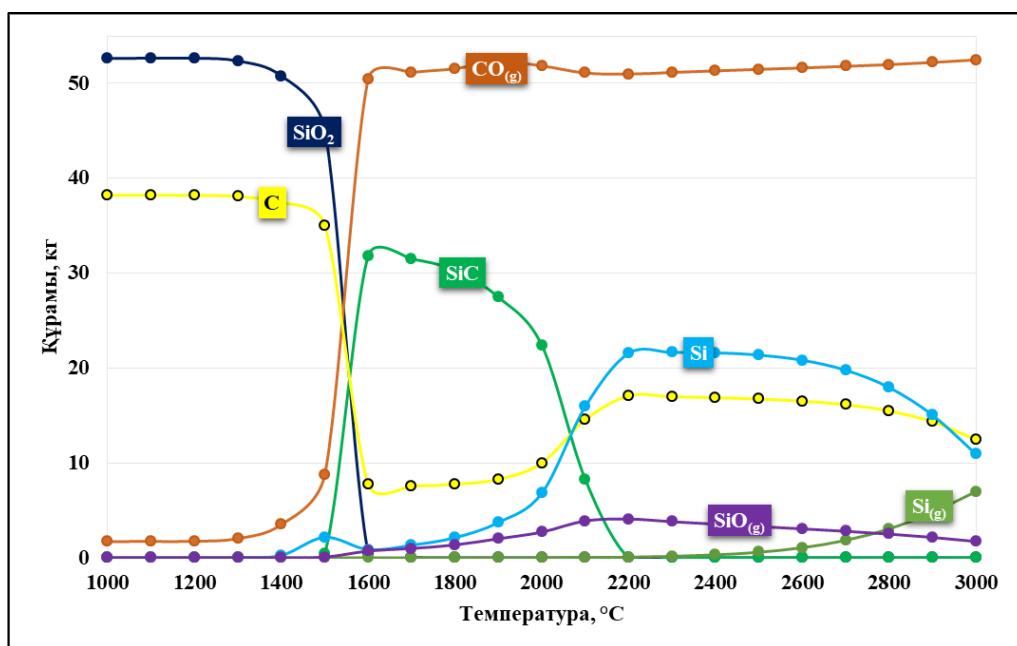


Сурет 3.15 – Si қосымша 16 кг тотықсыздандырғыш жағдайындағы температураға тәуелді әртүрлі фазаларға ауысу динамикасы

2200 °C-тан жоғары температураларда жүйеде газдық фаза толық басымдыққа ие болады. Әрі қарай зерттеу шеңберінде 3.16-шы суретте тотықсыздандырғыштың мөлшерін 18 кг-ға дейін арттыру арқылы термодинамикалық модельдеу жүргізілді.

18 кг тотықсыздандырғыш енгізілген жағдайда термодинамикалық модельдеу нәтижелері кремнийдің карботермиялық түрлену үрдісі сақталатынын көрсетеді, алайда SiC түзілу мөлшері 16 кг тотықсыздандырғышпен салыстырғанда біршама төмен болады. Температура шамамен 1500-1700 °C аралығында SiO_2 -нің қарқынды тотықсыздануы

басталып, осы аймақта SiC максималды мәніне жетеді. Дегенмен, тотықсыздандырғыштың артық мөлшері жоғары температураларда газдық реакциялардың күшеюіне әкеліп, көміртегінің бір бөлігі CO_(g) түзуге жұмсалады.



Сурет 3.16 – Термиялық өңделген күріш қауызының құрамына қосымша 18 кг тотықсыздандырғыш жағдайындағы температураға тәуелділігі

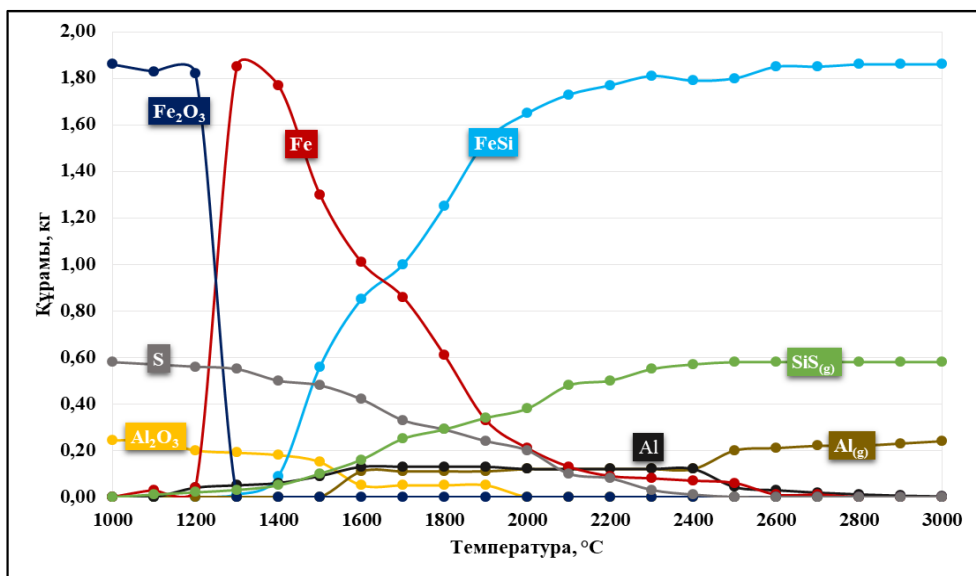
Соның нәтижесінде карбидті фазаның тұрақтылық аймағы қысқарып, жоғары температураларда SiC мөлшері тез төмендейді. 2000 °C-тан жоғары температураларда кремнийдің едәуір бөлігі Si және SiO_(g) түрінде газдық фазаға ауысады. Осылайша, 18 кг тотықсыздандырғыш кезінде газдану үрдістері басым болып, кремнийдің карбидке байланысу дәрежесі 16 кг жағдайымен салыстырғанда төмендеу сипат алады.

Келесі зерттеу кірінді элементтердің 18 кг тотықсыздандырғыш жағдайындағы фазалық түрленулері зерттелді, нәтижелері 3.17-ші суретте көрсетілген.

18 кг тотықсыздандырғыш қолданылған жағдайда қоспа элементтердің термодинамикалық түрленуі күшейіп, тотықсыздану үрдістері төмен температура аймағында басталады. Fe₂O₃ шамамен 1200-1300 °C аралығында толық дерлік тотықсызданып, Fe түзілуі айқын байқалады. Температураның өсуімен темірдің мөлшері азайып, FeSi фазасының түзілуі қарқынды түрде жүреді, бұл кремнийдің темірмен байланысу үрдісінің күшейгенін көрсетеді.

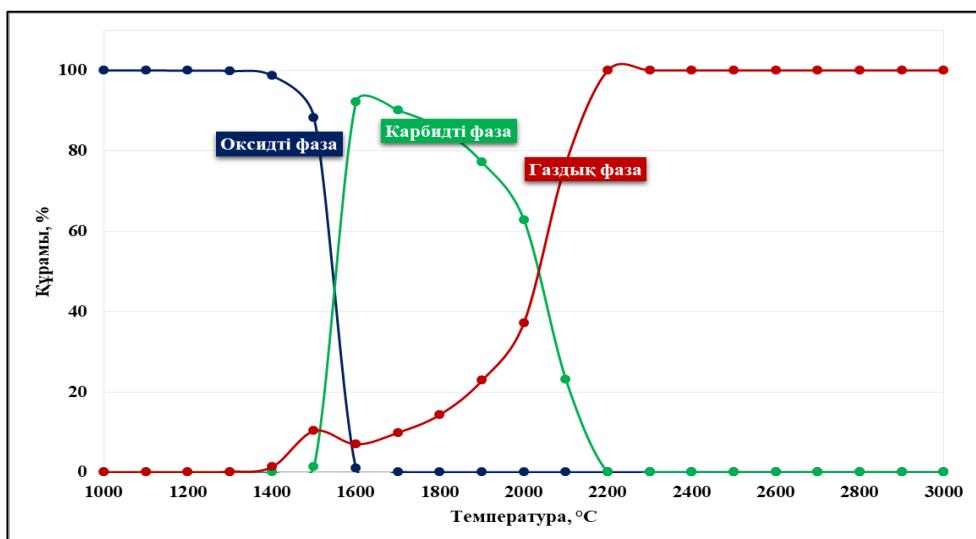
16 кг тотықсыздандырғышпен салыстырғанда, 18 кг жағдайда FeSi мөлшері жоғары және оның тұрақтылық аймағы кеңейген. Сонымен қатар, SiS_(g) және Al_(g) сияқты газдық қосылыстардың түзілуі де күшейеді, бұл артық тотықсыздандырғыштың газдану реакцияларын белсендіргенін көрсетеді. Al₂O₃ пен күкірттің (S) қалдық мөлшері жоғары температураларда төмендейді, алайда олардың газдық түрге ауысу үлесі 18 кг кезінде біршама жоғары.

Қорытындалай келе, 18 кг тотықсыздандырғыш енгізу кремнийдің металл және газдық қосылыстарға байланысуын арттырып, 16 кг жағдайымен салыстырғанда SiC салыстырмалы түзілуіне қолайсыз әсер етеді. Бұл нәтиже тотықсыздандырғыштың артық мөлшері карбидтену емес, қосымша фазалардың түзілуін күшейтетінін көрсетеді.



Сурет 3.17 – SiC синтездеу үрдісінде қоспа элементтердің (S, Al, Fe) 18 кг тотықсыздандырғыш жағдайындағы фазалық түрленуі

Әрі қарай жүргізілген термодинамикалық модельдеу нәтижелерінен кремнийдің температураға байланысты фазалық түрлену заңдылықтарын зерттелді. Алынған нәтижелер 3.18-ші суретте көрсетілген.



Сурет 3.18 – Si қосымша 18 кг тотықсыздандырғыш жағдайындағы температураға тәуелді әртүрлі фазаларға ауысу динамикасы

1000-1400 °C температура аралығында жүйеде оксидті фаза SiO₂ басым

болып, кремний негізінен тотыққан күйде сақталады. Бұл аймақта карботермиялық реакциялар баяу жүреді және газдық фазаның үлесі өте төмен деңгейде болады.

Температура 1500-1600 °C шамасына жеткенде SiO_2 мөлшері күрт төмендеп, кремнийдің көміртегімен әрекеттесу нәтижесінде карбидті фаза - SiC қарқынды түрде түзіле бастайды. Осы аралықта карбидті фазаның үлесі тез өсіп, жүйеде негізгі фазаға айналады, бұл карботермиялық синтездің ең тиімді аймағын сипаттайды. 18 кг тотықсыздандырғыш енгізілген жағдайда жүргізілген термодинамикалық модельдеу нәтижелері кремнийдің карбидке айналу дәрежесінің аздап төмендейтінін көрсетті. Атап айтқанда, 16 кг тотықсыздандырғыш қолданылған жүйемен салыстырғанда кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесі 93,75 %-дан 18 кг тотықсыздандырғыш қолданғанда 92,1 %-ға дейін төмендейді. Бұл құбылыс тотықсыздандырғыш мөлшерінің артуымен жоғары температура аймағында газдық фазалардың (SiO , $\text{Si}_{(g)}$) түзілуінің күшеюімен және кремнийдің ұшқыш қосылыстарға ауысу үлесінің артуымен түсіндіріледі. Соның нәтижесінде карбидті фазаның салыстырмалы тұрақтылығы төмендеп, SiC түзілу тиімділігі азаяды.

Температураның әрі қарай 1700-2000 °C дейін көтерілуі кезінде SiC біртіндеп ыдырап, кремнийдің газдық қосылыстарға (SiO , Si , $\text{Si}_{(g)}$) ауысу үрдісі күшейеді. Нәтижесінде газдық фазаның үлесі айтарлықтай артып, карбидті фазаның тұрақтылығы төмендейді.

2100-2200 °C және одан жоғары температураларда газдық фаза басым сипатқа ие болып, кремнийдің негізгі бөлігі ұшқыш қосылыстар түрінде жүйеден шығуға бейім болады. Бұл жағдай жоғары температура аймағында SiC сақталуы шектелетінін көрсетеді.

3.5 Бастапқы материалдардан SiC синтездеу үрдісін көпфакторлы математикалық модельдеу

Экспериментті математикалық модельдеу – зерттелетін үрдістің негізгі заңдылықтарын сандық түрде сипаттауға және тәжірибелік факторлардың нәтижеге әсерін бағалауға мүмкіндік беретін ғылыми әдіс. Математикалық модельдеу барысында нақты физика-химиялық үрдіс айнымалылар жүйесі арқылы өрнектеліп, олардың өзара байланысы теңдеулер немесе эмпирикалық тәуелділіктер түрінде беріледі [114].

Модельдеудің негізгі мақсаты – эксперименттік зерттеулердің санын азайта отырып, үрдіс параметрлерінің оңтайлы мәндерін анықтау, алынған нәтижелерді жалпылау және зерттелетін жүйенің мінез-құлқын болжау. Бұл әдіс әсіресе көпфакторлы үрдістерді зерттеу кезінде тиімді, себебі әрбір параметрдің жеке және бірлескен әсерін бағалауға мүмкіндік береді [115].

Экспериментті математикалық модельдеу әдетте бірнеше кезеңнен тұрады. Алдымен зерттелетін үрдістің негізгі факторлары анықталады және олардың тәуелді айнымалыға әсер ету диапозондары белгіленеді. Одан кейін эксперименттік жоспар құрылады, бұл факторлар кеңістігін тиімді түрде қамтуға мүмкіндік береді. Алынған тәжірибелік деректер негізінде регрессиялық теңдеу немесе функционалдық тәуелділік анықталады.

Көп жағдайда үрдіс келесі түрде сипатталады:

$$Y = f(x_1, x_2, x_n),$$

мұндағы Y – шығыс параметрі немесе зерттелетін көрсеткіш,
 x_1, x_2, x_n – эксперименттік факторлар [116].

Ал практикада бұл тәуелділік көбіне көпмүшелі регрессиялық теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j + \sum b_{ii} x_i^2,$$

мұндағы b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – тәжірибелік деректер бойынша анықталатын регрессия коэффициенттері [117].

Алынған математикалық модельдің адекваттылығы статистикалық критерийлер (дисперсиялық талдау, корреляция коэффициенті, Стьюдент және Фишер критерийлері) арқылы бағаланады. Адекватты модель үрдіс параметрлерінің өзгеруіне сәйкес нәтижелердің нақты эксперименттік мәндерге жақын болуын қамтамасыз етеді.

Математикалық модельдеу нәтижесінде зерттелетін үрдістің негізгі заңдылықтары анықталып, факторлардың әсер ету дәрежесі сандық түрде бағаланады. Сонымен қатар модель үрдіс параметрлерін оңтайландыруға және болашақта жүргізілетін тәжірибелердің бағыттарын анықтауға мүмкіндік береді [118].

Экспериментті математикалық модельдеу тәжірибелік зерттеулерді теориялық тұрғыдан негіздеп, алынған нәтижелердің сенімділігін арттыратын және ғылыми қорытындыларды жалпылауға мүмкіндік беретін тиімді құрал болып табылады.

Алынған термодинамикалық модельдеу нәтижелерін толықтыру және кешенді зерттеу мақсатында SiC микрокремнезем мен мұнай коксы, және күріш қауызы мен мұнай коксы негізінде синтездеу үрдісін термодинамикалық деректерге негізделген 4 факторлы математикалық регрессиялық жоспарлау әдісімен зерттеу жұмысы жүргізілді. 4 фактор ретінде микрокремнезем және мұнай коксынан SiC синтездеу үшін x_1 – температура, °C; x_2 – микрокремнезем құрамындағы SiO₂ мөлшері, %; x_3 – мұнай коксының құрамындағы қатты көміртегі мөлшері, %; x_4 – SiO₂/C арақатынасының мәні. Тәжірибені жоспарлау кезінде температура 1500-1700 °C аралығында өзгертілді. Кремнезем мөлшері 91-95 % аралығында, көміртегі мөлшері 50-90 аралығында қабылданды. Сонымен қатар, SiO₂/C арақатынасы 1,47-1,51 диапазонында өзгертілді. Әр фактордың кремнийдің бөліп алу дәрежесіне әсерін анықтау үшін алдымен сандар жиыны, яғни матрица құрылды.

Эксперименттің нәтижелік көрсеткіші ретінде $Y, \%$ – үрдістің тиімділігін сипаттайтын көрсеткіш (бөліп алу дәрежесі) қабылданды.

Осылайша, алынған деректер негізінде факторлардың жеке әсерін, олардың шашырау дәрежесін және регрессиялық модельдің адекваттылығын бағалауға мүмкіндік туды.

Есептеу нәтижелерінен төмендегідей регрессиялық квадраттық теңдеу алынды:

$$Y_{Si} = -13111,4 + 11,7231x_1 + 6,2211x_2 + 0,0724x_3 + 4370,31x_4 - 0,00357x_1^2 - 0,03429x_2^2 - 0,00051x_3^2 - 1442,86x_4^2$$

мұндағы:

Y_{Si} – Si-дің бөліп алу дәрежесі;

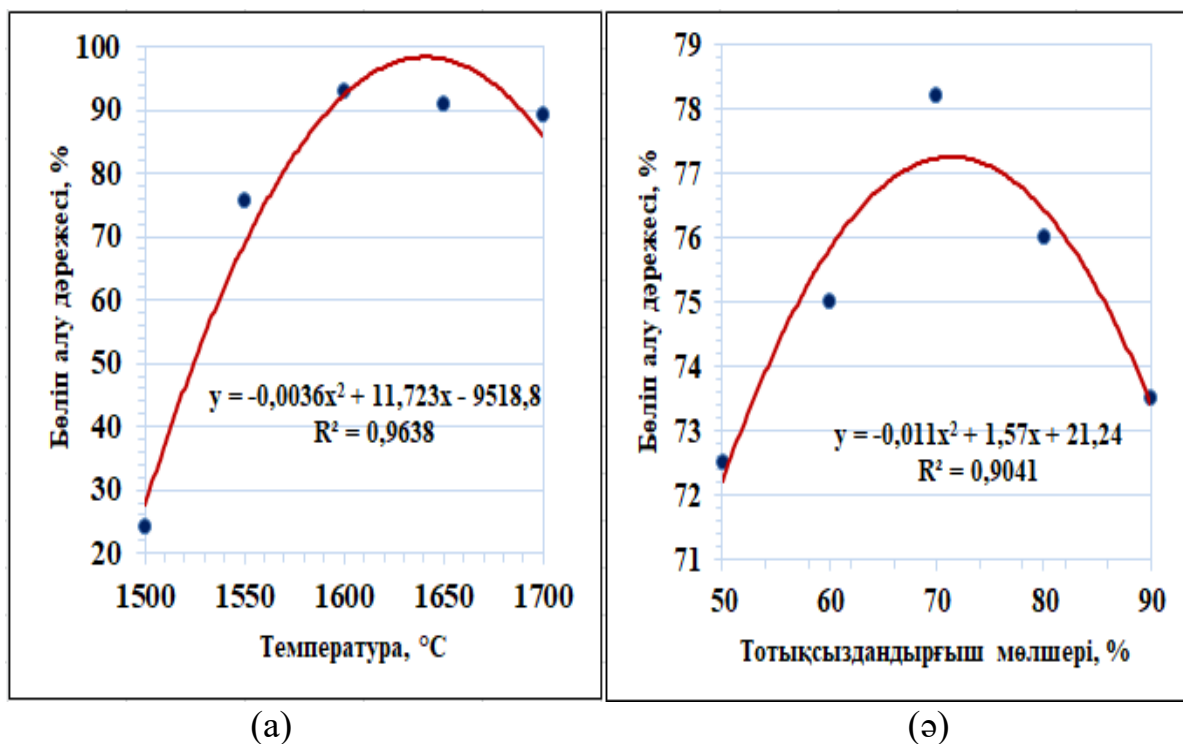
x_1 – температура, °C;

x_2 – микрокремнезем құрамындағы SiO_2 мөлшері %;

x_3 – мұнай коксының құрамындағы қатты көміртегі мөлшері %;

x_4 – SiO_2/C арақатынасының мәні.

Алынған эксперименттік мәліметтер негізінде SiC синтездеу үрдісінің математикалық моделі құрылды. Үрдісті сипаттау үшін квадраттық регрессиялық модель қолданылды. Регрессиялық талдау нәтижесінде корреляция коэффициенті $r=0,9815$ екені анықталды, бұл эксперименттік және есептік мәліметтер арасында өте жоғары байланыс бар екенін көрсетеді. Модельдің детерминация коэффициенті $r^2=0,9634$ құрады. Бұл алынған модельдің кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесінің 96,34 % түсіндіретінін және модельдің жоғары дәлдікпен сипаттайтынын дәлелдейді. Түзетілген детерминация коэффициенті $r_{adj}^2=0,9451$ болды, яғни факторлар саны ескерілген жағдайда да модельдің адекваттылығы жоғары деңгейде сақталған.



Сурет 3.19 – Кремнийдің бөліп алу дәрежесіне:
(а) – x_1 -ші және (э) – x_2 -ші факторлардың әсері

Дисперсиялық талдау нәтижесінде Фишер критерийінің мәні $F=52,67$ құрады, ал маңыздылық деңгейі $p=4,79 \times 10^{-10}$ болды. Бұл көрсеткіштер модельдің статистикалық тұрғыдан сенімді және маңызды екенін дәлелдейді.

Алынған регрессиялық теңдеу бойынша температура факторының (x_1) кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесіне ең үлкен әсер ететіні анықталды. Температура артқан сайын бөліп алу дәрежесі жоғарылағанымен, белгілі бір мәннен кейін төмендеу байқалады. Бұл құбылыс квадраттық коэффициенттің теріс таңбасымен түсіндіріледі және үрдісте оптималды температура аймағының бар екенін көрсетеді.

Кремнезем мөлшері (x_2) мен мұнай коксының мөлшері (x_3) бөліп алу дәрежесіне әсер етеді, алайда олардың әсері температурамен салыстырғанда төменірек болады. SiO_2/C арақатынасы (x_4) үрдістің маңызды стехиометриялық параметрі болып табылды. Аталған фактордың оптималды мәні шамамен 1,49-1,50 аралығында анықталды.

Математикалық модельдеу нәтижелері SiC синтездеудің оңтайлы шарттарын анықтауға мүмкіндік берді. Ең жоғары кремнийдің бөліп алу дәрежесі шамамен 1600°C температурада және $\text{SiO}_2/\text{C} \approx 1,5$ қатынасында байқалды.

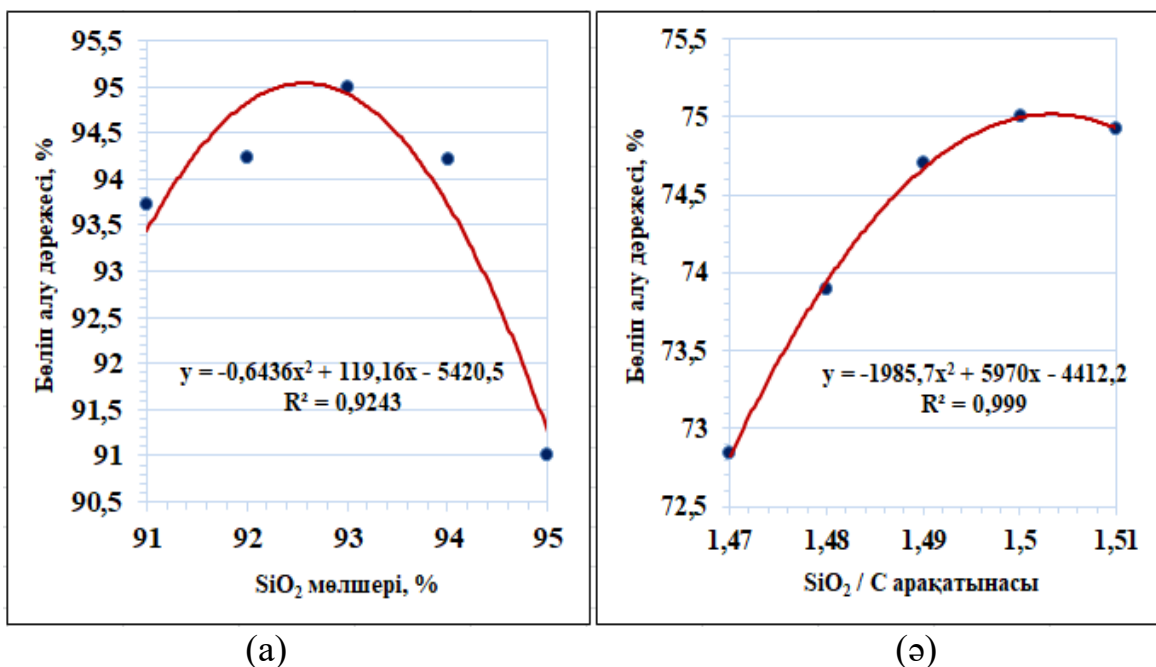
x_1 , x_2 – факторлардың кремнийдің бөліп алу дәрежесіне әсері төмендегі 3.19-шы суретте көрсетілген. 3.19-шы (а) суретте температураның кремнийдің бөліп алу дәрежесіне әсері $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$ аралығында зерттелді. Нәтижелер бойынша температураның жоғарылауымен бөліп алу дәрежесі айтарлықтай өсетіні анықталды. Ең жоғары бөлініп алу дәрежесі шамамен $1600\text{--}1650^\circ\text{C}$ аралығында байқалды. Алайда температураның одан әрі артуы кезінде бөліп алу дәрежесі төмендей бастайды, бұл жоғары температурада жанама үрдістердің жүруімен және SiO булануының күшеюімен түсіндіріледі.

Алынған тәуелділік квадраттық регрессиялық теңдеумен сипатталды, модельдің детерминация коэффициенті $r^2=0,9638$ болды, бұл модельдің жоғары дәлдігін көрсетеді. 3.19-шы (ә) суретте SiO_2 мөлшерінің кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесіне әсері зерттелді. Нәтижелер бойынша кремнезем мөлшерінің артуымен бөліп алу дәрежесіне жоғарылап, максималды мәні шамамен 93 % SiO_2 кезінде байқалды. Кремнезем мөлшерінің одан әрі артуы бөліп алу дәрежесінің төмендеуіне әкеледі, бұл жүйедегі көміртегі тапшылығы мен жанама реакциялардың күшеюімен түсіндіріледі. Алынған тәуелділік квадраттық регрессиялық теңдеумен сипатталады, ал детерминация коэффициенті $r^2=0,9243$ модельдің жоғары дәлдігін көрсетеді.

x_3 , x_4 – факторлардың кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесіне әсері төмендегі 3.20-шы суретте көрсетілген.

3.20-шы суретте (а) көміртегі мөлшерінің кремнийдің бөліп алу дәрежесіне әсері зерттелді. Нәтижелер бойынша тотықсыздандырғыш мөлшері артқан сайын бөліп алу дәрежесін жоғарылап, шамамен 70 % кезінде максималды мәнге жететіні анықталды. Одан әрі мөлшердің артуы бөліп алу дәрежесінің төмендеуіне әкеледі. Бұл артық көміртегінің жанама реакцияларға қатысуымен түсіндіріледі. Алынған тәуелділік квадраттық регрессиялық теңдеумен сипатталады, ал $r^2=0,9041$ мәні модельдің жоғары дәлдігін көрсетеді.

3.20-шы суретте (ә) SiO_2/C арақатынасына байланысты кремнийдің бөліп алу дәрежесі зерттелді. Зерттелетін мән 1,5 құрағанда бөліп алу дәрежесінің мәні максимумға жетеді де, әрі қарай қатынастың өзгеруі бөліп алу дәрежесінің төмендеуіне әкеледі. Өйткені қатынас артқан сайын стехиометриялық тепе-теңдігінің бұзылуымен түсіндіріледі. Алынған тәуелділік жоғары дәлдікпен сипатталып, детерминация коэффициенті $r^2=0,999$ құрады.



Сурет 3.20 – Кремнийдің бөліп алу дәрежесіне:
(а) – x_3 -ші және (ә) – x_4 -ші факторлардың әсері

Келесі кезеңде математикалық жоспарлау эксперименті күріш қауызы мен мұнай коксын пайдалана отырып жүргізілді. Эксперименттің мақсаты – күріш қауызы мен мұнай коксының негізгі технологиялық параметрлерінің зерттелетін көрсеткішке әсерін анықтау және үрдістің оңтайлы режимдерін белгілеу болды.

$$Y_{\text{Si}} = -7981,55 + 5,394x_1 + 3,902x_2 + 1,037x_3 + 4647,99x_4 - 0,00165x_1^2 - 0,0348x_2^2 - 0,0274x_3^2 - 1525,71x_4^2$$

мұндағы:

Y_{Si} – Si-дің бөліп алу дәрежесі;

x_1 – температура, °C;

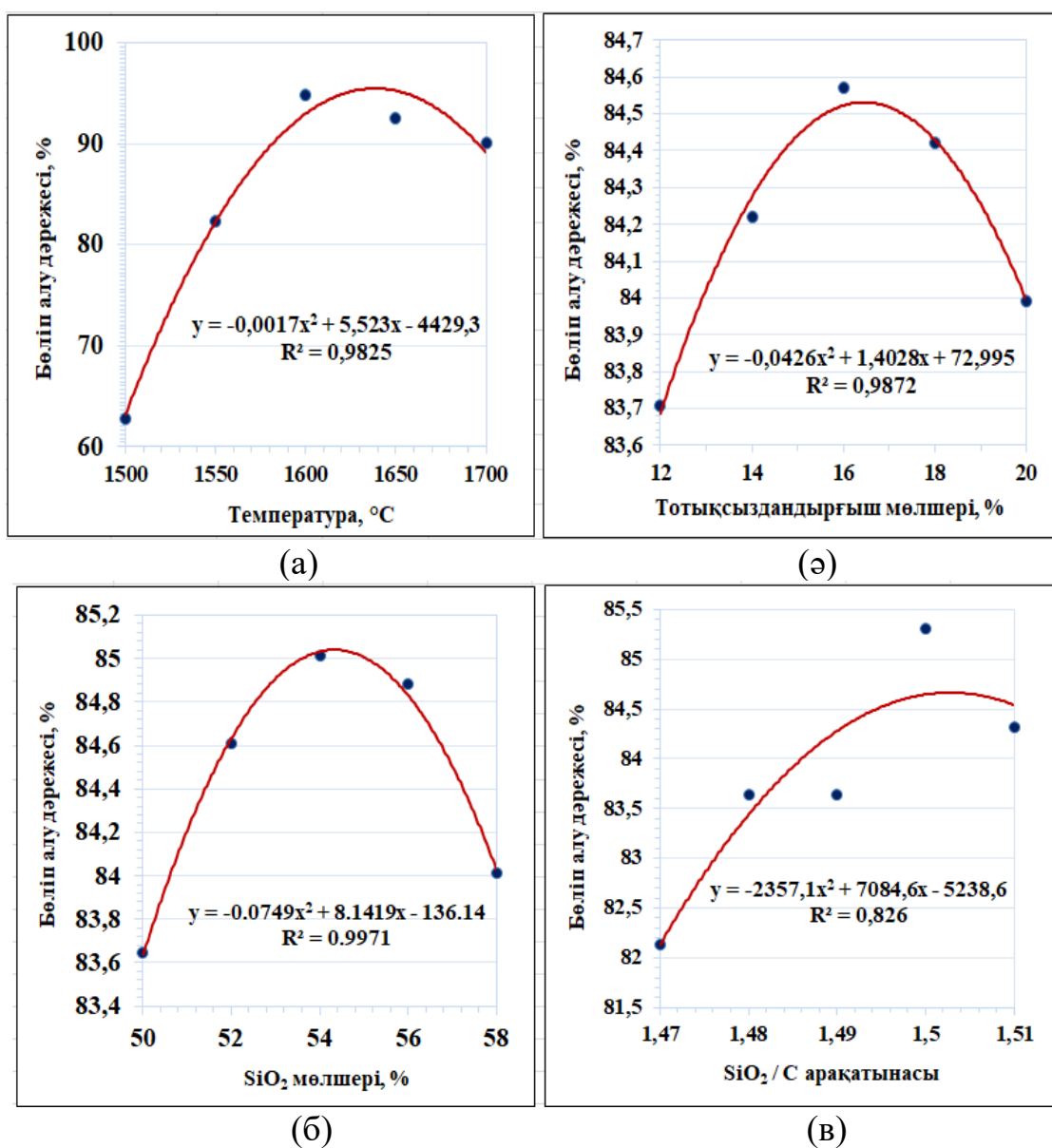
x_2 – күріш қауызының құрамындағы SiO_2 мөлшері %;

x_3 – мұнай коксының құрамындағы қатты көміртегі мөлшері %;

x_4 – SiO_2/C арақатынасының мәні.

Күріш қауызы мен мұнай коксы негізінде SiC синтездеу үрдісін сипаттау үшін квадраттық регрессиялық математикалық модель құрылды. Алынған

модельдің регрессиялық статистикасы оның жоғары дәлдікпен сипатталатынын көрсетті. Көптік корреляция коэффициенті $r=0,9902$ құрады, бұл эксперименттік және есептік мәліметтер арасындағы байланыстың өте жоғары деңгейде екенін дәлелдейді. Модельдің детерминация коэффициенті $r^2=0,9804$ болды, яғни алынған математикалық модель кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесінің 98,04 %-ын түсіндіреді. Бұл модельдің зерттелетін үрдісті жоғары дәлдікпен сипаттайтынын көрсетеді. Түзетілген детерминация коэффициенті $r_{adj}^2=0,9706$ мәніне тең болды. Бұл факторлар саны ескерілген жағдайда да модельдің адекваттылығы мен сенімділігі жоғары деңгейде сақталатынын көрсетеді. Модельдің стандарттық қатесі 2,03 құрады, бұл есептік және эксперименттік нәтижелер арасындағы ауытқудың төмен екенін дәлелдейді. Эксперименттік жоспарлау барысында 25 тәжірибе нәтижесі қолданылды. Әр фактордың кремнийдің бөліп алу дәрежесіне әсері 3.21-ші суретте көрсетілген.



Сурет 3.21 – Кремнийдің бөліп алу дәрежесіне:
(а) – x_1 -ші, (ә) – x_2 -ші, (б) – x_3 -ші, (в) – x_4 -ші факторлардың әсері

3.21-ші суретте әр фактордың жекелей кремнийдің бөліп алу дәрежесіне әсері зерттелді. Зерттеу нәтижелері бойынша барлық факторлар үшін экстремалды тәуелділік байқалды. Кремнийдің бөлініп алу дәрежесінің ең жоғары мәндері температура шамамен 1600-1650 °C болғанда, SiO₂ мөлшері 54 % кезде, тотықсыздандырғыш мөлшері 16 % шамасында және SiO₂/C арақатынасы 1,49-1,50 аралығында анықталды. Алынған тәуелділіктер квадраттық регрессиялық теңдеулермен сипатталып, жоғары детерминация коэффициенттері модельдердің адекваттылығын көрсетті. Көміртегінің шектен тыс көбеюі жағдайында стехиометриялық тепе-теңдік бұзылуына орай кремнийдің бөліп алу дәрежесі төмендейді. Ал кремнеземнің мөлшері шектен тыс артуы да осындай салдарға себеп болады, стехиометриялық тепе-теңдік бұзылуына орай бөліп алу дәрежесі төмендейді. Сондықтан да әр фактор үшін шектеулі бір меже бар, осы меже арқылы кремнийдің оңтайлы бөліп алу дәрежесіне әсер ету тәуелділіктері анықталды. Әр фактор үшін детерминация коэффициенті жоғары, x_1 – температура үшін – 0,9825, x_2 – SiO₂ мөлшері үшін – 0,9971, x_3 – тотықсыздандырғыш мөлшері үшін 0,9872, x_4 – SiO₂/C үшін – 0,826 құрады. Бұл анықталған мәліметтер әр фактордың кремнийдің бөліп алу дәрежесіне тікелей әсер ететіндігін көрсетеді.

3.6 Күріш қауызын ірі көлемде пиролиздеу үрдісі

Күріш қауызының ауа қатысынсыз қыздыру кезінде ыдырау үрдісі қолданыстағы терминологияға сәйкес құрғақ пиролиз деп аталады [119]. Диссертациялық жұмыстың 2 тарауында шикіқұрам материалдарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеу сатысында күріш қауызы осы аталған құрғақ пиролиздеу әдісімен өңделген болатын. Бұрын жүргізілген зерттеулердің нәтижелері бойынша күріш қауызының термиялық ыдырауы салыстырмалы түрде төмен температураларда басталады және оның органикалық бөлігінің құрамына тікелей тәуелді болады. Термиялық әсер нәтижесінде ұшқыш өнімдер бөлініп шығады және қатты, ұшпайтын қалдық түзіледі.

Температуралық өңдеу деңгейіне байланысты көміртегілі материалдардың пиролизі екі негізгі түрге бөлінеді. Бірінші түрі – жартылай кокс алу, бұл үрдіс материалды ауа кірмейтін жағдайда 500-600 °C температураға дейін қыздыру барысында жүзеге асады. Екінші түрі – кокстеу, мұнда көміртегілі шикізат 900-1100 °C температура аралығында термиялық өңдеуден өтеді.

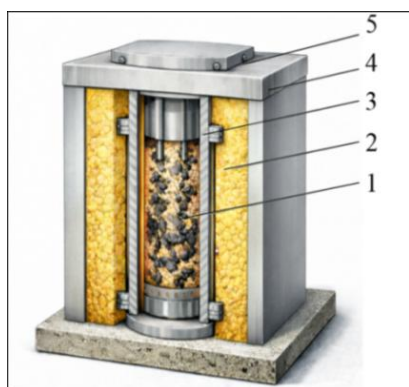
Көміртегілі материалдарды термиялық өңдеу үрдісін ауадағы оттегінің шектеулі мөлшерінде жүргізуге болады, бұл әдіс термототықсызданушы пиролиз деп аталады [120]. Мұндай жағдайда пиролиз аймағына берілетін оттегі негізінен термиялық ыдырау барысында түзілетін ұшқыш қосылыстарды селективті түрде жағуға жұмсалады. Бұл үрдістің басты мақсаты – қатты қалдықтың максималды шығымын қамтамасыз ету. Аталған мақсатқа жету үшін ұшқыш заттардың жану аймағына берілетін ауаның мөлшері қатаң түрде реттеледі. Осылайша, пиролиз нәтижесінде түзілетін қатты қалдықтағы элементар көміртегі мөлшерін технологиялық тұрғыдан басқару мүмкіндігі пайда болады [121, 122].

Алдыңғы жүргізілген термодинамикалық модельдеу нәтижелері күріш қауызынан алынатын кремний диоксиді мен көміртегілі қалдықтың өзара әрекеттесуінде карбид түзілуінің жоғары ықтималдығын көрсетті. Алайда, модельдеу нәтижелерін практикалық тұрғыдан растау үшін күріш қауызын нақты пиролиздеу шарттарында эксперименттік зерттеу жүргізу қажеттілігі туындайды.

Осыған байланысты, аталған жұмыста күріш қауызын пиролиздеу үрдісі арқылы ірі-зертханалық сынақ жасау мақсат етілді. Эксперимент барысында пиролиз температурасының және өңдеу режимінің күріш қауызынан алынатын қатты қалдықтың құрамы мен құрылымына әсері анықталды. Алынған пиролиз өнімдерінің физика-химиялық сипаттамалары кейінгі кезеңдерде SiC синтездеу үрдісін оңтайландыру үшін негіз ретінде пайдаланылды.

Жүргізілген зерттеу нәтижелері күріш қауызын кешенді қайта өңдеу технологиясын дамытуға, сондай-ақ SiC алудың баламалы және ресурсты үнемдейтін әдістерін негіздеуге бағытталған.

Төменде 3.22-ші суретте күріш қауызын пиролиздеуге арналған шахталы типті пештің сұлбасы көрсетілген.



(a)



(ә)

1 – күріш қауызы, 2 – отқа төзімді жабын, 3 – болат түтікшеден жасалған реактор, 4 – пеш корпусы, 5 – пеш қақпағы

Сурет 3.22 – Күріш қауызын пиролиздеуге арналған шахталы пештің:
(a) – сұлбалық; (ә) – нақты бейнесі

Пиролиздеу үрдісі қолдан құрастырылған шахталы типті пеште жүргізілді. Пеш корпусы болатты қаптамадан жасалды, корпус ішінде болат түтікше орналастырылды, түтікшенің сыртынан нихромды қыздырғыш сым оралды. Пештің түтікшемен арасы отқатөзімді футеровкамен қапталды. Түтікшенің диаметрі 100 мм, ұзындығы 540 мм. Реактордың ішін күріш қауызымен толтырып, қыздыру нәтижесінде пиролиз үрдісі жүзеге асты. Реактордың қыздыру температурасы 700-900 °C құрайды, пиролиздеу уақыты 15 мин. Алынған өнім кремнийлікөміртегінің қоспасынан тұрады. Кремнийлікөміртегінің қоспасының шығымы жалпы тиелген күріш қауызының 20-35 % құрайды.

Жасалған қондырғыда көлемі 30 кг болатын кремнийлікөміртегілі материалдың тәжірибелік партиясын алу үшін бастапқы күріш қауызы Қызылорда облысының күріш өңдеуші кешендерінен ХМИ-дің территориясына жеткізілді. Техникалық талдау нәтижесіне сай алынған материал тәжірибелік партия алу үшін толық жарамды екендігі анықталды.

Диаметрі 100 мм және ұзындығы 540 мм болатын цилиндрлік реактордың пайдалы көлемі $0,00424 \text{ м}^3$ (4,24 л) құрады. Пиролизденген күріш қауызының орташа үйінді тығыздығы 300 кг/м^3 деп қабылданғанда, бір жүктемеде реакторға шамамен 1,2-1,3 кг материал сыяды. Ал өнімнің шығымы жүктеменің 30-40 % құрайды. Осылайша, 100 кг күріш қауызынан шамамен 30 кг дайын өнім алынды.

Пиролизденген күріш қауызының химиялық құрамы шамамен 50-55 % SiO_2 және 25-45 % C тұрады. Төменде 3.23-ші суретте алынған кремнийлікөміртегілі өнімнің бейнесі көрсетілген.



Сурет 3.23 – Күріш қауызын 800°C пиролиздеуден алынған кремнийлікөміртегілі өнім

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде күріш қауызын пиролиздеудің оңтайлы технологиялық параметрлері анықталды: температура $800-850^\circ\text{C}$; пиролиздеу уақыты 1 жүктемеге 5-7 мин. Осы жағдайларда құрамында SiO_2 - 55,46%, C - 39,54%, Al_2O_3 - 1,54%, Fe_2O_3 - 1,90%, MgO - 1,28%, CaO - 0,26%, K - 0,12% бар кремнийлікөміртегілі өнім алынды.

3.7 Шикіқұрам материалдарын механикалық өңдеу және SiC синтездеу үрдісін оңтайландыру мүмкіндіктерін зерттеу

Шикіқұрам материалдарының бастапқы физика-химиялық қасиеттерін анықтағаннан кейін, синтез үрдісінде SiC түзілу жылдамдығына және үрдіс ұзықтығына әсер ететін факторларды анықтау қажеттігі туындады. Қатты фазалы химиялық реакциялардың жылдамдығы мен дәрежесіне бастапқы компоненттердің физика-химиялық күйі елеулі әсер етеді. Әсіресе, қатты реагенттердің дисперстілігі, беттік ауданы және құрылымдық ақаулары реакция қабілеттілігін арттыруда шешуші рөл атқарады. Осындай әсерді мақсатты түрде күшейтудің тиімді әдістерінің бірі - механикалық өңдеу болып табылады [123].

Механикалық өңдеу - қатты заттарды жоғары энергиялы механикалық әсер ету арқылы олардың құрылымдық және химиялық қасиеттерін өзгертетін

үрдіс. Бұл әдіс нәтижесінде реагенттердің кристалдық торы бұзылып, аморфтану, дислокациялар мен микрожарықтардың түзілуі, сонымен қатар жаңа реакциялық орталықтардың пайда болуы жүреді. Осындай құрылымдық өзгерістер реакция қабілеттілігін арттырып, төменгі температураларда да қатты фазалы реакциялардың жүруіне мүмкіндік береді.

SiC синтездеу кезінде механикалық өңдеу маңызды технологиялық кезеңдердің бірі болып табылады. Себебі кремний диоксиді (SiO_2) мен көміртегі (C) арасындағы реакция әдетте жоғары температураны (1500–1700 °C) талап етеді, ал механикалық белсендіру реагенттердің өзара әрекеттесу қабілетін арттырып, SiC түзілуін төменгі температурада және қысқа уақыт ішінде жүргізуге ықтимал етіп, диффузияға жақсы жағдайлар жасайды. Сонымен қатар, бұл әдіс синтез өнімінің кристалдық құрылымына, дисперстілігіне және морфологиясына оң әсерін тигізеді [124].

Механикалық өңдеуді жүзеге асыру үшін әртүрлі әдісті ұнтақтау жабдықтары қолданылады, олардың ішінде ең тиімділерінің бірі - планетарлы центрден тепкіш диірмен (ПЦД) болып саналады [125]. Бұл диірмен түрінде ұнтақтау үрдісі жоғары центрден тепкіш үдеумен және көпжақты соқтығысу әсерімен жүреді. Диірмен корпусындағы ұнтақтау барабандары орталық осьтің айналасында айналып қана қоймай, өз осьтері бойымен қарсы бағытта қозғалады. Нәтижесінде диірмен ішіндегі ұнтақталатын материал бөлшектері мен ұнтақтаушы шарлар арасында жоғары энергиялы соқтығысу орын алып, материалдың құрылымы терең механикалық өңдеуге ұшырайды [126].

Өңдеу үрдісі нәтижесінде реагенттердің өзара жанасу беті ұлғайып, реакциялық орталықтар саны артады, ал бұл өз кезегінде SiC түзілу тиімділігін арттырады.



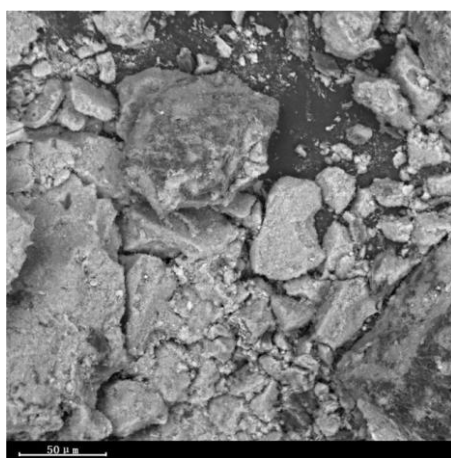
Сурет 3.24 – ПЦД-нің, ұнтақтау стаканының және ұнтақтаушы шарларының бейнесі

Зерттеу жұмысын жүргізу үшін термодинамикалық мәліметтерге сүйене отырып, микрокремнеземге қажетті мұнай коксының мөлшерін, пиролизденген күріш қауызына қажетті қосымша мұнай коксының мөлшерін бере отырып, планетарлы-центрифугалық диірменде ұнтақтау үрдісі жүргізілді.

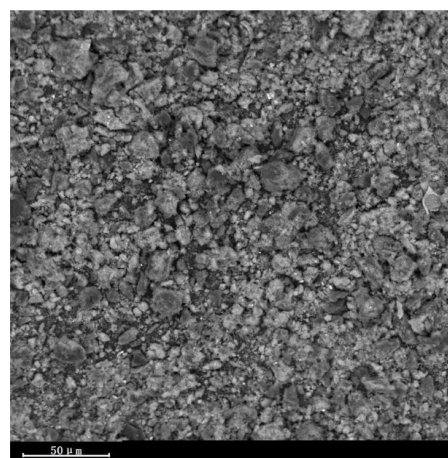
SiC синтездеу кезінде диффузиялық үдерістерге әсер ету мақсатында бастапқы материалдар жоғары жылдамдықты ПЦД ұсақ және аса ұсақ дисперсті күйге дейін ұнтақталды, бұл олардың меншікті бетінің айтарлықтай артуына мүмкіндік берді. Ұнтақтау үшін барабанның айналу жылдамдығы 2000 айн/мин-ге дейін жететін диірмені қолданылды, ол үлгілерді аса жылдам ұнтақтауды қамтамасыз етеді. Қолданылған ПЦД бейнесі 3.24-ші суретте көрсетілген. Диірмен ұнтақтау үдерісінде материалдың қызып кетуін болдырмайтын және ұнтақтау гарнитурасын салқындату үшін жұмысты тоқтатуды қажет етпейтін кіріктірілген сұйықтықпен салқындату жүйесімен жабдықталған. Сонымен қатар, үлгіні араластыруды жақсартатын ұнтақтау стақандарының арнайы конструкциясының арқасында бөлшектер өлшемдерінің тар таралуы қамтамасыз етілді, бұл алынатын ұнтақтың біртектілігін арттырды.

Ұнтақтауға арналған материалдар дайындалғаннан кейін жұмыс режимдерінің қажетті параметрлері (айналу жылдамдығы, ұнтақтау уақыты және т.б.) белгіленді. Айналу жылдамдығы 700 айн/мин деңгейінде тандалып, ұнтақтау үдерісінің ұзақтығы 15, 30, 60 және 90 минутты құрады. Микрокремнезем мен мұнай коксының, күріш қауызы мен мұнай коксының массалық қатынасы термодинамикалық мәліметтерге сүйене отырып алынды. Ұнтақтаушы шарлардың массасының шикіқұрам қоспасының массасына қатынасы 10/1 құрады. Зерттеу барысын, ұнтақтау деңгейін визуалды бағалау үшін бастапқы материалдардың ПЦД дейінгі қоспалары СЭМ әдісімен зерттелді.

Төменде 3.25-ші (а) суретте микрокремнезем мен мұнай коксынан тұратын шикіқұрамның ПЦД дейінгі СЭМ бейнесі мен 3.25 ә суретте ПЦД кейінгі СЭМ бейнесі көрсетілген.



(а)



(ә)

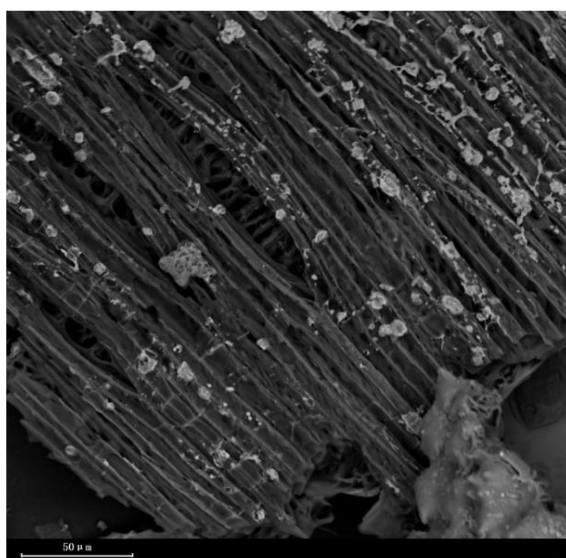
Сурет 3.25 – Микрокремнезем мен мұнай коксынан шикіқұрамның:
(а) – ПЦД өңделмеген; (ә) – ПЦД өңделген $\times 500$ СЭМ бейнелері

Алынған 500× ұлғайтумен түсірілген суреттердің нәтижелері жоғары айналу жылдамдығы басқа ұнтақтау әдістерімен салыстырғанда айтарлықтай ұсақ бөлшектер фракциясын алуға мүмкіндік беретінін көрсетеді. Бұл бөлшек өлшемі бірнеше микрон шамасындағы шикіқұрамның түзілуін қамтамасыз етеді әрі қарай ұсақ бөлшекті материалдан SiC синтездеу үшін принциптік маңызы бар.

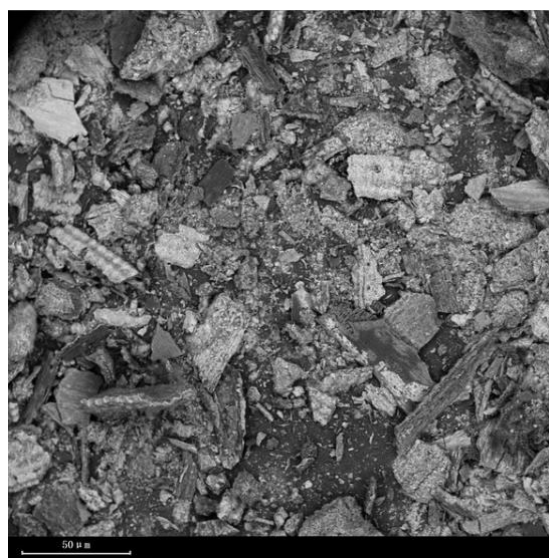
Ұсақ дисперсті бөлшектер кремнезем мен көміртегі арасындағы анағұрлым тығыз жанасуға ықпал етеді. Ұнтақтау үрдісі барысында көміртегілі бөлшектері біркелкі таралып, кремнезем бетіне ішінара адгезияланады. Мұндай әсер ұнтақтаушы шарлардың механикалық ықпалы нәтижесінде жүзеге асады: олар материалды тек ұнтақтап қана қоймай, сонымен қатар көміртегінің кремний диоксиді бетіне бекінуіне ықпал етеді.

Нәтижесінде көміртегі «қаптаушы» тотықсыздандырғыш рөлін атқарып, жоғары температурада жүретін тотықсыздану реакциясының қолайлы жағдайларын қалыптастырады. Осылайша, ПЦД ұнтақтау бөлшектер өлшемін кішірейтумен қатар, шикіқұрам компоненттерінің біркелкі таралуын арттыруға мүмкіндік береді [127, 128].

Келесі шикіқұрам материалдарының қоспасы ретінде күріш қауызы мен мұнай коксы әзірленді. 500× алынған қоспаның механикалық өңдеуге дейінгі және кейінгі өзгерісі СЭМ әдісімен зерттелді. Төменде 3.26 суретте алынған СЭМ кескіні көрсетілген.



(a)



(б)

Сурет 3.26 – Күріш қауызы мен мұнай коксынан тұратын шикіқұрамның:
(a) – ПЦД өңделмеген; (б) – ПЦД өңделген ×500 СЭМ бейнелері

Күріш қауызын пиролиздеу нәтижесінде алынған кремнийлікөміртегілі өнімді ПЦД ұнтақтаудан өткізілді. Қарқынды механикалық әсер жағдайында материал жоғары дәрежеде дисперстеніп, бастапқы ірі және морфологиясы біртекті емес бөлшектер микрондық өлшемдерге дейін тиімді түрде майдаланды. Ұсақтау үрдісі нәтижесінде төмен фракциялық құрамға ие,

жоғары меншікті беті бар ұнтақ алынды, бұл көміртегі бөлшектерінің реакциялық қабілетін айтарлықтай арттырады. Жоғары энергиялы соққылар мен ығыстыру күштерінің бірлескен әсері бөлшектердің бұрышты, дамыған беткі құрылымының қалыптасуына әкеліп, олардың әрі қарайғы карботермиялық реакцияларға бейімділігін күшейтеді.

Сонымен қатар, ПЦД-де ұнтақтау агломераттардың бұзылуын және көміртегілі фазаның біртекті таралуын қамтамасыз етеді, нәтижесінде алынған материал жоғары дисперстілігімен және құрылымдық белсенділігімен ерекшеленеді. Мұндай морфологиялық күй көміртегілі компонентті кремнеземмен жақсы араласып тотықсыздану үрдістерінің кинетикасын жеделдетуге алғышарттар жасайды.

Алынған ұнтақталған шикіқұрам қоспалары SiC синтездеу барысында қолданылды. Механикалық белсендірілген шикіқұрам материалдарының қоспасынан синтез барысы мен карбид түзілу үрдісі келесі бөлімде зерттелді.

3 бөлім бойынша қорытынды

Бұл бөлімде SiC синтездеу үрдісінің термодинамикалық заңдылықтары, шикіқұрам құрамының әсері және үрдіс параметрлерінің оңтайлы мәндері «HSC Chemistry 10» бағдарламасы негізінде жүргізілген термодинамикалық модельдеу және көпфакторлы математикалық модельдеу әдістері арқылы анықталды.

Микрокремнезем мен мұнай коксы жүйесі үшін жүргізілген термодинамикалық есептеулер $\text{SiO}_2\text{-C}$ жүйесінде карботермиялық тотықсыздану реакциялары 1450-1600 °C температура аралығында белсенді басталатынын көрсетті. 100 кг микрокремнеземге 50 кг мұнай коксы енгізілген жағдайда SiC түзілуінің максималды мөлшері 42-45 кг шамасына жетіп, кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесі 73,68 % құрады. Температураның 2000 °C жоғарылауымен SiC мөлшері азайып, кремнийдің газдық фазаларға ауысуы күшейетіні анықталды.

Тотықсыздандырғыш мөлшерін 70 кг дейін арттырғанда SiC түзілуінің максималды мөлшері 55-60 кг дейін өсіп, кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесі 94,52 % құрады. Ал тотықсыздандырғыш мөлшерін 90 кг дейін арттырғанда бұл көрсеткіш 90,31 % дейін төмендейтіні анықталды.

Жүйедегі қоспа элементтердің термодинамикалық мінез-құлқы да зерттелді. Кальций оксиді үшін 2000 °C температурада $\Delta G = +78,8$ кДж, ал 2300 °C температурада $\Delta G = +20,5$ кДж мәндері анықталды, бұл CaO оксидінің SiC синтезі жүретін 1600-2000 °C диапазонында көміртегімен тотықсыздануы термодинамикалық тұрғыдан мүмкін емес екенін көрсетеді. Тек 2500 °C температурада $\Delta G = -18,1$ кДж мәніне өтіп, реакцияның мүмкіндігі пайда болады.

Пиролизденген күріш қауызы мен мұнай коксы негізіндегі жүйе үшін жүргізілген термодинамикалық модельдеу нәтижелері SiC синтезінің негізгі аймағы 1500-1700 °C температура аралығында орналасатынын көрсетті. 100 кг пиролизденген күріш қауызына 14 кг мұнай коксы енгізілген жағдайда SiC мөлшері 30-33 кг шамасында түзіліп, кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесі

85,72 % құрады. Тотықсыздандырғыш мөлшері 16 кг болған жағдайда кремнийдің карбидке бөліп алу дәрежесі 93,75 % жетті. Ал тотықсыздандырғыш мөлшерін 18 кг дейін арттырғанда бұл көрсеткіш 92,1 % дейін төмендейтіні анықталды.

MgO оксидінің термодинамикалық тұрақтылығы есептеу нәтижесінде оның тотықсыздануы тек 2200 °C жоғары температураларда ғана мүмкін екендігі анықталды. Мысалы, 1000 °C температурада $\Delta G = 237,7$ кДж, ал 2000 °C температурада $\Delta G = 38,0$ кДж құрап, реакцияның өздігінен жүруі мүмкін емес екені көрсетілді.

Зерттеу барысында күріш қауызының ірі көлемді пиролизі жүргізіліп, 700-750 °C температурада 30 минут өңдеу нәтижесінде кремнийкөміртегілі материал алынды. Пиролизденген материалдың химиялық құрамында SiO₂ - 55,46 %, ал көміртегі мөлшері 39,54 % құрайтыны анықталды. Техникалық талдау нәтижесінде пиролиз өнімінің ылғалдылығы - 1,75 %, ұшқыш заттар - 4,33 %, күлділігі - 71,38 % екені анықталды. Бұл пиролиз нәтижесінде кремнезем мен көміртегінің реакциялық қабілеті жоғары кремнийкөміртегілі материал түзілетінін аңғартады.

Сонымен қатар шикіқұрам материалдарын механикалық белсендірудің SiC синтезіне әсері бағаланды. Механикалық өңдеу нәтижесінде бастапқы компоненттердің дисперстілігі артып, олардың жанасу беті ұлғаяды, бұл карботермиялық тотықсыздану реакцияларының жылдамдығын арттыруға мүмкіндік береді. Нәтижесінде SiC түзілуінің температуралық аймағы кеңейіп, синтез үрдісінің тиімділігі артады.

Жүргізілген көпфакторлы математикалық модельдеу нәтижесінде микрокремнезем мен мұнай коксы жүйесі үшін келесі регрессиялық теңдеу алынды:

$$Y_{Si} = -13111,4 + 11,7231x_1 + 6,2211x_2 + 0,0724x_3 + 4370,31x_4 - 0,00357x_1^2 - 0,03429x_2^2 - 0,00051x_3^2 - 1442,86x_4^2$$

Алынған модельдің адекваттылығы Фишер критерийі бойынша тексеріліп, есептік мән $F_R = 0,955$, ал кестелік мән $F_K = 3,53$ екені анықталды. Сонымен қатар регрессиялық теңдеудің статистикалық маңыздылығы $F_R = 120,20 > F_K = 4,55$ мәндерімен дәлелденді.

Күріш қауызы мен мұнай коксы жүйесі үшін алынған регрессиялық теңдеу:

$$Y_{Si} = -7981,55 + 5,394x_1 + 3,902x_2 + 1,037x_3 + 4647,99x_4 - 0,00165x_1^2 - 0,0348x_2^2 - 0,0274x_3^2 - 1525,71x_4^2$$

Бұл модель үшін Фишер критерийінің есептік мәндері $F_R = 0,828-0,910$, ал регрессиялық теңдеудің жалпы маңыздылығы $F_R = 56,16 > F_K = 4,51$ болып, модельдің статистикалық тұрғыдан сенімді екендігін көрсетті.

Жүргізілген термодинамикалық және математикалық модельдеу нәтижелері SiC синтезінің термодинамикалық тұрғыдан ең тиімді

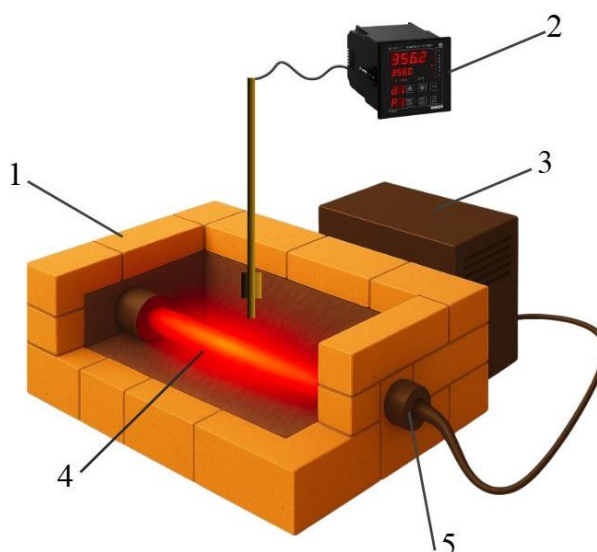
температуралық аймағы 1500-1700 °C екендігін көрсетті. Сонымен қатар шикіқұрам құрамын оңтайландыру нәтижесінде микрокремнезем үшін 70 кг мұнай коксы, ал пиролизденген күріш қауызы үшін 16 кг мұнай коксы қолдану SiC синтезінің ең жоғары тиімділігін қамтамасыз ететіні анықталды.

4 ЗЕРТХАНАЛЫҚ ЖӘНЕ ІРІ-ЗЕРТХАНАЛЫҚ ЖАҒДАЙДА SiC СИНТЕЗДЕУ ҮРДІСІ

4.1 SiC синтездеу бойынша кедергілі пешінде зертханалық сынақ

SiC синтездеу үшін қажетті шикіқұрам материалдарының физика-химиялық сипаттамалары мен термодинамикалық модельдеу нәтижелері бойынша алынған мәліметтерге сүйене отырып, зертханалық сынақтар жүргізілді. Жүргізілген тәжірибелік нәтижелердің сенімділігін қамтамасыз ету мақсатында статистикалық өңдеу жүргізілді. Әрбір тәжірибе кемінде 3 рет қайталанып орындалды (n-3), алынған деректер орташа мән $\pm$ стандартты ауытқу түрінде ұсынылды. Өлшеу нәтижелерінің вариациясы мен қателік интервалдары есепке алынып, алынған мәліметтердің қайталанғыштығы мен дұрыстығы қамтамасыз етілді. Шикіқұрам материалдары ретінде қолданылған микрокремнеземнің, пиролизденген күріш қауызының және тотықсыздандырғыш мұнай коксының химиялық және техникалық құрамдары алдыңғы тарауларда көрсетілген.

Зерттелетін шикіқұрам материалдарынан SiC синтездеу үшін жоғары температуралы кедергілі пеші құрастырылды. Құрастырылған пештің жалпы сұлбасы 4.1-ші суретте көрсетілген.



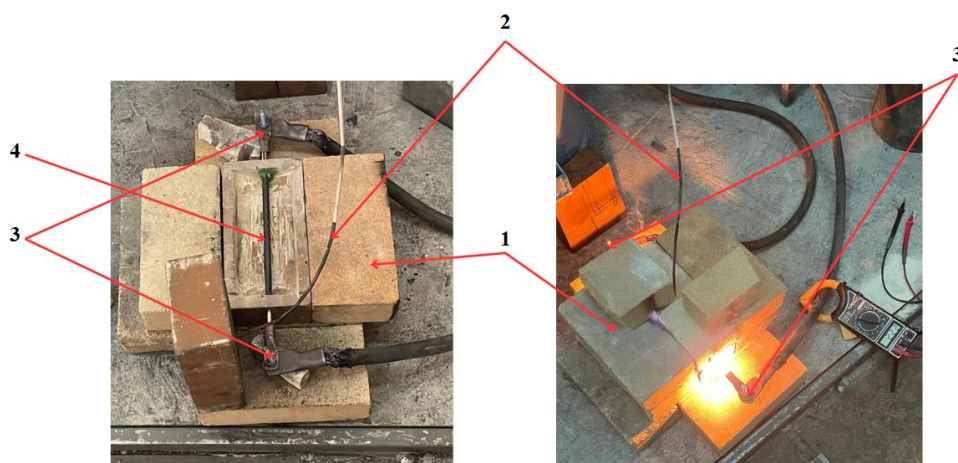
1 – шамотты кірпіштер, 2 – ВР - 5/20 термопарасы, 3 – пештік трансформатор, 4 – графитті электрод, 5 – ток жетегі

Сурет 4.1 – Зертханалық кедергілі пешінің сұлбасы

Қондырғының жұмыс аумағы графитті электродтан және температураны реттеу үшін тиристорлық кернеу реттегішпен жүзеге асады. Тиристорлық кернеу реттегіші қуат трансформаторының орамына жалғанғандықтан төмен кернеуден шығатын мыс пластиналарда шығысы үлкен Ампер ток беруге мүмкіншілігі бар. Пеш температурасы 1600-1800 °C дейін жетеді, қыздыру жылдамдығы 50 °C/мин құрайды. Синтез уақыты 35-40 мин аралығында жүзеге

асады. Пеш корпусы шамотты кірпіштерден тұрады (1). Диаметрі 10 мм графитті электрод (4) пештің барлық периметрі бойынша өтеді. Пештік трансформатор арқылы (7) электродқа 160-180 А ток беріледі. Пеш сазды лаймен толық герметизацияланған, шикіқұрам жүктеледі және қосымша тығындалады. Пештің жоғарысынан электродтың үстіне термopapa (2) BP-5/20 енгізіледі. Пештің жұмыс кеңістігінде үш аймақ болады: негізгі реакциялық аймақ, бірігу аймағы және қайталама шикіқұрам аймағы [129].

Құрастырылған жоғары температуралы кедергілі пешінде микрокремнезем және мұнай коксынан SiC синтездеу үшін термодинамикалық модельдеу нәтижелеріне сай SiO_2/C арақатынасындағы 180 гр микрокремнезем және 120 гр мұнай коксынан тұратын ПЦД 90 мин 700 айн/мин механикалық өңдеуден өткен шикіқұрам қоспасы пештің жұмыс аймағына жүктелді. Зертханалық кедергі пешінде оңтайлы карбидтену үрдісі 1600 °C температурада, 30 минуттық ұстау кезінде қамтамасыз етіледі. Қыздыру үрдісі барысында шикіқұрам құрамындағы кремнезем көміртегімен әрекеттесіп, нәтижесінде SiC түзіледі және көміртегінің тотығы (CO) газы бөлінеді. Үрдіс аяқталғаннан кейін пеш біртіндеп салқындатылады, ал реакциялық аймақтан SiC алынады, қалдық материалдар қайта пайдалануға жіберіледі. Алынған материал кейін SiC-тің қажетті сипаттамаларын анықтау мақсатында талданады. Қолдан жасалған кедергілі пешінде синтез үдерісі 4.2-ші суретте көрсетілген. 300 гр шикіқұрам қоспасынан 104,2 гр өнім синтезделді. Бұл нәтиже зертханалық жағдайда микрокремнезем және мұнай коксынан SiC синтездеу кезінде $\text{Si } 90 \pm 1,2\%$ бөліп алу дәрежесін құрады.



1 – шамотты кірпіштер, 2 – BP- 5/20 термopapасы,
3 – ток жетегі, 4 – графитті электрод

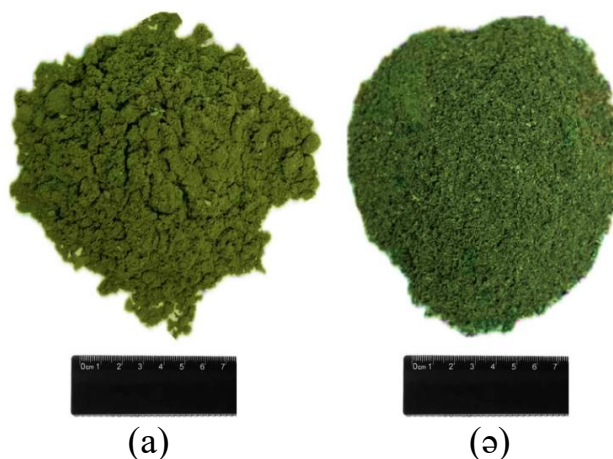
Сурет 4.2 – Кедергілі пешінің жұмысшы аймағы мен синтез барысы

Осы қағида бойынша пешке термиялық өңдеуден өткен күріш қауызынан дайындалған шикіқұрам материалы жүктеледі. Зертханалық кедергі пешінде оңтайлы карбидтену үрдісі 1600 °C температурада, 30 минуттық ұстау кезінде қамтамасыз етіледі. 300 гр пиролизденген күріш қауызына 45,32 гр мұнай

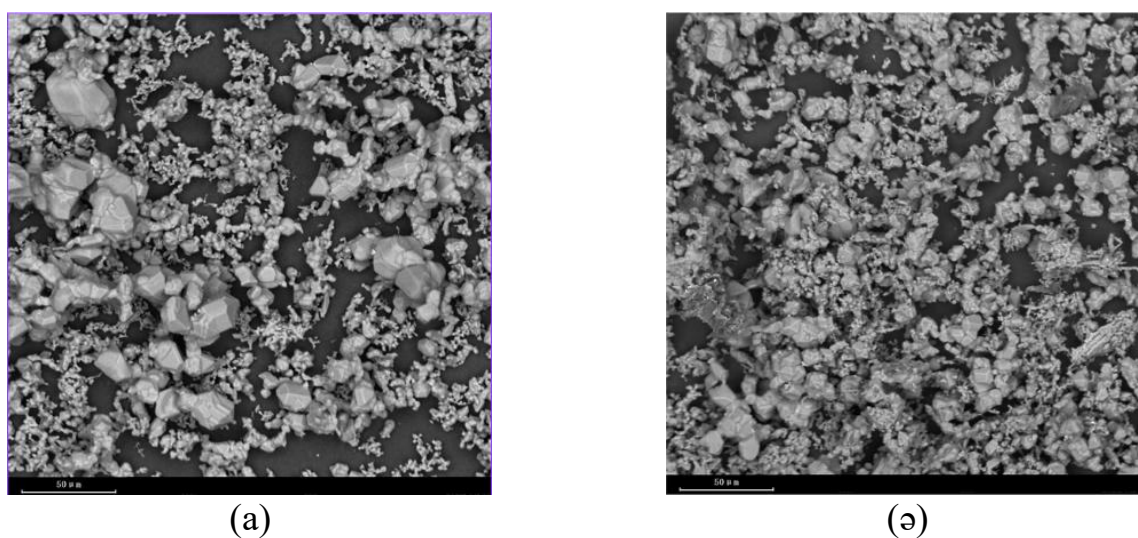
кокси қосылған ПЦД механикалық өңдеуден өткен шикіқұрам қоспасы пештің жұмысшы аумағына жүктелді. Синтез үрдісінен кейін 98,03 гр өнім алынды. Бұл жағдайда синтезделген SiC кезінде Si $90 \pm 1\%$ бөліп алу дәрежесін құрады. Алынған SiC зертханалық үлгілері 4.3-ші суретте көрсетілген (4.3-ші сурет (а) – микрокремнезем мен мұнай коксынан SiC, 4.3-ші сурет (ә) – күріш қауызынан алынған SiC). Алынған екі SiC үлгісі де жасыл реңкке ие, бұл өнімнің тазалығының жанама көрсеткіші болып табылады. Жасыл түсті SiC, әдетте, жоғары тазалықпен сипатталып, абразивті материалдар мен жартылай өткізгіштер өндірісінде қолданылады [129]. Алынған өнімдердің химиялық құрамы төменде 4.1-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 4.1 – Алынған өнімдердің химиялық құрамы, %

SiC	Si ₆	C _к	Fe	Al	CaO	SiO ₂
98,76	0,69	0,11	0,11	0,02	0,09	0,22
98,81	0,78	0,41	-	-	-	-



Сурет 4.3 – Алынған SiC үлгілері



Сурет 4.4 – Зертханалық SiC бөлшектерінің СЭМ-морфологиясы $\times 500$

СЭМ-бейнелерінде (4.4 сурет) SiC кристалдары айқын көрінеді, олар өзіне тән кедір-бұдырлы құрылымымен ерекшеленеді. Жасыл SiC ромб тәрізді пішіні бар ұсақ кристалдар түзеді. Кристалдардың өлшемдері диаметрі бойынша 70 микрометрден 350 микрометрге дейін өзгеріп отырады (4.4-ші сурет (а)). ЭДС әдісімен жүргізілген элементтік талдау үлгінің негізгі құрамының кремний мен көміртегіден тұратынын көрсетті, бұл SiC түзілгенін растайды. Спектрде кремнийге (Si) және көміртегіге (C) сәйкес келетін шыңдар байқалады, сондай-ақ бастапқы материалдардағы қоспаларға байланысты басқа элементтердің іздері анықталуы мүмкін. Сонымен қатар ЭДС спектрінде беткі қабатта SiO₂ болуына байланысты оттегінің (O) шыңдары да байқалады. 4.4-ші сурет (ә) негізгі кристалдық материалға жатпайтын шағын аймақтар көрінеді, бұл фазалық қоспалардың немесе қалдық материалдардың болуы мүмкін екенін көрсетеді [129].

СЭМ әдісі жасыл SiC құрылымын бейнелеуге мүмкіндік берді. Материалдың морфологиясы осы карбидке тән типтік сипатқа сәйкес келеді, SiC кристалдары айқын ажыратылады. Элементтік талдау үлгінің құрамының кремний мен көміртегіден тұратынын растады. Алайда қоспалардың болуы синтез үдерісінің кейбір ерекшеліктерін көрсетуі мүмкін, бұл өз кезегінде материалдың механикалық және электрлік қасиеттеріне әсер етуі ықтимал. Алынған өнімдердің ЭДС жалпы нәтижелері 4.2-ші кестеде көрсетілген. Жартылай сапалық көрсеткіш ретінде анықталған үлгілердің ЭДС нәтижелері бойынша толыққанды қорытынды жасауға болмайды, өйткені ЭДС жеңіл элементтерге біздің жағдайда көміртегіні анықтауда ауытқушылық өте жоғары болады.

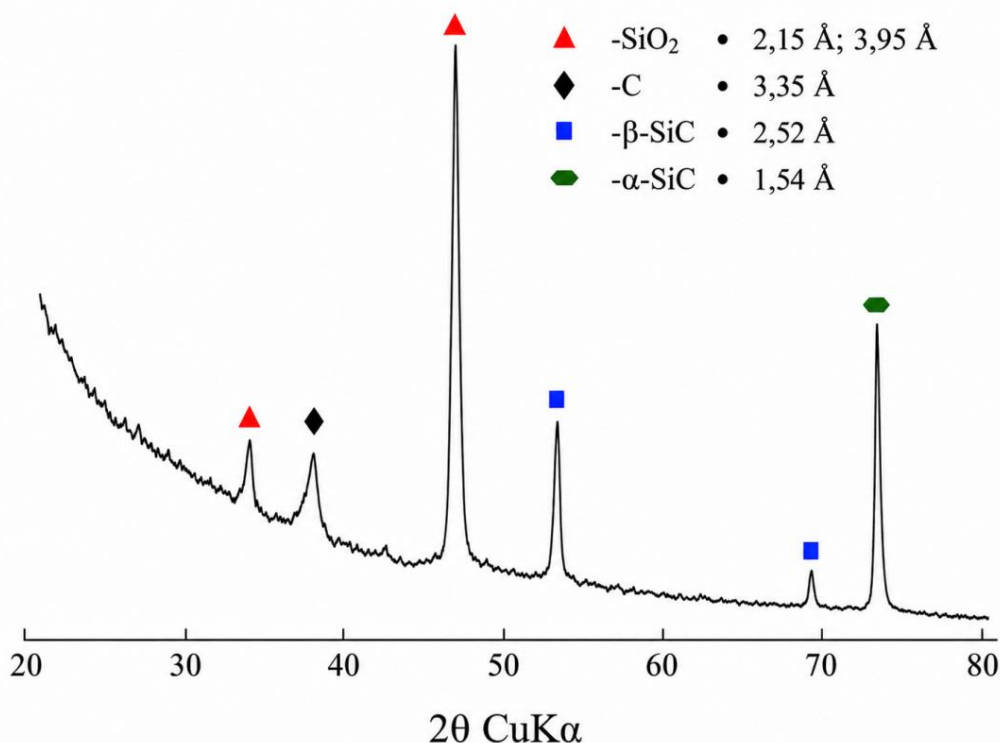
Кесте 4.2 – Алынған өнімдердің ЭДС нәтижелері

Элементтер	Сызық түрі	Массалық %
C	К серия	30,11-55,21
Si	К серия	45,79-69,89
Барлығы		100,00

Алынған SiC үлгілерін толық талдау мақсатында материалдардың фазалық құрамын және кристалдық құрылымын анықтауға арналған ДРОН-2 қондырғысында рентгендік фазалық талдау жүргізілді. Микрокремнезем мен мұнай коксынан, сондай-ақ күріш қауызы және мұнай коксынан алынған SiC үлгілері ұнтақ түрінде зерттелді. Зерттеу 2 θ бұрыштарының диапазонында жүргізіліп, дифракциялық шыңдардың интенсивтілігі өлшенді және алынған нәтижелер деректер базасымен салыстырылды. 4.5-ші суретте микрокремнезем мен мұнай коксынан алынған SiC-тің рентгенограммасы көрсетілген.

Механикалық белсендірілген микрокремнезем және мұнай коксы жүйесінен 1600 °C температурада синтезделген үлгінің рентгендік фазалық талдауы нәтижесінде SiC басым түзілуі анықталды. Дифрактограммада 2,52Å мәніне сәйкес келетін интенсивті шың байқалады, бұл кубтық құрылымды β -

SiC фазасының түзілуін сенімді түрде растайды. Сонымен қатар 1,54Å аймағында тіркелген шыңдар жоғары температуралық өңдеу барысында α-SiC полиморфты модификациясының қалыптаса бастағанын көрсетеді.



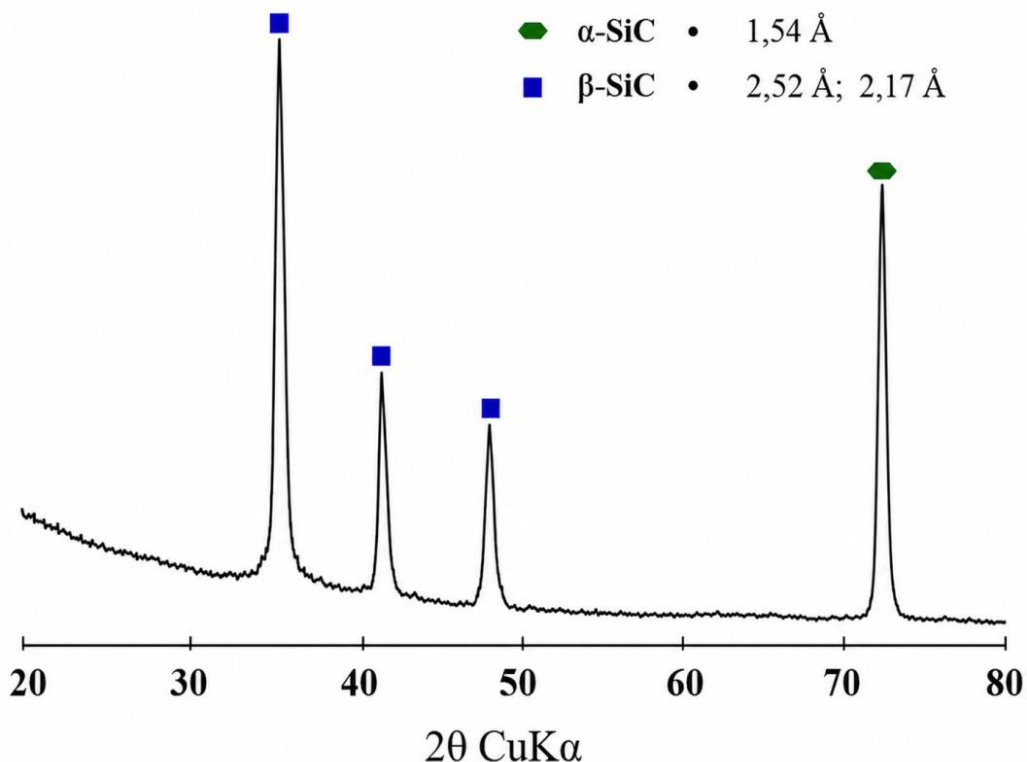
Сурет 4.5 – Микрокремнезем мен мұнай коксынан алынған SiC рентгендік дифрактограммасы

Рентгендік фазалық талдау нәтижелері синтезделген өнімде SiC (β-SiC) басым, α-SiC қосымша фаза ретінде) түзілуін көрсетеді, бұл механикалық белсендірілген шикіқұрамды қолдану арқылы SiC тиімді синтездеу мүмкіндігін растайды. РФТ нәтижелері синтез өнімінің құрамында SiC β және α полиморфтық түрлерінің түзілгені көрсетті. Дифрактограммада β-SiC фазасына тән негізгі дифракциялық шың 2,52 Å аралық жазықтықтығына сәйкес анықталды, бұл синтез нәтижесінде SiC басым түзілгенін дәлелдейді. α-SiC фазасына тән 1,54 Å шыңының байқалуы жоғары температуралық өңдеу барысында SiC гексагональды модификациясының түзіле бастағанын көрсетеді. Үлгі құрамында бастапқы шикізаттың қалдық фазалары ретінде SiO₂ (2,15 және 3,95 Å) және көміртегі (3,35 Å) анықталды. Бұл синтез үрдісінің аяқталуына қарамастан, бастапқы компоненттердің аздаған бөлігі реакцияға толық түспегенін көрсетеді. Қорытындылай келе рентгендік фазалық талдау нәтижелері синтез өнімінің негізгі фазасы SiC болып табылатынын және оның β-SiC фазасының басым түзілуімен сипатталатынын растады.

4.6-шы суретте күріш қауызы және мұнай коксынан алынған SiC рентгенограммасы көрсетілген.

ПЦД алдын ала механикалық белсендірілген пиролизденген күріш қауызы мен стехиометрияға жақын мөлшерде енгізілген мұнай коксы негізінде

синтезделген үлгінің рентгендік фазалық талдауы SiC басым түзілуін көрсетті. Дифрактограммада 1,54 Å мәніне сәйкес келетін жоғары интенсивті шың тіркелді, бұл SiC α -модификациясына (α -SiC) тән сипаттамалық шың болып табылады. Аталған шыңның қарқындылығы синтез үрдісінің тиімді өткенін және кристалдық SiC фазасының жақсы қалыптасқанын көрсетеді.



Сурет 4.6 – Күріш қауызынан алынған SiC рентгендік дифрактограммасы

Сонымен қатар 2,52 Å аймағында байқалатын шың SiC β -модификациясының (β -SiC) бар екенін дәлелдейді. Бұл β -SiC фазасының α -SiC-ке толық ауыспағанын және синтездің 1800 °C шамасындағы температурада жүргенін көрсетеді, өйткені $\beta \rightarrow \alpha$ фазалық ауысу әдетте жоғары температуралар мен ұзақ ұстау уақытын талап етеді.

2,17 Å мәніне сәйкес келетін әлсіз шың β -SiC фазасымен байланыстырылады. Бұл шыңның салыстырмалы түрде төмен интенсивтілігі бастапқы кремнеземнің басым бөлігінің карботермиялық тотықсыздану реакциясына қатысып, SiC айналғанын көрсетеді. Шикіқұрамның планетарлы центрифугалық диірменде өңделуі бөлшектер өлшемінің кішіреюіне, контактілік беттердің ұлғаюына және құрылымдық дефектілердің пайда болуына әкеліп, карботермиялық реакцияның кинетикасын айтарлықтай жеделдеткен. Пиролизденген күріш қауызының құрамындағы реакцияға қабілетті аморфты кремнезем мен көміртегінің жоғары белсенді күйі SiC түзілуін жеңілдетіп, α және β SiC фазаларының бір мезгілде қалыптасуына жағдай жасаған.

РФТ нәтижелері синтезделген өнімде SiC негізгі фаза ретінде түзілгенін,

оның ішінде β -SiC басым, ал α -SiC қосымша фаза ретінде сақталғанын көрсетеді [130].

4.2 SiC синтездеу бойынша камералы пеште зертханалық сынақ

SiC синтездеу бойынша камералы муфельді пеште зертханалық сынақтар жүргізілді. Зерттеу барысында шикіқұрам компоненттерін ПЦД-де 15, 30, 60 және 90 минут бойы механикалық өндеудің әсері қарастырылды. Салыстырмалы талдау жүргізу мақсатында диірменде өндеуден өтпеген бастапқы (0 минут) шикіқұрам материалынан да брикет таблеткалар дайындалды. Төменде 4.7-ші суретте дайындалған жалпы брикет таблеткалардың бейнесі көрсетілген.

Ұнтақталған және ұнтақталмаған шикіқұрамнан алынған материалдар брикет таблетка түрінде қалыптастырылып, одан әрі 1500, 1550, 1600 және 1650 °C температураларында камералы муфельді пеште қыздыруға берілді. Қыздыру барысында алынған брикеттер графитті тигельдерге салынды. Алдымен 5 брикет 0, 15, 30, 60 және 90 минут механикалық өндеуден өткен шикіқұрам қоспаларының брикеттері 1500 °C температурада қыздырудан 60 мин ұстап тұру уақытында өтті. Келесі брикеттер дәл осы ізбен 1550, 1600 және 1650 °C температураларда қыздырудан өтті.

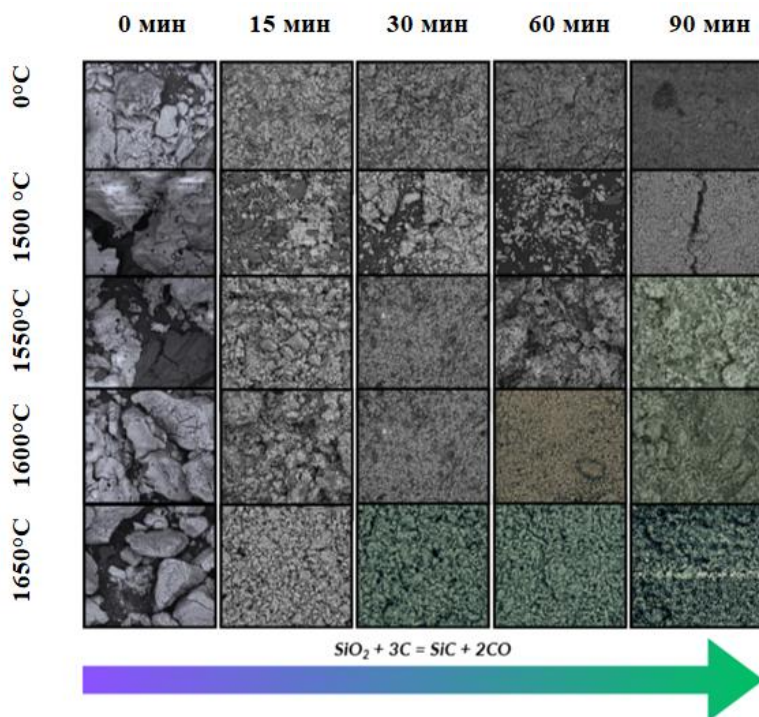
Осылайша, зерттеу механикалық өндеу уақыты (0-90 мин) мен синтез температурасының (1500-1650 °C) SiC түзілу қарқындылығына, фазалық құрамына және реакцияның жүру тиімділігіне әсерін кешенді түрде бағалауға бағытталды. ПЦД-де өндеу нәтижесінде алынған брикеттерде компоненттердің дисперстілігі мен біркелкі таралуы артып, бұл жоғары температурада жүретін карботермиялық реакциялар үшін анағұрлым қолайлы құрылымдық жағдайлардың қалыптасуына әсері зерттелді. Төменде 4.8-ші суретте алынған барлық қыздыру барысынан алынған өнімдердің СЭМ кескіндері мен нәтижелері көрсетілген.



Сурет 4.7 – Механикалық өңделген материалдардан дайындалған брикеттер

Муфельді пеште қыздырудан кейін брикеттердің 1000× ұлғайтумен алынған СЭМ-суреттері бөлшектер морфологиясында елеулі өзгерістердің орын алғанын көрсетеді. Бұл өзгерістер синтездің температуралық режимімен қатар, шикіқұрамды алдын ала механикалық өндеудің әсерімен де байланысты. Үлгілер құрылымы айқын аралық бөлшектік байланысы бар, микрондық өлшемдегі бөлшектерден тұратын тығыздалған агломераттардың түзілуімен сипатталады.

ПЦД өңделген шикіқұрамнан дайындалған брикеттер үшін неғұрлым біртекті микроқұрылым, ірі қуыстар үлесінің азаюы және бөлшектер арасындағы жанасу аймақтарының қарқынды күйдірілуі байқалады. Бөлшектер бұрышты пішінге және дамыған беткі құрылымға ие болады, бұл қатты фазалы карботермиялық реакциялардың жүруін және жаңа фазаның өсуін көрсетеді.



Сурет 4.8 - Муфельді пеште қыздырудан кейінгі брикет бөлшектерінің СЭМ-морфологиясы ($\times 1000$)

Ал ұнтақталмаған материалдан (0 мин) алынған үлгілер морфологиясының біркелкі еместігімен, ірі әрі біртекті емес агрегаттардың болуымен және бөлшектер арасындағы жанасу аймақтарының әлсіз дамуымен ерекшеленеді. Бұл қыздыру үрдісі кезінде кремнезем мен көміртегі арасындағы өзара әрекеттесу кинетикасының шектеулі екенін білдіреді.

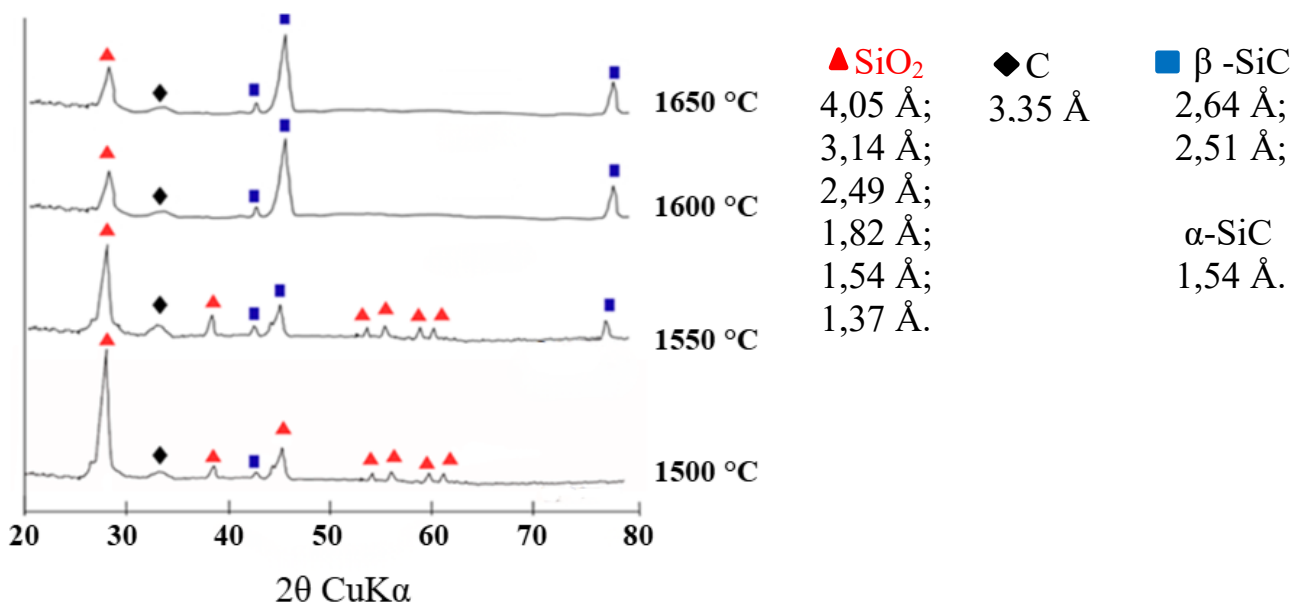
СЭМ талдау шикіқұрамды алдын ала механикалық өңдеу қыздыру үрдісін қарқындататынын, неғұрлым тығыз әрі біртекті микроқұрылымның қалыптасуына және SiC синтездеу үшін қолайлы жағдайлардың жасалуына ықпал ететінін растайды.

Жүргізілген тәжірибелер сериясы механикалық өңдеу ұзақтығы мен синтез температурасы арасындағы өзара байланысты анықтауға және SiC синтезінің оңтайлы режимдерін негіздеуге бағытталды.

Сынақ нәтижелері қыздыру уақыты мен температурасы SiC синтездеу үрдісіне елеулі әсер ететінін көрсетті. ПЦД-де механикалық өңдеу уақыты ұзарған сайын шикіқұрамның реакциялық белсенділігі артатыны, соның нәтижесінде SiC тиімді синтезіне қол жеткізілетіні анықталды.

Температура да реакцияның жеделдеуінде шешуші рөл атқарады. SiC ең жоғары мөлшері 1600 °C температурада, әсіресе ПЦМ-де 90 минут өңделген

жағдайда алынды. Бұл жоғары температуралардың бастапқы материалдардың SiC неғұрлым толық айналуына ықпал ететінін, әсіресе олар алдын ала механикалық өңдеуден өткен кезде, айқын көрсетеді. Алынған 90 минуттық механикалық өңдеуден өткен шикіқұрам материалдарынан синтезделген өнімдерінің РФТ нәтижесі 4.9-шы суретте көрсетілген.



Сурет 4.9 – Алынған өнімдердің рентгендік дифрактограммалары

Рентгенограммаларды салыстыру нәтижесінде температураның жоғарылауымен SiC фазасының түзілу қарқындылығының артатыны анықталды. 1500 °C температурада дифрактограммада SiO₂ фазасына тән көптеген дифракциялық шыңдар байқалады, бұл кремний диоксидінің едәуір бөлігі реакцияға толық түспегенін көрсетеді. β-SiC фазасына тән әлсіз шыңдар ғана тіркелген, ал қалдықты көміртегінің болуы 3,35 Å шыңымен расталады.

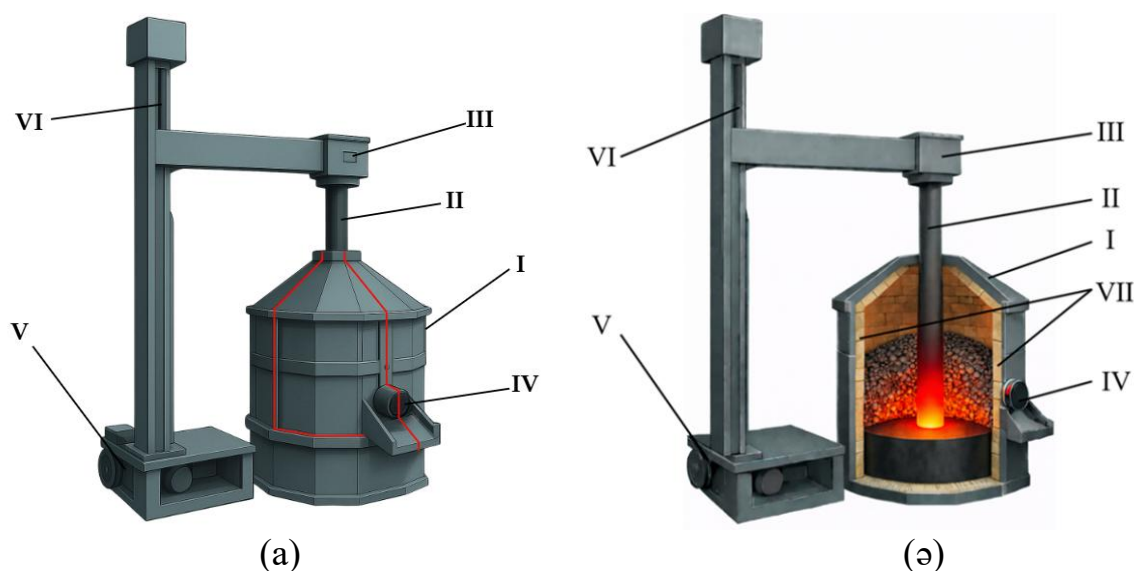
Синтез температурасын 1550 °C-қа дейін арттырғанда SiO₂ фазасының қарқындылығы төмендеп, β-SiC фазасына тән шыңдардың айқындала бастағаны байқалады. Бұл SiC түзілу үрдісінің белсенді жүргенін және карботермиялық тотықсыздану реакциясының қарқындылығы артқанын көрсетеді. 1600 °C температурада β-SiC фазасының негізгі дифракциялық шыңдарының қарқындылығы едәуір өседі, ал SiO₂ фазасына тән шыңдардың саны мен қарқындылығы азаяды. Бұл температурада кремний диоксидінің негізгі бөлігі көміртегімен әрекеттесіп, SiC айналғанын айқындайды. 1650 °C температурада β-SiC фазасына тән 2,64; 2,51 Å және α-SiC модификациясына тән 1,54 Å шыңдар ең жоғары қарқындылықпен байқалады, ал SiO₂ фазасына тән шыңдар жойылған. Бұл синтез температурасының жоғарылауымен SiC түзілу дәрежесінің артқанын және өнімнің негізгі фазасы β-SiC екенін дәлелдейді. Қалдық көміртегіге тән әлсіз шыңның сақталуы көміртегінің аздаған бөлігінің реакцияға толық түспегенін көрсетеді. Рентгендік фазалық талдау нәтижелері синтез температурасының жоғарылауымен SiC түзілуі

жоғарылайтынын дәлелдейді. Ал 1650 °C 60 мин ұсталу кезінде алынған үлгіде β -SiC фазасының қарқындылығы жоғары болатындығы анықталды.

4.3 Қуаттылығы 100 кВ·А электр кедергілі пешінде SiC синтездеу

Синтез үрдісін термодинамикалық және зертханалық жағдайда алудың нәтижелеріне сүйене отырып, қуатталығы 100 кВ·А кендітермиялық пешінде SiC алудың ірі-зертханалық сынақтар жүргізілді. Ірі-зертханалық сынақтар микрокремнезем мен мұнай коксынан SiC синтездеуден басталды. Термодинамикалық модельдеу нәтижелеріне сай $\text{SiO}_2/\text{C} = 1; 1,5; 2$ арақатынасын сақтай отырып, синтез жүргізілді. Синтез үрдісі 4.10-шы суретте сұлбасы көрсетілген пеште жүргізілді. Пештің құрылысы диаметрі 100 мм болатын бір графитті электродпен (II) жабдықталған, оның орнын басқару жетекті қозғалтқышпен (V) байланысқан электродұстағыш (III) арқылы жүзеге асырылады, ал электродұстағыш бұрандалы өзек (VI) көмегімен жоғары-төмен қозғалады. Пештің жұмыс аймағы шамотты кірпіштермен (VII) қаланған. Пеш жоғары температуралы синтез өнімдерін кейіннен зерттеуге мүмкіндік беретін конструкциялық элементтермен жабдықталған. Корпус қалыңдығы 5 мм болатын болат табақтан (I) жасалған, ал сұйық өнімдерді ағызуға арналған (IV) ағынөзек біздің жағдайда қолданылмайды [131].

Корпустың алдыңғы сол жақ панелі пеш толық салқындағаннан кейін алынады, бұл пештің ішкі кеңістігіне қолжетімділікті жеңілдетеді және жоғары температуралы үрдістерден кейінгі ішкі жағдайды көзбен көруге мүмкіндік береді (4.10-шы суретте (а) қызыл сызықтармен белгіленген). Кендітермиялық пештегі стандартты балқытулардан негізгі айырмашылығы – біздің жағдайда сұйық балқымаларды шығару үшін арналған ағынөзек (IV) қолданылмайды. Синтез аяқталғаннан кейін пеш ажыратылып, салқындатылады.



Сурет 4.10 – Қуаттылығы 0,1 МВ·А электр кедергілі пешінің:
(а) – ашылмаған, (б) – ашылған сұлбалық бейнесі

SiC синтездеу үшін пеш электрлік кедергі режимінде жұмыс істеді. Ток

жеткізуші электрод түптік электродпен тұйықталған, ал токтың шикіқұрам қабаты арқылы өтуі кезінде бөлінетін жылу есебінен кендітермиялық пеште синтез үрдісі жүзеге асырылды. Қосымша түрде пеш шаңұстағыш сүзгісі бар газ тазарту жүйесімен жабдықталған.

Металлургиялық жоғары температуралы SiC синтезінде шикіқұрам материалдарын алдын ала дайындау қажет, ол материалдардың оңтайлы кесектеу дәрежесіне жеткізуді қамтиды. Себебі дисперсті шикіқұрамды ұнтақ күйінде беру елеулі шығындарға, қарқынды шаң түзілуіне және технологиялық жабдықтың, біздің жағдайда кендітермиялық пештің, тозуының артуына әкеледі. Осыған байланысты бастапқы материалдар – микрокремнезем әртүрлі үлестегі тотықсыздандырғыш арақатынасына сай брикеттеу әдісімен кесектеуден өткізілді. Шикіқұрамды брикеттеу ZZXM-4 маркалы брикеттеу машинасында жүргізілді. Брикеттеу валиктерінің ені мен диаметрі сәйкесінше 250 мм және 360 мм құрайды, ал техникалық сипаттамаларға сәйкес брикеттеу машинасының жалпы престеу күші 15 т. Брикеттелген шикіқұрам материалдарының құрамы 4.3-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 4.3 – Брикеттеуге арналған бастапқы микрокремнезем және мұнай коксынан тұратын шикіқұрам материалдарының құрамы, кг

№	Партия салмағы	Микрокремнезем	Құрамындағы SiO ₂	Мұнай коксы	Құрамындағы С	SiO ₂ / С арақатынасы
1	10	4,91	4,63	5,09	4,63	1
2	10	5,93	5,59	4,07	3,71	1,5
3	10	6,67	6,29	3,33	3,04	2

Шикіқұрам қоспасын брикеттеу машинасында брикеттегеннен кейін сурет 4.11 (а) көрсетілген брикеттер алынды. 4.11 (б) суретте SiC синтезі үрдісін қарқындату үшін ұсатылған брикеттер көрсетілген.



(а)



(ә)

Сурет 4.11 – Шикіқұрам қоспасынан алынған брикеттердің:
(а) – брикеттердің бастапқы; (ә) – қайта ұсақталған бейнесі

SiC синтезінің бірінші нұсқасында бірінші партияның ірі брикеттері 90-95 А тұрақты жүктеме кезінде 7 сағат бойы синтезделді. Шикіқұрам пешке кезең-кезеңімен жүктелді: әр сағат сайын пешке 2 кг материал қосылып отырды. Осылайша, бес сағат ішінде шикіқұрамның бүкіл партиясы жүктелді, содан кейін берілген жағдайларда екі сағаттық ұстап тұру жүргізілді. Алынған үлгілерге химиялық талдау, РФТ талдаулары жүргізілді. Синтез үрдісі 4.12-ші суретте көрсетілген.

Синтез барысында шикіқұрам компоненттерінің ыдырауы мен өзара әрекеттесуіне байланысты қарқынды газ бөліну құбылыстары байқалды. Қыздырудың бастапқы кезеңдерінде ылғал мен ұшпа қосылыстардың жойылуы жүріп, газдардың бөлінуімен қатар жүрді. Температураның одан әрі жоғарылауында SiO_2 көміртегімен тотықсыздану реакциялары өтіп, көміртегі оксиді (CO) түзілді, бұл да белсенді газ бөлінумен сипатталды.



Сурет 4.12 – SiC синтездеу үрдісінің пеш мойындығындағы бейнесі

Аталған үрдісте брикеттердің құрылымының борпылдақтануына және реагенттер арасындағы жанасудың күшеюіне ықпал етті. Ұстап тұру уақыты аяқталғаннан кейін пеш ажыратылып, бөлме температурасына дейін табиғи түрде салқындауға қалдырылды, бұл шамамен бір тәулікті құрады. Салқындату аяқталған соң үрдістің өту сипатын визуалды бағалау және қосымша зерттеулер жүргізу мақсатында пештің сол жақ бөлігі болтты байланыстарынан шешіліп,

ағытылды. 4.13-ші суретте сол жақ бөлігі ашылған пештің жалпы көрінісі көрсетілген.



Сурет 4.13 - SiC синтездеу үрдісінен кейін ашылған пештің бейнесі

Пешті бөлшектегеннен кейін барлық өнімдер өлшенді. Жүктелген брикеттердің жалпы массасы 10 кг. Эксперимент аяқталған соң пештен 5,35 кг материал алынды, оның ішінде 3,12 кг реакцияға түспеген брикеттерді, ал 2,23 кг – күйеженің тектелген қатты өнімді құрады. 4.14-ші суретте алынған күйеженің тектелген материалдың көрінісі көрсетілген. Жентектелген материал негізінен электрод маңында шоғырланған, өйткені жоғары температуралық көрсеткіштер осы аймаққа тән болғандықтан негізгі өнімдер электрод айналасында жинақталады. $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ қатынасында көміртегі артық болғанымен, SiC шығымы 72 % құрады. Масса жоғалуы негізінен CO және SiO буларының түзілуімен байланысты. Реакцияға түспеген 3,12 кг брикеттердің болуы үрдістің толық жүрмегенін көрсетеді. Ірі-зертханалық жағдайда алынған өнімнің химиялық құрамы 4.4-ші кестеді көрсетілген.

Кесте 4.4 – $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ қатынасында алынған өнімнің химиялық құрамы, %

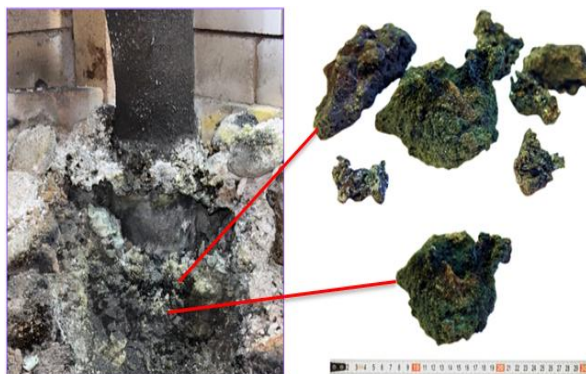
SiC	Si ₆	C _к	Fe	Al	CaO	SiO ₂
84,73	1,25	7,97	0,01	0,06	0,07	5,16

$\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ қатынасында синтезделген өнімнің химиялық құрамын талдау нәтижесінде негізгі фаза SiC екені анықталды. Алынған өнімде 84,73 % SiC түзілуі карботермиялық синтездің жүргенін көрсетеді. Алайда өнімде қалдық көміртегінің 7,97 % сақталуы артық көміртегілік режим болғандығын растайды.

Өнім құрамындағы 5,16 % кремнийдің қос тотығының болуы ірі кесекті

шикіқұрам материалдарының толық әрекеттеспегенін көрсетеді.

Синтез аяқталғаннан кейін пеш материалдарын алу және жинауға байланысты барлық операциялар аяқталған соң, екінші партия брикеттермен келесі тәжірибені жүргізу үшін пеш қайтадан жиналды. Шамотты кірпіш қабаты қалпына келтірілді, пеш корпусы болттармен бекітілді, ал қосылу орындарына герметизациялау үшін асбест материалы салынды.



Сурет 4.14 – Микрокремнезем және мұнай коксы құрамындағы $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ арақатынасы кезіндегі синтезделген материал

Синтездің екінші нұсқасы бірінші тәжірибеге ұқсас тізбек бойынша жүргізілді: үрдіс ұзақтығы 90–95 А тұрақты жүктеме кезінде 7 сағатты құрады. Шикіқұрамды жүктеу де кезең-кезеңімен жүзеге асырылды – әр сағат сайын 2 кг-нан, бес сағат ішінде материалдың бүкіл партиясы енгізілді, содан кейін берілген жағдайларда екі сағаттық ұстап тұру кезеңі өтті.

Бірінші тәжірибе нәтижелері бойынша алынған брикеттердің толық реакцияға түспегені анықталды, бұл олардың ірі өлшемдерімен және реакциялық қабілетінің шектеулі болуымен түсіндіріледі. Үрдісті қарқындату мақсатында келесі екі эксперимент ұсатылған брикеттерді қолдану арқылы жүргізілді, бұл реакцияның біркелкі өтуін және компоненттердің өзара әрекеттесу дәрежесінің артуын қамтамасыз етті. Брикеттер 15-20 мм фракцияға дейін ұсатылды, ал ұсақ фракцияның артық мөлшері елеуішті диірменде еленіп алынды. Синтез үрдісі 4.15-ші суретте көрсетілген.

Ұсатылған брикеттерді қолдану жағдайында синтез үрдісі анағұрлым қарқынды әрі біркелкі өтті. Бөлшектер өлшемінің кішіреюі реакциялық беттің ұлғаюын қамтамасыз етіп, шикіқұрам компоненттерінің өзара әрекеттесуін күшейтті. Бірінші нұсқадағыдай, бастапқы кезеңдерде ылғал мен ұшпа заттардың жойылуы байқалып, бұл газ бөлінумен қатар жүрді.

Шикіқұрамның толық қыздырылуына қол жеткізілді, бұл 4.16-шы суретте айқын көрсетілген. Ірі кесекті брикеттерді қолданған жағдайда шикіқұрам көлемінің бүкіл бойымен мұндай біркелкі қыздыру болмағаны 4.13-ші суреттен белгілі.

Толық 7 сағаттық синтез тәжірибесі аяқталғаннан кейін пеш ажыратылып, одан әрі салқындауға қалдырылды. Салқындату аяқталған соң, бірінші синтез нұсқасындағыдай, үрдістің өту сипатын визуалды бағалау және

қосымша зерттеулер жүргізу мақсатында пештің сол жақ бөлігі бөлшектелді.



Сурет 4.15 – Ұсақталған брикеттермен синтездеудің көрінісі

Пешті бөлшектегеннен кейін алынған барлық өнімдер өлшенді. Эксперимент аяқталған соң пештен 4,94 кг материал алынды, оның ішінде 1,96 кг – қайтарылатын материалдар, ал 2,98 кг – күйеженіктелген қатты өнім. 4.16 суретте алынған күйеженіктелген материалдың көрінісі және электрод маңындағы шикіқұрамның бейнесі көрсетілген. $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$ қатынасында SiC шығымы 80 % дейін артты. Екінші ірі зертханалық синтез нәтижесінде алынған өнімнің химиялық құрамы 4.5-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 4.5 – $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$ қатынасында алынған өнімнің химиялық құрамы, %

SiC	Si ₆	C _к	Fe	Al	CaO	SiO ₂
97,86	0,13	1,1	0,01	0,06	0,05	0,02

$\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$ қатынасында синтезделген өнімнің химиялық құрамын талдау барысында өнімнің негізгі құраушысы SiC екендігі анықталды. Бұл көрсеткіш зерттелген үлгілер ішіндегі ең жоғары мәнге жетті. Анықталған бұл көрсеткіш шикіқұрам қатынасының карботермиялық синтез үрдісі үшін SiO_2 толық дерлік SiC айналғанын көрсетеді. Қалдық кремнийдің аз ғана мөлшерде болуы реакцияның іс жүзінде толық аяқталғанын көрсетеді.



Сурет 4.16 – Микрокремнезем және мұнай коксы құрамындағы $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$ арақатынасы кезіндегі синтезделген материал

Шикіқұрамның үшінші партиясымен жүргізілген үшінші синтез нұсқасы сол принцип бойынша өткізілді. Пешті бөлшектегеннен кейін алынған барлық өнімдер өлшенді. Эксперимент аяқталған соң пештен 4,92 кг материал алынды, оның ішінде 2,95 кг – қайтарылатын материалдар, ал 1,97 кг – күйеженіктелген қатты өнім болды. $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында көміртегі мөлшерінің стехиометриялық қатынастан төмен болуы SiC түзілуін шектеп, қатты өнім шығымының 47 %-ға дейін төмендеуіне әкелді. Көміртегі жетіспеген жағдайда SiO буларының жоғалуы артып, SiC шығымы айтарлықтай төмендейді. Алынған өнімнің суреті 4.17-ші суретте көрсетілген. Үшінші ірізертханалық синтез нәтижесінде алынған өнімнің химиялық құрамы 4.6-шы кестеде көрсетілген.

Кесте 4.6 – $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында алынған өнімнің химиялық құрамы, %

SiC	Si ₆	Fe	Al	CaO	SiO ₂
79,91	7,24	0,01	0,06	0,05	11,02

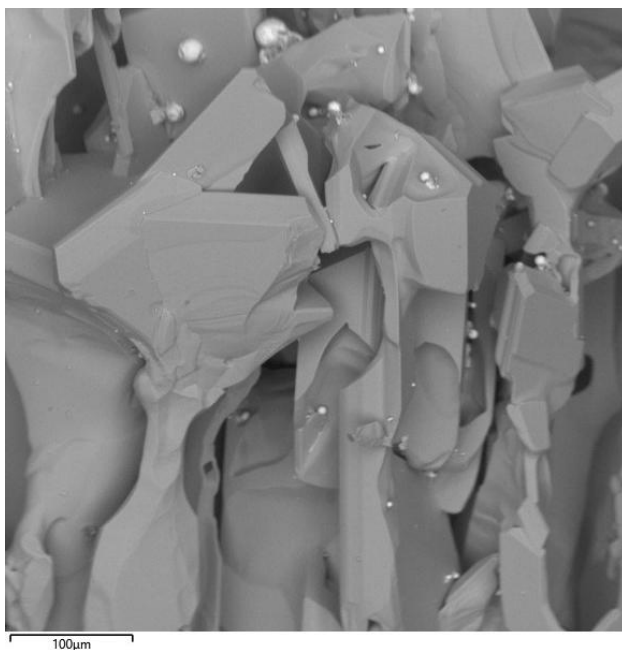
$\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында синтезделген өнімнің химиялық құрамының нәтижелері бойынша өнім 79,91 % SiC тұратындығы анықталды. $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ және $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$ қатынастарына қарағанда SiC мөлшері төмен. Өнім құрамындағы қалдық кремнийдің қос тотығының 11,02 % сақталуы, шикіқұрамда SiO₂ артықшылығы мен тотықсыздандырғыштың жеткіліксіз болғандығын көрсетеді. Сондықтан бұл арақатынастаға шикіқұрам қоспасынан SiC синтездеу үшін оңтайлы емес екендігін көрсетеді.



Сурет 4.17 – Микрокремнезем және мұнай коксы құрамындағы $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ арақатынасы кезіндегі синтезделген материал

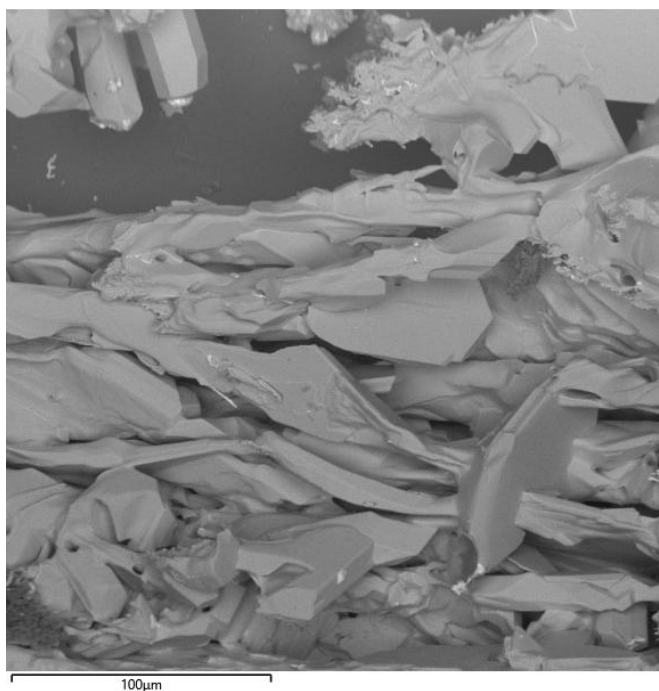
Үш синтез нұсқасы аяқталғаннан кейін алынған материалдар кешенді аналитикалық әдістерді қолдана отырып мұқият зерттелді.

4.18-ші суретте бірінші партия ірі брикеттермен синтезделген өнімнің СЭМ морфологиясы көрсетілген.



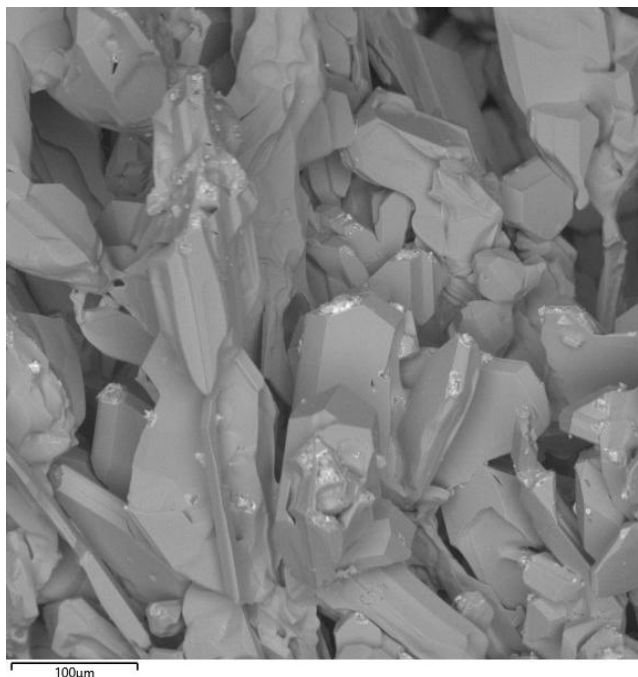
Сурет 4.18 - Бірінші партия брикеттермен синтез бөлшектерінің
×1000 есе үлкейтілген СЭМ морфологиясы

СЭМ кескінінде $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ арақатынасында микрокремнезем мен мұнай коксы негізінде дайындалған брикеттердің бірінші партиясынан алынған синтез өнімі көрсетілген. Алынған өнім негізінен жазық пішінді түйіршіктермен сипатталады. Суретте айқын бұрышты қырлары бар ірі, пішіні дұрыс емес кристалдар, сондай-ақ бір-бірімен күйеженектелген бөлшектердің агрегаттары байқалады.



Сурет 4.19 – Екінші ірі-зертханалық синтез бөлшектерінің
×1000 есе үлкейтілген СЭМ морфологиясы

4.19-шы суретте $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$ қатынасында жүргізілген екінші ірі ауқымды зертханалық синтез нәтижесінде алынған өнім бөлшектерінің морфологиясын сипаттайтын СЭМ кескіндері келтірілген. Бірінші тәжірибедегідей, ірі кристалдар өзіне тән бұрышты қырлары бар пішіні дұрыс емес морфологиямен сипатталады.



Сурет 4.20 – Үшінші ірі-зертханалық синтез бөлшектерінің $\times 1000$ есе үлкейтілген СЭМ морфологиясы

4.20-шы суретте $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында кедергілі пеште жүргізілген үшінші ірі ауқымды зертханалық синтез нәтижесінде алынған өнім бөлшектерінің морфологиясын сипаттайтын СЭМ кескіні көрсетілген. SiC кристалдары айқын қалыптасқан қырлары бар, негізінен бұрышты пішіндерімен сипатталады.

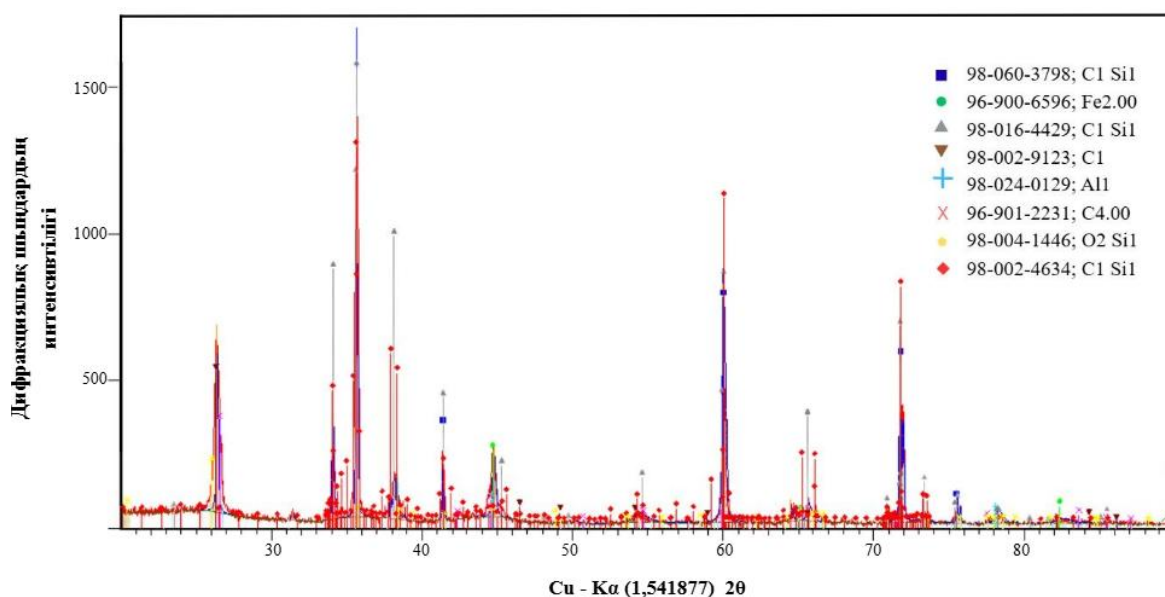
Үшінші ірі ауқымды зертханалық синтез ($\text{SiO}_2/\text{C} = 2$) нәтижесінде алынған өнімге жүргізілген жартылай сандық ЭДС талдауы материалдың негізінен кремний мен көміртегіден тұратынын көрсетті. ЭДС деректеріне сәйкес, өнім құрамындағы кремний мен көміртегіден тұрады, бұл SiC фазасының түзілуін растайды. Кремнийдің салыстырмалы түрде жоғары үлесі мен металдық қоспалардың болуы көміртегі жетіспейтін синтез шарттарына сәйкес келеді, бұл SiO_2 толық карботермиялық тотықсыздануын шектейді. Алынған нәтижелер $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында SiC түзілуі үшін жағдайлардың салыстырмалы түрде қолайсыз екенін көрсететін рентгендік дифракция (РФТ) деректерімен жақсы үйлеседі.

Кристал беттерінде тегіс аймақтармен қатар айқын жарықшақтар мен өсу ақаулары бар бөліктердің кездесуі кристалдану үдерістерінің біркелкі еместігін көрсетеді. Бақыланған морфологиялық әртектілік кристалдардың қарқынды өсу аймақтары мен жергілікті қайта кристалдану зоналарының қатар жүруін

меңзейді. Материалдың жалпы құрылымы айқын қалыптасқан кристалдық қырлары бар қатты SiC фазасының түзілгенін растайды.

SiC синтезделу толықтығын бағалаудың анағұрлым дәл әдісі РФТ болып табылады. 4.21-4.23-ші суреттерде тиісінше синтезделген өнімнің бірінші, екінші және үшінші партиялары үшін алынған РФТ талдау нәтижелері келтірілген.

4.21-ші суретте көрсетілген, $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ қатынасында синтезделген үлгіге жүргізілген РФТ талдау нәтижелері көпфазалы жүйенің түзілгенін көрсетті. Негізгі фаза ретінде SiC анықталды. Дифрактограммада β -SiC фазасына сәйкес келетін қарқынды дифракциялық максимумдардың болуы карботермиялық синтездің сәтті өткенін және кристалдық SiC түзілуін растайды.



Сурет 4.21 – Бірінші ірі-зертханалық жағдайда синтезделген өнімнің рентгендік дифрактограммасы

Негізгі SiC фазасымен қатар, қалдық көміртегіге тән дифракциялық шыңдар да тіркелді. Бұл құбылыс таңдалған SiO_2/C қатынасында шикіқұрамның көміртегі артықтығымен сипатталатынын көрсетеді. Қалдық көміртегінің болуы термодинамикалық модельдеу нәтижелерімен сәйкес келеді, өйткені $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ жағдайында тотықсыздандырғыштың артық мөлшері болжанады. Мұндай шарттарда көміртегінің бір бөлігі синтез аяқталғаннан кейін қатты фаза құрамында сақталады.

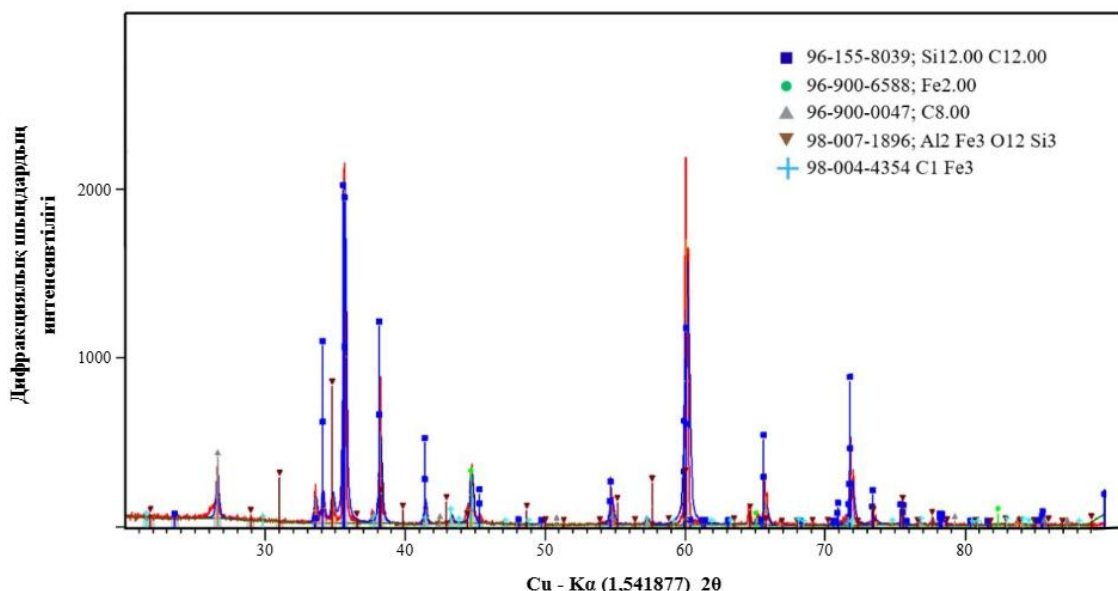
Сонымен қатар, темірқұрамды және алюмосилицидті фазаларға (Fe, Fe–Al–Si) сәйкес келетін әлсіз дифракциялық максимумдар байқалды. Бұл фазалардың түзілуі бастапқы микрокремнезем құрамындағы қоспа компоненттердің болуымен байланысты деп есептеледі. Аталған максимумдардың қарқындылығы SiC шағылысуларына қарағанда айтарлықтай төмен, бұл олардың екінші реттік қоспа фазалар екендігін көрсетеді.

РФТ талдау нәтижелері $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ қатынасында SiC басым фаза ретінде түзілетінін дәлелдейді. Алайда көміртегінің артық жағдайлары қалдық

көміртегінің сақталуына және екінші реттік фазалардың түзілуіне ықпал етеді, бұл мақсатты өнімнің тазалығы мен кремнийді бөліп алу дәрежесіне теріс әсер етуі мүмкін. Шындардың орналасу орындары мен салыстырмалы қарқындылықтарын талдау нәтижелері бойынша $2\theta = 35,6^\circ, 41,4^\circ, 60,0^\circ, 71,8^\circ$ және $75,4^\circ$ (Cu K α сәулеленуі) мәндеріндегі негізгі шағылысулар гексаганалды SiC α -SiC (102), (110) кристаллографиялық жазықтықтарына сәйкес келеді.

4.22-ші суретте екінші синтез барысында алынған өнімнің рентгенограммасы көрсетілген.

4.22-ші суретте көрсетілген, SiO₂/C = 1,5 қатынасында синтезделген үлгіге жүргізілген РФТ нәтижелері жоғары кристалдану дәрежесіне ие, негізінен карбидті фазадан тұратын жүйенің түзілгенін көрсетті. Негізгі фаза ретінде SiC анықталды. Дифрактограммада SiC-ке сәйкес келетін қарқынды және айқын дифракциялық шындардың болуы таңдалған шикіқұрам құрамында карботермиялық синтездің тиімді жүргенін дәлелдейді.



Сурет 4.22 – Екінші ірі-зертханалық жағдайда синтезделген өнімнің рентгендік дифрактограммасы

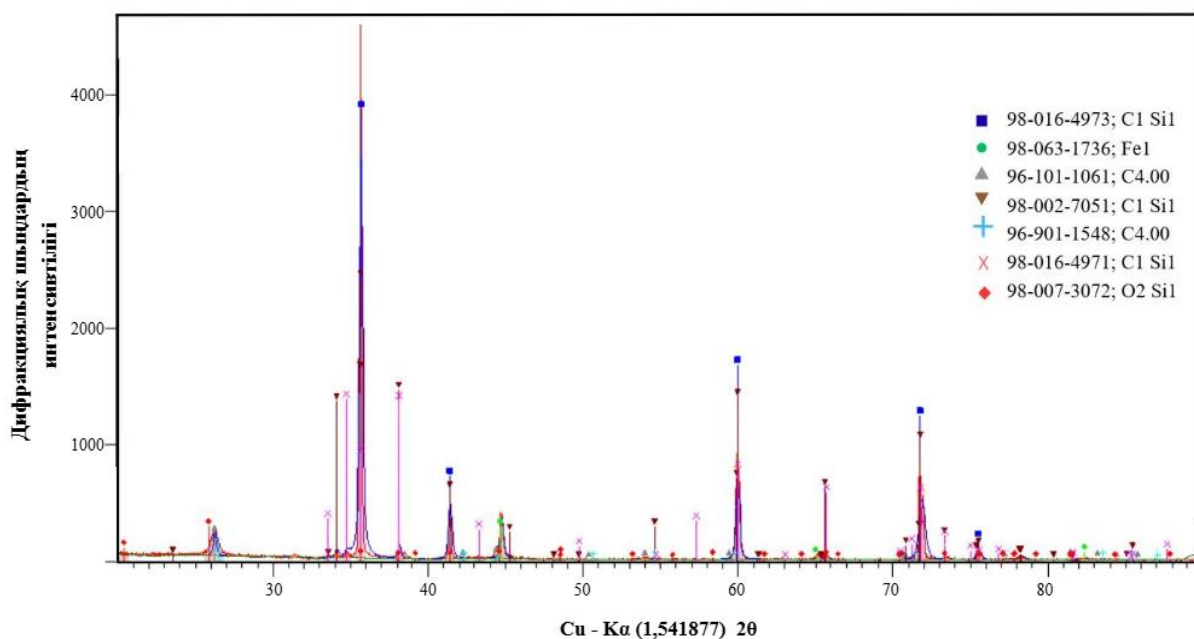
$2\theta = 35,6^\circ, 41,4^\circ, 60,0^\circ, 71,8^\circ$ және $75,4^\circ$ (Cu K α сәулеленуі) мәндеріндегі негізгі дифракциялық шындар гексаганалды SiC (111), (200), (220), (311) және (222) кристаллографиялық жазықтықтарына сәйкес келеді. Аталған шағылысулардың салыстырмалы қарқындылықтары α -SiC фазасына тән болып табылады, бұл синтез нәтижесінде гексаганалды SiC модификациясының басым түзілгенін растайды.

Негізгі SiC фазасымен қатар, қалдық көміртегіге сәйкес келетін әлсіз дифракциялық шындар да анықталды. Олардың төмен қарқындылығы тотықсыздандырғыштың тек аз мөлшері ғана реакцияға қатыспай қалғанын көрсетеді, бұл таңдалған SiO₂/C қатынасының стехиометриялық мәнге жақын екенін білдіреді. Бұл байқау термодинамикалық модельдеу нәтижелерімен де жақсы сәйкес келеді.

Сонымен қатар, темірқұрамды және кремнийқұрамды фазалардың мардымсыз іздері байқалды. Бұл фазалардың түзілуі бастапқы шикізат материалдарының қоспалық құрамымен немесе шикіқұрамның пештің құрылымдық элементтерімен өзара әрекеттесуінен туындауы мүмкін. Олардың үлесі өте аз және мақсатты өнімнің фазалық құрамына елеулі әсер етпейді.

РФТ талдау нәтижелері $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$ қатынасы SiC синтездеу үшін ең қолайлы жағдайларды қамтамасыз ететінін көрсетеді. Аталған шарттарда кубтық β -SiC модификациясы басым түрде түзіледі.

4.23-ші суретте үшінші синтез бойынша алынған өнімнің рентгенограммасы көрсетілген.



Сурет 4.23 – Үшінші ірі-зертханалық жағдайда синтезделген өнімнің рентгендік дифрактограммасы

4.23-ші суретте көрсетілген, $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында синтезделген үлгіге жүргізілген РФТ нәтижелері көпфазалы жүйенің түзілгенін көрсетті. SiO_2/C қатынасы төмен үлгілермен салыстырғанда карбидті фазаның үлесі айтарлықтай азайғаны байқалады. Дифрактограммада SiC-ке сәйкес келетін шыңдар тіркелгенімен, олардың қарқындылығы оңтайлы құрамда ($\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$) алынған үлгілермен салыстырғанда едәуір төмен. Бұл карботермиялық синтездің тиімділігі төмен екенін көрсетеді.

$2\theta = 35,6^\circ, 41,4^\circ, 60,0^\circ, 71,8^\circ$ және $75,4^\circ$ (Cu K α сәулеленуі) мәндеріндегі негізгі дифракциялық шыңдар гексаганалды SiC (102) және (110) кристаллографиялық жазықтықтарына сәйкес келеді. Аталған шағылысулардың салыстырмалы қарқындылықтары карбидті фаза ретінде SiC бар екенін растайды, алайда оның мөлшері шектеулі екені анықталды.

SiC фазасымен қатар, дифрактограммада кремний диоксидіне және қалдық көміртегіге тән шыңдар айқын байқалады. Бұл шикіқұрам құрамында көміртегінің жетіспеуіне байланысты SiO_2 -нің толық карботермиялық

тотықсыздануы жүзеге аспағанын көрсетеді. Аталған фазалардың болуы $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасының қолайсыз екенін дәлелдейді. Бұл байқау көміртегі жетіспейтін жағдайларда SiC тұрақтылығының төмендейтінін болжайтын термодинамикалық модельдеу нәтижелерімен толық сәйкес келеді.

РФТ талдау нәтижелері $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында SiC синтездеу үдерісінің толық жүрмейтінін көрсетеді. Бұл жағдайда кубтық $\beta\text{-SiC}$ фазасы шектеулі мөлшерде ғана түзіледі, ал кремнийдің едәуір бөлігі оксидті фазалар құрамында сақталады. Алынған нәтижелер аталған құрамның SiC-ті тиімді алу үшін қолайсыз екенін растайды.

Келесі кезекте бастапқы материалдар – пиролизденген күріш қауызының әртүрлі үлестегі тотықсыздандырғыш арақатынасына сай брикеттеу әдісімен кесектеуден өткізілді. Брикеттелген шикіқұрамның құрамы 4.7-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 4.7 – Брикеттеуге арналған күріш қауызы мен мұнай коксынан тұратын шикіқұрам материалдарының құрамы, кг

№	Партия салмағы	Пиролизденген күріш қауызы	Құрамындағы SiO_2	Мұнай коксы	Құрамындағы C	SiO_2/C арақатынасы
1	10	7,41	4,03	1,67	2,59	2,36
2	10	8,69	4,73	1,96	1,31	1,19
3	10	9,51	5,18	2,14	0,49	0,45

Алынған брикеттер алдыңғы сынақтардағыдай бір ізді әдіспен жүргізілді. 30-60 мм болатын фракциядағы кесектер синтез үрдісінде пайдаланылды. Синтез үрдісі 4.24-ші суретте көрсетілген.



Сурет 4.24 – SiC синтездеу үрдісінің пеш мойындығындағы бейнесі

Шикіқұрам пешке кезең-кезеңімен жүктелді: әр сағат сайын пешке 2 кг материал қосылып отырды. Осылайша, бес сағат ішінде шикіқұрам бүкіл партиясы жүктелді, содан кейін берілген жағдайларда екі сағаттық ұстап тұру жүргізілді. Жүктелген брикеттердің жалпы массасы 10 кг құрады. Эксперимент

аяқталған соң пештен 4,37 кг материал алынды, оның ішінде 2,22 кг реакцияға түспеген брикеттерді, ал 2,15 кг – күйеженіктелген қатты өнімді құрады. $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ арақатынасы жағдайында SiC шығымы 69,9 %, яғни шамамен 80 % құрады. 4.25-ші суретте алынған күйеженіктелген материалдың көрінісі көрсетілген. Ал 4.8-ші кестеде $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ арақатынасы кезіндегі алынған өнімнің химиялық құрамы келтірілген.

Кесте 4.8 – $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ қатынасында алынған өнімнің химиялық құрамы, %

SiC	Si ₆	Fe	Al	CaO	SiO ₂
88,02	6,89	3,3	0,82	0,12	0,06



Сурет 4.25 – Күріш қауызы және мұнай коксы құрамындағы $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ арақатынасы кезіндегі синтезделген материал

Күріш қауызы және мұнай коксы негізіндегі $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ қатынасында синтезделген өнімнің химиялық құрамын талдау нәтижесінде өнімнің негізгі құрамдас бөлігі SiC екендігі анықталды. Бұл арақатынас кезінде түзілген SiC мөлшері 88,02 % құрауы SiC қарқынды түзілгендігін растайды. Өнім құрамында 6,89 % бос кремний және 3,30 % қалдық көміртегі анықталды. Бос кремнийдің салыстырмалы түрде жоғары мөлшері SiO_2 тотықсыздануы нәтижесінде түзілген кремнийдің бір бөлігінің толық карбидтенбегенін көрсетеді. Қалдық SiO_2 мөлшерінің небәрі 0,08 % болуы SiO_2 басым бөлігінің реакцияға түскенін дәлелдейді. Металдық қоспалардың мөлшерлері күріш қауызының күлі мен мұнай коксының табиғи минералдық қоспаларымен байланысты.

Келесі ірі-зертханалық синтез $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$ құрайтын шикіқұрам материалдарынан дайындалған брикеттермен жүргізілді. Синтез нәтижесінде пештен 4,27 кг материал алынды, оның ішінде 1,74 кг – қайтарылатын материалдар, ал 2,53 кг – күйеженіктелген қатты өнім. $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$ арақатынасы жағдайында SiC шығымы 80,3 % құрады. Ірі-зертханалық синтез нәтижесінде алынған өнімнің химиялық құрамы 4.9-шы кестеде көрсетілген.

4.26-шы суретте алынған күйеженіктелген материалдың көрінісі және электрод маңындағы шикіқұрамның бейнесі көрсетілген.

Кесте 4.9 – $\text{SiO}_2 / \text{C} = 1,5$ қатынасында алынған өнімнің химиялық құрамы, %

SiC	C_κ	Fe	Al	CaO	SiO_2
98,01	1,01	0,22	0,02	0,03	0,9

Күріш қауызы мен мұнай коксы негізінде $\text{SiO}_2 / \text{C} = 1,5$ қатынасында синтезделген өнімнің химиялық құрамы бойынша өнімнің негізгі құрамдас бөлігі SiC екені анықталды. Өнімдегі SiC мөлшері 98,01 % құрады. Бұл таңдалған SiO_2 / C қатынасының карботермиялық синтез үрдісі үшін оңтайлы екенін және SiO_2 -нің толық SiC айналғанын дәлелдейді. Қалдық көміртегінің мөлшері 1,01 % ғана болғандықтан, көміртегінің басым бөлігі реакцияға қатысқаны байқалады. Сонымен қатар, өнім құрамындағы SiO_2 мөлшері небәрі 0,90 %-ды құрап, бастапқы SiO_2 толық дерлік тотықсызданғанын көрсетеді. Металдық қоспалардың мөлшерлері бастапқы шикізаттағы минералдық қоспалармен байланысты және олардың мөлшері өнімнің негізгі химиялық құрамына елеулі әсер етпейді.



Сурет 4.26 – Күріш қауызы және мұнай коксы құрамындағы $\text{SiO}_2 / \text{C} = 1,5$ арақатынасы кезіндегі синтезделген материал

Келесі синтез $\text{SiO}_2 / \text{C} = 2$ тең шикіқұрам материалдарынан тұратын брикеттермен жүргізілді. Толық синтез үрдісі аяқталғаннан кейін пештен 4,33 кг материал алынды, оның ішінде 2,39 кг – қайтарылатын материалдар, ал 1,84 кг – күйеженіктелген қатты өнім болды. $\text{SiO}_2 / \text{C} = 2$ арақатынасы жағдайында SiC шығымы 53,3 % төмендейді. Көміртегі тапшылығы жағдайында алынған

күйежені тектелген өнімнің химиялық құрамы 4.10-шы кестеде көрсетілген. Алынған өнімнің бейнесі 4.27-ші суретте көрсетілген.

Кесте 4.10 – $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында алынған өнімнің химиялық құрамы, %

SiC	C _к	Fe	Al	CaO	SiO ₂
80,76	4,23	0,42	0,08	0,06	14,91

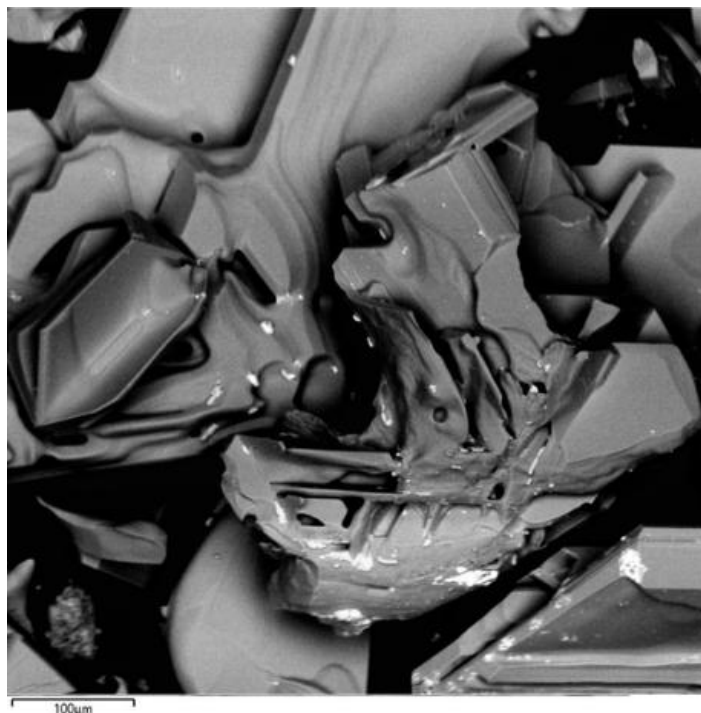
Күріш қауызы мен мұнай коксы негізінде $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында синтезделген өнімнің химиялық құрамы өнімнің негізгі құрамдас бөлігі SiC тұратыны анықталды. Алайда SiC мөлшері 80,76 %-ды ғана құрады, бұл $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ және әсіресе $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$ қатынастарында алынған өнімдермен салыстырғанда төмен көрсеткіш болып табылады. Өнім құрамында 14,91 % мөлшерінде қалдық SiO_2 болуы шикіқұрамда кремний диоксидінің артық болуына байланысты тотықсыздандырғыштың жеткіліксіз болғанын және оның толық карботермиялық тотықсызданбағанын көрсетеді. Сонымен қатар, қалдық көміртегінің мөлшері 4,23 %-ды құрады, бұл көміртегінің бір бөлігінің реакцияға толық қатыспағанын көрсетеді. Металдық қоспалардың мөлшерлері бастапқы шикізаттағы минералдық қоспалармен түсіндіріледі. Сондықтан $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында SiO_2 артық болуы SiC түзілу дәрежесін төмендетіп, өнім құрамында едәуір мөлшерде реакцияға түспеген SiO_2 сақталуына әкелгені анықталды. Бұл зерттелген жағдайларда $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасының SiC синтездеу үшін оңтайлы емес екенін дәлелдейді.



Сурет 4.27 – Күріш қауызы және мұнай коксы құрамындағы $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ арақатынасы кезіндегі синтезделген материал

Алынған өнімдерден СЭМ әдісімен зерттеу үшін үлгілер алынып

зерттелді. Нәтижесінде алынған үлгілердің СЭМ бейнелері 4.28-4.30-шы суреттерде көрсетілген.



Сурет 4.28 – Бірінші ірі-зертханалық синтез бөлшектерінің $\times 1000$ есе үлкейтілген СЭМ морфологиясы

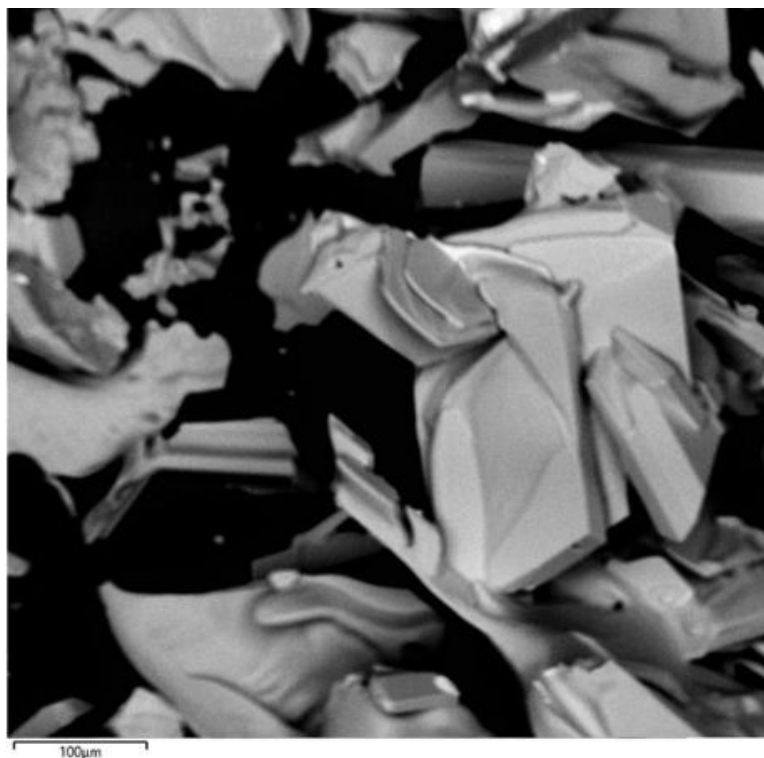
4.28-ші суреттен синтез нәтижесінде түзілген бөлшектердің айқын қырлы, пластинкалы және блокты морфологияға ие екені байқалады. Кристалдар бір-бірімен агломерацияланып, күрделі құрылымды агрегаттар түзген. Кейбір аймақтарда қабатталған және сатылы беттердің болуы карбидтүзу үрдісінің жоғары температурада өткенін және кристалл өсуінің анизотропты сипатта болғанын көрсетеді.

Бөлшектер бетінде фазаның іздері мен тығыздалған аймақтардың байқалуы кремнеземнің карботермиялық тотықсыздану реакциясы кезінде аралық фазаның түзілуімен түсіндіріледі. Сонымен қатар, морфологияның біркелкі еместігі реакция аймағындағы температура мен реагенттердің таралуының біркелкі болмауымен байланысты болуы мүмкін.

Төменде 4.29-шы суретте екінші партия брикеттерімен синтезделген өнімнің СЭМ кескіні көрсетілген. SiC кристалдары негізінен бұрышты пішінді болып, айқын шеттері бар.

СЭМ көмегімен зерттелген үлгіде түзілген SiC кристалдары морфологиялық тұрғыдан жақсы қалыптасқандығы анықталды. Микроқұрылымда әртүрлі пішін мен өлшемдегі кристалдардың бір-бірімен тығыз байланысқан агрегаттары байқалады. Кристалдардың түзілуі карботермиялық синтез үрдісінің тиімді жүргенін және SiO₂ мен көміртегінің өзара әрекеттесуінің нәтижесінде SiC фазасының қалыптасқанын көрсетеді. Үлгінің микроқұрылымы салыстырмалы түрде біркелкі болып, кристалдардың

бетінде айқын дефектілер мен жарықшақтардың аз мөлшерде кездесетіні байқалады. Бұл алынған өнімнің жоғары дәрежеде кристалданғанын және синтез үрдісінің оңтайлы параметрлерде жүргізілгенін дәлелдейді.

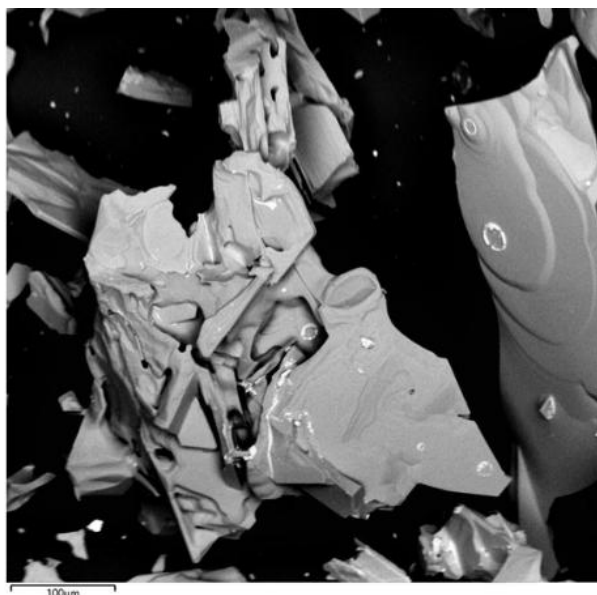


Сурет 4.29 – Екінші ірі-зертханалық синтез бөлшектерінің $\times 1000$ есе үлкейтілген СЭМ морфологиясы

Келесі СЭМ әдісімен зерттеуге $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ арақатынасындағы шикіқұрам материалдарынан алынған өнімге жүргізілді. Үлгінің СЭМ кескіні 4.30-шы суретте көрсетілген.

Үшінші ірі ауқымды зертханалық синтез ($\text{SiO}_2/\text{C} = 2$) нәтижесінде алынған өнімдегі түзілген бөлшектердің негізінен ірі, жақсы қалыптасқан көп қырлы пластиналы (қабыршақ тәрізді) кристалдардан тұратыны байқалады. Кристалдардың беті салыстырмалы тегіс, қырлары айқын, бұл олардың жоғары температурада кристалдану үрдісінің нәтижесінде қалыптасқанын көрсетеді. Жеке кристалдардың өлшемі ондаған мкм-ге жетеді, ал масштабтық сызық (100 мкм) олардың шамамен 20-100 мкм аралығында екенін көрсетеді. Кристалдар бір-бірімен тығыз жанасып, ішінара агломераттар түзген. Мұндай морфология материалдың жоғары дәрежеде кристалданғанын және синтез үрдісінің тиімділігін жанама түрде көрсетеді.

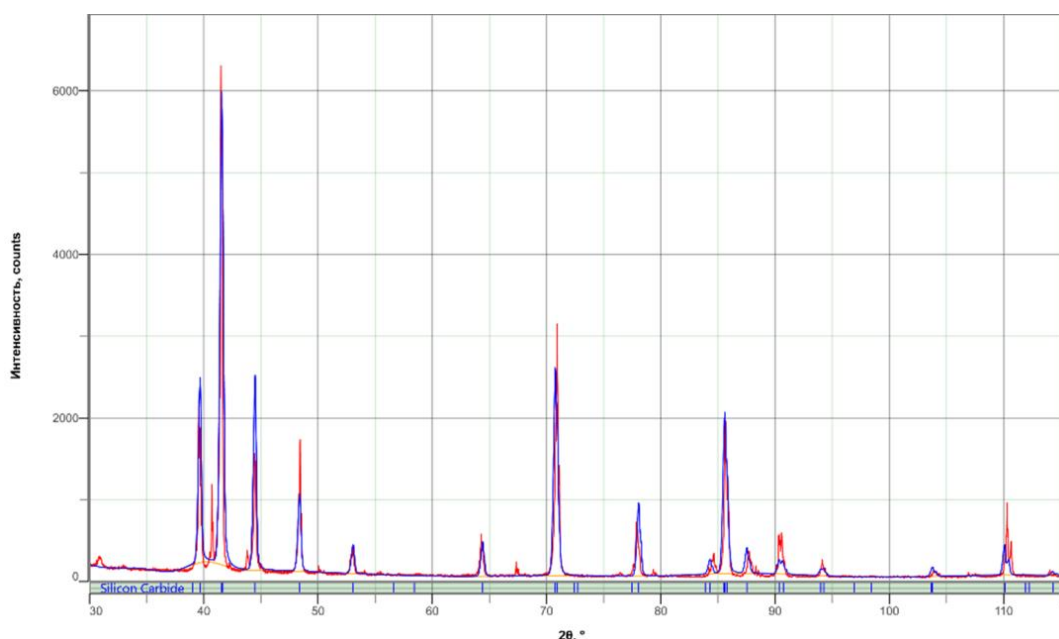
Кремнийдің салыстырмалы түрде жоғары үлесі мен металдық қоспалардың болуы көміртегі жетіспейтін синтез шарттарына сәйкес келеді, бұл SiO_2 толық карботермиялық тотықсыздануын шектейді. Алынған нәтижелер $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында SiC түзілуі үшін жағдайлардың салыстырмалы түрде қолайсыз екенін көрсететін РФТ деректерімен жақсы үйлеседі.



Сурет 4.30 – Үшінші ірі-зертханалық синтез бөлшектерінің $\times 1000$ есе үлкейтілген СЭМ морфологиясы

СЭМ әдісімен морфологиялық зерттеулер жүргізілгеннен кейін, алынған өнімдердің фазалық құрамын нақтылау үшін РФТ жүргізілді. 4.31-4.33-ші суреттерде синтезделген өнімдердің рентгенограммалары көрсетілген.

Ірі зертханалық жағдайда пиролизденген күріш қауызы мен мұнай коксы негізінде, $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ қатынасындағы шикіқұрамды қолдану арқылы алынған үлгінің рентгендік фазалық талдауы көпфазалы жүйенің түзілгенін көрсетті. Дифрактограммада SiC, бос көміртегіге және SiO_2 жоғары температуралық модификацияларына сәйкес келетін шыңдар анықталды.



Сурет 4.31 – Бірінші ірі-зертханалық жағдайда синтезделген өнімнің рентгендік дифрактограммасы

Фазалық талдау нәтижелері бойынша үлгінің құрамында графиттік көміртегі 38,8 %, SiC 35,3 %, кристобалит SiO_2 25,2 %, сондай-ақ металдық кремнийдің 0,8% мөлшері бар екені анықталды. SiC тән сипаттамалық шыңдардың тіркелуі кремнеземнің көміртегімен карботермиялық тотықсыздану реакциясына түскенін және SiC фазасының түзілгенін растайды.

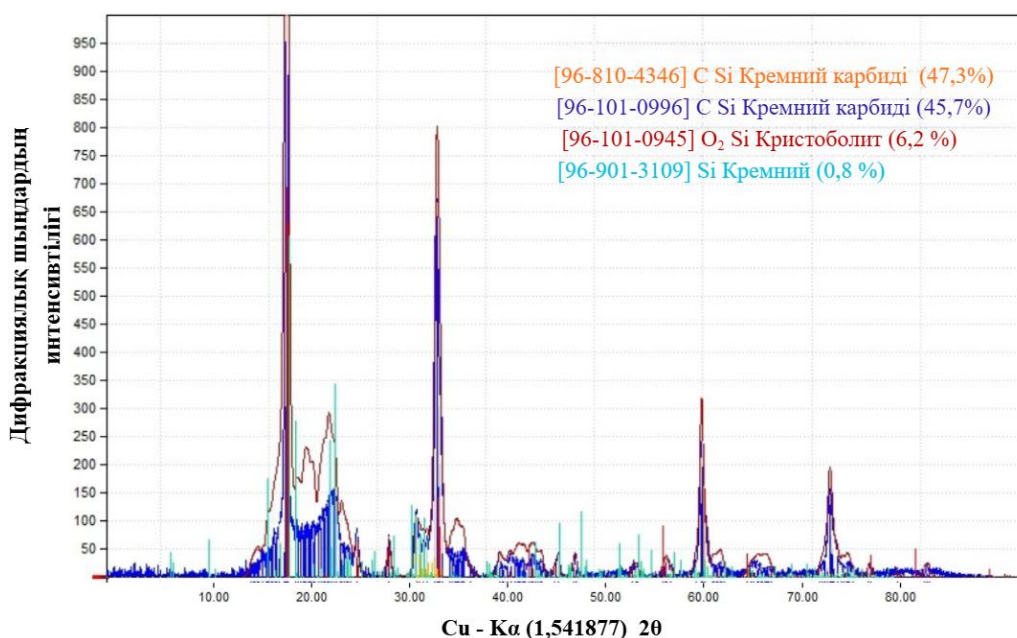
Сонымен қатар бос көміртегінің едәуір мөлшерде сақталуы көміртегі көзінің бір бөлігінің реакцияға толық қатыспағанын көрсетеді. Бұл құбылыс ірі көлемдегі синтез жағдайларында қатты фазалар арасындағы массалмасу мен диффузиялық үрдістердің шектелуімен, сондай-ақ температуралық өрістердің біркелкі болмауымен байланысты болуы мүмкін. Жүргізілген РФТ нәтижесінде түзілген SiC гексагональды құрылымға ие α модификациясына сәйкес келетіні анықталды [132].

Кристобалит фазасының айқын шыңдарының сақталуы бастапқы кремнеземнің бір бөлігінің SiC толық айналмағанын көрсетеді.

Рентгендік фазалық талдау нәтижелері ірі-зертханалық жағдайда жүргізілген синтез барысында SiC елеулі мөлшерде түзілетінін, алайда жүйеде бос көміртегі пен қалдық кремнеземнің сақталатынын көрсетеді.

Келесі 4.32-ші суретте SiO_2/C арақатынасы 1,5 құрайтын брикеттерден синтезделген өнімнің рентгенограммасы көрсетілген.

SiO_2/C арақатынасы 1,5-ке тең пиролизденген күріш қауызы мен мұнай коксы негізіндегі шикіқұрамнан ірі зертханалық жағдайда алынған үлгінің рентгендік фазалық талдауы SiC басым түзілуін және жүйенің көпфазалы сипатын көрсетті. Дифрактограммада SiC, кремний диоксидіне және элементарлы кремнийге сәйкес келетін шыңдар анықталды.



Сурет 4.32 – Екінші ірі-зертханалық жағдайда синтезделген өнімнің рентгендік дифрактограммасы

Фазалық талдау нәтижелері бойынша үлгінің негізгі бөлігін SiC 93,0 %

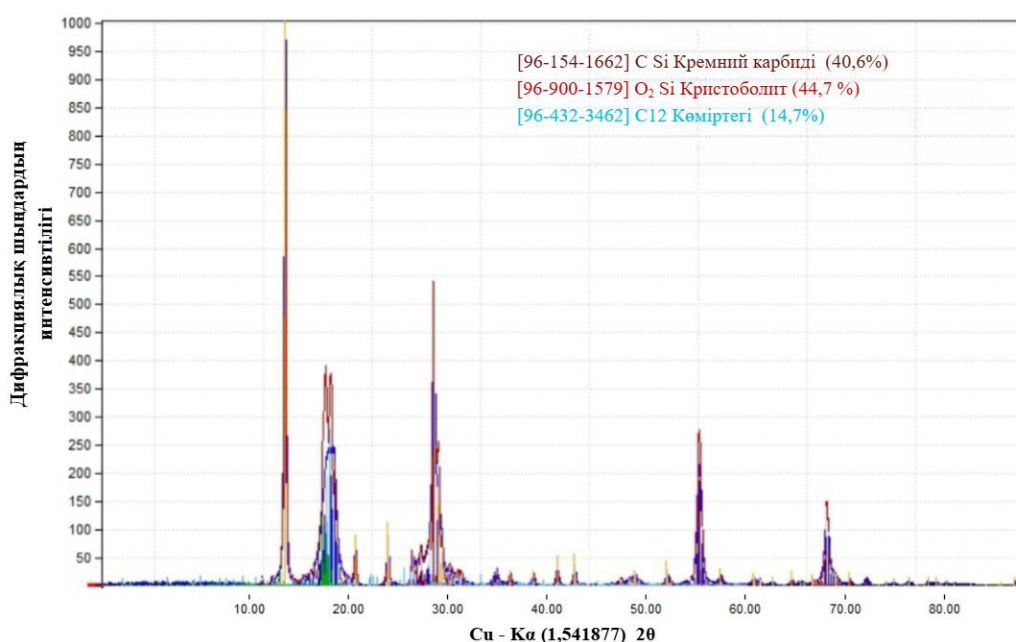
құрайды, оның ішінде әртүрлі құрылымдық модификацияларына сәйкес келетін екі фаза тіркелді. Бұл SiC синтез үрдісі барысында белсенді түрде түзілгенін және кристалдық құрылымының жақсы қалыптасқанын көрсетеді. Түзілген SiC гексагональды құрылымға ие α модификациясына сәйкес келеді. Бұл өз кезегінде жоғары температуралы синтездің сәтті өткендігін көрсетеді.

Сонымен қатар үлгі құрамында кристобалит SiO_2 6,2 % фазасының сақталғаны байқалады. Кристобалитке тән шыңдардың болуы бастапқы кремнеземнің бір бөлігінің карботермиялық тотықсыздану реакциясына толық тартылмағанын немесе екіншілік беттік тотықсызданумен түсіндіріледі. РФТ нәтижелері SiO_2/C арақатынасы 1,5 болған жағдайда SiC жоғары мөлшерде түзілетінін, алайда жүйеде кремнеземнің қалдық фазасы ретінде сақталғанын көрсетеді.

Төменде 4.33-ші суретте SiO_2/C арақатынасы 2 құрайтын брикеттерден синтезделген өнімнің рентгенограммасы көрсетілген.

SiO_2/C арақатынасы 2-ге тең пиролизденген күріш қауызы мен мұнай коксы негізіндегі шикіқұрамнан ірі-зертханалық жағдайда алынған үлгінің рентгендік фазалық талдауы кремнезем артық жүйеге тән көпфазалы құрамның түзілгенін көрсетті. Дифрактограммада SiC, кремний диоксидіне және бос көміртегіге сәйкес келетін айқын шыңдар анықталды.

Фазалық талдау нәтижелері бойынша үлгінің құрамында SiC(40,6%) негізгі фазалардың бірі ретінде анықталды, бұл SiO_2 көміртегімен карботермиялық тотықсыздану реакциясына түскенін және SiC фазасының түзілгенін растайды. SiC тән сипаттамалық шыңдардың болуы синтез үрдісінің жүргенін көрсетеді, алайда олардың салыстырмалы интенсивтілігі жүйеде басқа фазалардың басым болуымен шектеледі. Бұл үлгіде де түзілген SiC гексагональды құрылымға ие α модификациялы екендігі расталды.



Сурет 4.33 – Үшінші ірі-зертханалық жағдайда синтезделген өнімнің рентгенограммасы

Үлгінің елеулі бөлігін кристобалит SiO_2 - 4,7 % құрайды. Кристобалитке тән интенсивті шыңдар бастапқы кремнеземнің артық мөлшерде болуына байланысты оның едәуір бөлігінің SiC толық айналмағанын көрсетеді. Бұл жағдай SiO_2/C қатынасының жоғары болуымен және қатты фазалар арасындағы өзара әрекеттесудің кинетикалық шектеулерімен түсіндіріледі.

Сонымен қатар үлгіде бос көміртегі 14,7 % фазасының сақталғаны анықталды. Бұл көміртегі мөлшерінің бір бөлігінің реакцияға толық тартылмағанын және кремнезем артық жүйеде көміртегі–кремнезем контактінің жеткіліксіздігін көрсетеді.

РФТ нәтижелері $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ арақатынасы жағдайында SiC түзілуі жүзеге асатынын, алайда артық кремнеземнің болуы салдарынан реакция толық жүрмей, жүйеде қалдық SiO_2 мен бос көміртегінің айтарлықтай мөлшерде сақталатынын көрсетеді. Бұл арақатынас SiC синтездеу үшін көміртегі тапшылығы байқалатын және кремнеземнің басымдығымен сипатталатын жүйеге тән екенін дәлелдейді.

4.4 SiC синтездеудің техника-экономикалық көрсеткіштері

Жүргізілген зертханалық және ірі-зертханалық сынақтардың нәтижелерінде SiC көміртегітермиялық әдіспен техногендік және табиғи қалдықтарды қолдана отырып синтездеуге болатындығы дәлелденді. Аталған материалдардың қолдану өз кезегінде қымбат әрі жоғары талаптарға сай кварц құмының орнын айырбастауға болатындығын растайды. SiC синтездеудің Ж. Әбішев атындағы ХМИ трансформатор қуаттылығы 100 кВ·А кедергілі пеші жағдайында жаңа шикіқұраммен синтез жұмыстарының техника-экономикалық көрсеткіштері жуық шамамен есептелді. Ұсынылатын технологияның көрсеткіштері дәстүрлі SiC технологиясымен салыстырылды (Кесте 4.11).

ТМД елдерінде SiC өндірудің техника-экономикалық көрсеткіштері келесі деректермен сипатталады:

– SiC 1 т өнімін өндіруге жұмсалатын электр энергиясының шығыны: қара карбид үшін – 7000-8500 кВт·сағ, жасыл карбид үшін – 8000-10000 кВт·сағ;

– кварцты құмның шығыны – 1750-2100 кг;

– мұнай коксының шығыны – 1000-1500 кг [133].

Қазақстанда құрамында 95-99,5 % SiO_2 бар кварц құмының бағасы тоннасына 316-325 \$ құрайды. Ал мұнай коксының бағасы тоннасына 505 \$.

Қазақстанда кәсіпорындар үшін 1кВт электроэнергиясының бағасы 0,073 \$ құрайды [134]. SiC бір тоннасының бағасы оның маркасына, тазалық дәрежесіне, түйіршіктік құрамына және қолданылу саласына байланысты кең ауқымда өзгеріп отырады. Халықаралық саудада коммерциялық SiC өнімдерінің бағасы, әдетте, бірнеше жүз АҚШ долларынан бірнеше мың АҚШ долларына дейін құбылады. Мысалы, әртүрлі өндірушілердің коммерциялық ұсыныстары мен нарық бағалары бойынша SiC материалдарының баға диапазоны төмендегідей: Металлургиялық сападағы SiC (шамамен 88-90%) баға диапазонының төменгі шегінде орналасады.

– Қара SiC (абразивтік түйіршіктер мен ұнтақтар) орташа баға сегментіне

жатады, бұл ретте түйіршік өлшемі ұсақтаған сайын оның бағасы артады.

– Жасыл SiC және микрондық ұнтақтар жоғары баға санатына кіреді, әсіресе өте ұсақ, жылтыратуға арналған маркалар үшін.

Жалпы анықтама ретінде, Қытайдың FOB шартындағы SiC тоннасына бағалары (\$) шамамен келесі деңгейде болады:

– Металлургиялық SiC (88-90%): шамамен 450-750 \$;

– Қара SiC (абразивтік, F12-F400): шамамен 750-1250 \$, ұсақ түйіршіктер үшін жоғары шекке жақын;

– Жасыл SiC (абразивтік, F12-F400): тазалығы мен түйіршік өлшеміне байланысты 1200-1900 \$;

– Жасыл SiC микрондық ұнтақтары (F500-F1200 және одан жоғары): әсіресе өте ұсақ, жылтыратуға арналған маркалар үшін шамамен 1900-2800 \$ және одан жоғары.

Осылайша, әлемдік нарықта SiC бағасы, әдетте, 450-2800 \$ аралығында қалыптасады және ол өнімнің маркасына, түйіршіктік құрамына және тазалық деңгейіне тәуелді [135, 136]. Біз қолданатын шикіқұрам материалдарының түзілу барысынан техногендік және табиғи қалдық ретінде бағасы едәуір төмен болады. Қазақстандық нарықта микрокремнезем тоннасы үшін бағалар 36-104 \$ диапазонында өзгеріп отырады, бұл өнімнің түріне, тазалық деңгейіне және жеткізу шарттарына байланысты болуы мүмкін [137]. Орташа бағасы шамамен 50 \$ деп есептеуге болады. Экономикалық есептеулерде күріш қауызының бастапқы құны 0-5 \$ деп қабылданады, себебі ол негізгі өнім емес және көбіне кәдеге жаратуды талап ететін қалдық материал болып табылады. Біздің орайда күріш қауызының бағасы тоннасына 3 \$ құрады. Және бастапқы шикіқұрам материалдарын кесектеу,

Кесте 4.11 – 1 тонна SiC синтездеудің техника-экономикалық көрсеткіштері

Материал	Шығыны, т	Шығыны, \$	Жалпы, \$
Дәстүрлі технология			
Кварц құмы	2	640	1855
Мұнай коксы	1,25	631	
Меншікті электрэнергия, кВт·сағ	8000	584	
Ұсынылатын №1 технология			
Микрокремнезем	1,8	90	971
Мұнай коксы	1,25	631	
Қосымша шығындар	-	250	
Ұсынылатын №2 технология			
Пиролизденген күріш қауызы	3,3	9,9	504,8
Мұнай коксы	0,485	244,9	
Қосымша шығындар	-	250	
*АҚШ долларының теңгеге бағасы 507,11 (01.01.2026ж.)			

*АҚШ долларының теңгеге бағасы 507,11 (01.01.2026ж.)

Жүргізілген технико-экономикалық есептеулер бойынша ұсынылған технологияның өзіндік құны төмен. Қосымша шығындарға шикізатты кесектеу, жабдықтарды жөндеу-реттеу және тасымалдау шығындары енгізілді, олардың

жалпы көлемі шамамен 250 АҚШ \$ құрайды.

Техника-экономикалық көрсеткіштердің жиынтық талдауы синтез үрдісінің өнеркәсіптік деңгейде жүзеге асырылуының мақсатқа сай екенін дәлелдейді. Өндірістің салыстырмалы түрде қарапайым аппараттық рәсімделуі, технологиялық үрдістің тұрақтылығы және алынатын өнімнің жоғары тұтынушылық қасиеттері ұсынылған шешімнің практикалық маңыздылығын айқындайды.

Ірі-зертханалық жағдайда трансформатор қуаттылығы 100 кВ·А электр кедергілі пешінде SiC синтездеу барысында пештің конструкциялық ерекшеліктеріне байланысты жылулық және энергетиялық шығындар жоғары болады. Сондықтан электр энергиясының меншікті шығыны бойынша алынған нәтижелер өндірістік үрдістің нақты көрсеткіштерін толық сипаттамайды. Технологиялық үрдісті өнеркәсіптік деңгейде оңтайландыру және және жылулық шығындарын азайту жағдайында энергия шығынын едәуір төмендетуге мүмкіндіктер бар. Бастапқы шикізат материалдарының қолжетімділігі мен төмен құны әзірленген технологияның жалпы экономикалық тиімділігін қамтамасыз етуге мүмкіндік береді.

4-ші бөлім бойынша қорытынды

Зертханалық кедергілі пешінде жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде 1600 °С температурада және 30 минут ұстау уақытында SiC синтезінің тиімді жүруі қамтамасыз етілетіні анықталды. Микрокремнезем мен мұнай коксы негізіндегі 300 гр шикіқұрам қоспасынан 104,2 гр өнім алынды, бұл жағдайда кремнийдің SiC құрамына 92 % бөліп алу дәрежесін құраса, ал пиролизденген күріш қауызы мен мұнай коксы негізіндегі жүйеде 300 г шикіқұрам қоспасынан 98,03 г өнім алынып, кремнийдің карбидке өту дәрежесі 90 % құрады.

Алынған өнімдердің морфологиялық талдауы СЭМ әдісімен жүргізіліп, SiC кристалдарының текше тәрізді пішінге ие екендігі анықталды. Кристалдардың өлшемдері 70-350 мкм аралығында өзгеретіні анықталды. ЭДС элементтік талдауы синтезделген өнім құрамының негізінен кремний мен көміртегіден тұратынын көрсетті. Өнім құрамындағы элементтердің массалық үлесі С - 30 %, Si - 70 % құрайды, бұл SiC сәтті синтезделгенін растайды.

Рентгендік фазалық талдау нәтижелері синтезделген өнімде SiC негізгі фаза ретінде түзілгенін көрсетті. Дифрактограммаларда 2,52 Å мәніне сәйкес келетін қарқынды шың β -SiC фазасының түзілуін дәлелдеді. Сонымен қатар 1,54 Å аймағында байқалатын шың α -SiC фазасының қалыптаса бастағанын көрсетті.

Муфельді пеште жүргізілген зерттеулер шикіқұрамды алдын ала механикалық белсендірудің SiC синтезіне айтарлықтай әсер ететінін көрсетті. ПЦД 15-90 мин аралығында жүргізілген механикалық өңдеу нәтижесінде шикіқұрам компоненттерінің дисперстілігі артып, олардың өзара әрекеттесу беті ұлғайды. Нәтижесінде SiC түзілуі 1500 °С температурадан бастап байқалып, синтездің ең жоғары тиімділігі 1600 °С температурада және 90 минут механикалық өңдеу кезінде қамтамасыз етілетіні анықталды.

Ірі-зертханалық сынақтар қуаттылығы 100 кВ·А электр кедергілі пешінде

жүргізілді. Микрокремнезем мен мұнай коксы негізіндегі жүйеде 10 кг брикеттелген шикіқұрам қолданылды. $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ қатынасында синтез нәтижесінде 2,23 кг күйеженіктелген өнім алынып, SiC шығымы 72 % құрады. $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$ қатынасында өнім шығымы артып, 2,98 кг күйеженіктелген өнім алынып, SiC шығымы 80 % дейін жетті. Ал $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында көміртегі жетіспеуіне байланысты өнім шығымы 50 % дейін төмендеді.

Пиролизденген күріш қауызы негізіндегі ірі-зертханалық синтез нәтижелері де жоғары тиімділікті көрсетті. $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ қатынасында SiC шығымы 69,9 %, ал $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$ қатынасында 80,3 % құрады. Ал $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында көміртегі жетіспеуіне байланысты SiC шығымы 53 % дейін төмендеді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық зерттеу шеңберінде алынған нәтижелерге негізділген қорытынды

1. SiC синтездеу саласындағы отандық және шетелдік ғылыми-техникалық дереккөздерге кешенді талдау жүргізілді. SiC физикалық-механикалық, термиялық, электрлік және химиялық қасиеттері қарастырылып, оның жоғары қаттылығы, жылуға төзімділігі, химиялық инерттілігі және кең температуралық диапазонда тұрақтылығы бұл материалды заманауи техника мен технологияның көптеген салаларында қолдануға мүмкіндік беретінін көрсетті. SiC синтездеуге арналған шикізат көздері жіктеліп, олардың химиялық құрамы, қолжетімділігі және технологиялық жарамдылығы тұрғысынан салыстырмалы талдауы жүргізілді. Табиғи және техногендік шикізаттарды қолдану мүмкіндіктері қарастырылып, соңғы жылдары өндірістік қалдықтарды қайта өңдеу бағытындағы зерттеулердің өзектілігі артып отырғаны анықталды. Әсіресе кремнийлі қорытпалар өндірісінде түзілетін микрокремнезем мен ауылшаруашылық қалдығы болып табылатын күріш қауызы перспективалы бағалы ресурс көздері ретінде бағаланды.

SiC алу әдістеріне жүргізілген талдау дәстүрлі және заманауи технологиялардың артықшылықтары мен кемшіліктерін айқындауға мүмкіндік берді. ҚР кремнийлі қорытпалар өндірісіне жүргізілген шолу микрокремнеземнің айтарлықтай көлемде түзілетінін және оның көп жағдайда екінші реттік шикізат ретінде жеткілікті деңгейде пайдаланылмайтындығы анықталды. Өлемдік күріш өндірісі мен Қазақстандағы күріш шаруашылығының даму деңгейін талдау нәтижесінде күріш қауызының жыл сайын тұрақты түрде түзілетін қалдық екені анықталды. Бұл материалды жоғары температуралы үрдістерде кремнийдің және көміртегінің көзі ретінде пайдалану экологиялық және экономикалық тұрғыдан тиімді екені негізделді. Осыған байланысты аталған шикізаттарды SiC синтездеуде кешенді пайдалану ғылыми және практикалық тұрғыдан үлкен қызығушылық тудырды.

Жүргізілген талдау техногендік және табиғи шикізаттарды SiC синтездеу үрдісінде қолданудың перспективалы бағыттарын айқындауға мүмкіндік берді. Алынған нәтижелер зерттеудің мақсаты мен міндеттерін нақтылауға, синтездің тиімді технологиялық параметрлерін іздестіруге және микрокремнезем мен күріш қауызы негізінде SiC алу мүмкіндігін эксперименттік тұрғыдан зерттеуге негіз болды.

2. Бастапқы шикізат материалдары ретінде қолданылатын «Tau-ken Temir» ЖШС микрокремнеземінің химиялық құрамы, гранулометриялық құрамы, ылғалдылығы, термиялық өңдеу нәтижесінде дериватограммасы және спектрлік талдау нәтижесінде зерттелетін үлгідегі элементтердің кеңістіктік таралу картасы анықталды. Микрокремнезем негізінен аморфты SiO_2 -ден және басқа да қосылыстардан тұратындығы анықталды. Химиялық құрамы SiO_2 – 94,35 %; Al_2O_3 – 0,35 %; CaO – 0,94 %; Fe_2O_3 – 0,19 %; MgO – 0,02 %; P – 0,001 %; $\text{C}_{\text{ж}}$ – 0,97 %; ҚКЖ – 3,17 % екені анықталды.

Күріш қауызының бастапқы күйі СЭМ әдісімен зерттелді, элементтік

құрамы зерттелді. Зертханалық жағдайда жоғары температуралы Тамман пешінде пиролиздеу үрдісінен кейін алынған кремнийлікөміртегілі өнімнің, ірі-зертханалық жағдайда шахталы пеште пиролизденген күріш қауызының химиялық құрамы, гранулометриялық құрамы, дериватограммасы спектрлік талдау нәтижесінде элементтерінің кеңістіктегі таралу картасы анықталды. Жүргізілген химиялық талдау нәтижесінде пиролизденген күріш қауызы SiO_2 – 55,46 %; Al_2O_3 – 1,25 %; CaO – 0,21 %; Fe_2O_3 – 1,54 %; MgO – 1,04 %; $\text{C}_\text{ж}$ – 39,54 %; K – 0,1 % екендігі анықталды.

Тотықсыздандырғыш ретінде қолданылатын мұнай коксының техникалық құрамы, термиялық қасиеттері бағаланды және мұнай коксымен микрокремнеземнің, мұнай коксымен пиролизденген күріш қауызының меншікті электрлік кедергілері зерттелді. Зерттеу нәтижесінде мұнай коксының техникалық құрамы A – 0,12 %; $\text{W}^\text{ж}$ – 0,70 %; ҚКЖ – 8,1 %; $\text{C}_\text{к}$ – 91,17 % және $\text{S}_\text{ж}$ – 3,27 % екендігі анықталды.

3. SiC синтездеу үрдісін толық термодинамикалық модельдеу Гиббс энергиясының минимум принциптеріне негізделетін «HSC Chemistry 10» бағдарламасының «Equilibrium Compositions» модулі арқылы Si-C-O жүйесіне жүргізілді.

Si-C-O жүйесін микрокремнезем және мұнай коксы жағдайында сәтті синтездеудің нәтижелері 100 кг микрокремнеземге 70 кг мұнай коксы кезінде оңтайлы шикіқұрам шығынында кремнийдің бөліп алу дәрежесі 94,52 % құрайтындығы анықталды.

Si-C-O жүйесін пиролизденген күріш қауызы және мұнай коксы жағдайында сәтті синтездеудің нәтижелері 100 кг мұнай коксынан 16 кг мұнай коксын кезінде оңтайлы шикіқұрам шығынында кремнийдің бөліп алу дәрежесі 93,75 % құрайтындығы анықталды.

Термодинамикалық модельдеу нәтижесінде SiO_2/C арақатынасының кремнийдің бөліп алу дәрежесіне тікелей әсер ететіндігі анықталды. Осы мәліметтерге сүйене отырып, SiO_2/C арақатынасының оңтайлы шарттары жағдайында кремнийдің жоғары бөліп алу дәрежесіне қол жеткізуге мүмкіндік беретін 4 факторлы регрессиялық математикалық теңдеу анықталды. Микрокремнезем және мұнай коксы жағдайында;

$$Y_{\text{Si}} = -13111,4 + 11,7231x_1 + 6,2211x_2 + 0,0724x_3 + 4370,31x_4 - 0,00357x_1 - 0,03429x_2^2 - 0,00051x_3^2 - 1442,86x_4^2$$
 теңдеуі анықталса, күріш қауызы және мұнай коксы жағдайында;
$$Y_{\text{Si}} = -7981,55 + 5,394x_1 + 3,902x_2 + 1,037x_3 + 4647,99x_4 - 0,00165x_1^2 - 0,0348x_2^2 - 0,0274x_3^2 - 1525,71x_4^2$$
 теңдеуі анықталды. Микрокремнезем және мұнай коксы жағдайында анықталған математикалық модельдеудің корреляция коэффициенті $r=0,98$, күріш қауызы және мұнай коксы жағдайында анықталған математикалық модельдеудің корреляция коэффициенті $r=0,99$ құрайтыны анықталды.

4. Анықталған термодинамикалық мәліметтерге сүйене отырып, зертханалық жағдайда электр кедергілі пешінде механикалық өңделген шикіқұрам материалдарынан SiC синтездеу үрдісі жүргізілді. Нәтижесінде жасыл SiC 1600 °C температурада сәтті синтезделді. СЭМ және РФТ нәтижелерін талдау бойынша синтезделген өнімнің құрамында механикалық

өңделген шикікұрам материалдарының әсері мен эффекті бағаланды. Механикалық белсендірілген шикікұрам материалдарынан синтезделген SiC α және β модификациялы құрылымда синтезделгені анықталды. Зертханалық электр кедергілі пешінде жүргізілген зертханалық сынақтар SiC түзілуінің негізгі заңдылықтарын, температуралық режимнің және шикікұрам құрамының синтез нәтижесіне әсерін анықтауға мүмкіндік берді. Бұл сынақтар барысында реакцияның басталу температурасы, фазалық құрамның қалыптасу ерекшеліктері және бастапқы шикізаттардың өзара әрекеттесу сипаты айқындалды.

Камералы пеште жүргізілген зертханалық тәжірибелер синтез үрдісін көлемдік тұрғыдан кеңейтуге және температура өрістерінің біртектілігін қамтамасыз етуге мүмкіндік берді. Нәтижесінде алынған механикалық белсендірілген шикікұрам материалдарының жоғары температурада түзілетін SiC диффузиясына оң әсер ететіндігі нақтыланды. 90 минуттық 700 айн/мин кезінде ПЦД өңделу режимі жағдайындағы шикікұрам қоспасының 1500 °C SiC түзілуі басталатындағын анықтау мүмкіндік берді.

Қуаттылығы 100 кВ·А электр кедергілі пешінде жүргізілген ірі-зертханалық сынақтар ұсынылған технологияның масштабталу мүмкіндігін тәжірибелік түрде растады. Термодинамикалық мәліметтердің ірі-зертханалық жағдайда SiC синтездеуде үйлесімдігі дәлелденді, алынған негізгі өнімдердің СЭМ және РФТ нәтижелері бойынша сәтті синтез жүргендігі дәлелденді. Шикікұрам қоспаларындағы SiO₂/C арақатынасы 1; 1,5 және 2 болған жағдайларда ірі-зертханалық сынақтар нәтижесінде стехиометрияға жақын SiO₂/C арақатынасы кезінде жоғары шығымды SiC алынатыны анықталды. Микрокремнезем мен мұнай коксы жүйесінде жалпы массасы 10 кг болатын шикікұрам қоспаларынан сәйкесінше 2,23; 2,98 және 1,97 кг SiC синтезделді, бұл теориялық SiC шығымының тиісінше 72; 80 және 53 % құрады. Күріш қауызы мен мұнай коксы жүйесінде сәйкесінше 2,15; 2,53 және 1,84 кг SiC алынып, бұл теориялық шығымның 69,9; 80,3 және 53 % сәйкес келетіндігі анықталды.

Зертханалық және ірі-зертханалық сынақтардың нәтижелері SiC микрокремнезем мен күріш қауызы негізінде синтездеудің ғылыми-техникалық тұрғыдан негізделгенін және практикалық іске асыруға жарамды екенін көрсетті. Алынған нәтижелер ұсынылған технологияны одан әрі жетілдіруге, тәжірибелік-өнеркәсіптік деңгейде сынақтар жүргізуге және жоғары қосылған құны бар SiC материалдарын өндіруге бағытталған технологиялық шешімдерді әзірлеуге негіз бола алады. Синтезделген SiC үлгілері абразивті материалдар өндірісінде және техникалық санатты SiC маркаларына сәйкес келіп, металлургиялық мақсатта пайдалануға жарамды болып саналады.

Қойылған міндеттерді шешудің толықтығын бағалау

Диссертациялық жұмыстың мақсатына қол жеткізу үшін қойылған міндеттер толық шешімін тапты. Атап айтқанда:

- микрокремнезем мен күріш қауызы негізінде SiC синтездеудің теориялық және технологиялық алғышарттары талданды;
- бастапқы шикізат материалдарының физика-химиялық қасиеттері

толыққанды зерттеліп, металлургиялық үрдістердегі мінез-құлқы анықталды;

- карботермиялық синтездің температуралық және уақыттық параметрлерін оңтайландыру бойынша термодинамикалық және математикалық модельдеу әдістері арқылы синтездеудің параметрлері негізділігі;

- зертханалық және ірі-зертханалық жағдайларда SiC үлгілерін синтездеу бойынша сынақтар жүргізіліп, алынған нәтижелер толығымен термодинамикалық және математикалық есептеулермен үйлесімін тапты;

- алынған SiC фазалық құрамы, құрылымдық және морфологиялық ерекшеліктері талданып абразивті және металлургиялық мақсаттағы өнім алынды;

- қалдықты шикізатты қолдана отырып SiC синтездеудің техника-экономикалық көрсеткіштері анықталып, ұсынылған технологияның тиімділігі дәлелденді.

Енгізудің техника-экономикалық тиімділігін бағалау

Диссертациялық жұмыс барысында әзірленген SiC алу технологиясының техника-экономикалық тиімділігі тәжірибелік деректер негізінде бағаланды, дәстүрлі әдіспен синтездеуді алмастыратын баламалы әдіс деп бағаланды. Бастыпқы шикіқұрам материалдары ретінде қолданылған табиғи және техногендік қалдықтардың бағаларының төмен немесе қолжетімділігіне орай алынған өнімнің өзіндік құны төмен болады. Салыстырмалы талдаулар нәтижесінде алынған өнімнің құны дәстүрлі әдіспен салыстырғанда 10-20 % төмен болады. Бұл ұсынылған технологияның нәтижесінде өндірістік жағдайда SiC синтездеудің тиімділігін арттырады.

Нәтижелерді қолдану және енгізу бойынша ұсыныстар

Алынған SiC абразивті материалдар өндірісінде, металлургиялық мақсатта болатты қышқылсыздандырғыш материал ретінде қолдануға ұсынылады. Алынған өнім өзіндік карбидтік қасиеттеріне сай абразивті мақсатта қолдануға толық жарамды. Синтез барысында материалдық шығындар азайып, төмен сортты қалдықта шикізатты кешенді қайта өңдеуге жағдай жасайды.

Осы саладағы үздік жетістіктермен салыстырғанда орындалған жұмыстың ғылыми дегейін бағалау

Термодинамикалық және математикалық модельдеу нәтижелері кремнийдің карбидті фазаға өту дәрежесін және ақырғы өнім құрамын болжауға мүмкіндік берді және синтездеу үрдісінің тиімді параметрлерін анықтауға мүмкіндік жасады.

Жүргізілген теориялық және зертханалық сынақтар нәтижесінде қалдықты кремнийлі шикізаттарды күлділігі төмен тотықсыздандырғышпен SiC алу технологиясы негізделді, бұл өз кезегінде сапасыз төмен сұрыпты шикізаттан қосылған құны бар құнды материал алуға жол ашады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ДЕРЕККӨЗДЕР ТІЗІМІ

1. Семейко К. В., Малиновский А. И., Гребеньков А. Ж., Саенко С. Ю., Лобач К. В., Кустовская А. Д., Лященко А. А., Склабинский В. И. Кремний карбидін алу технологияларын әзірлеу (шолу) // Вестник НЯЦ РК. – 2021. – № 2. – Б. 30–41. – <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-2-30-41>
2. Cozzo C. Қалыпты жұмыс және LOCA жағдайларында SiC қаптамасының жылуөткізгіштік талаптары // Progress in Nuclear Engineering. – 2018. – Т. 106. – Б. 278–283.
3. Ahn K., Joo K., Park S.-P. Салқындатқышты үлкен жоғалту апаты кезінде кремний карбиді мен цирконий-4 қаптамасының қауіпсіздігін бағалау // Energies. – 2018. – Т. 11, № 12. – Б. 3324. – <https://doi.org/10.3390/en1123324>
4. Ұлыбритания патенті № 17911. Көміртегі пен алюмосиликаттардың балку үрдісі кезінде SiC синтезі. – 1892 ж.
5. АҚШ патенті № 492767. Жасанды кристалды көміртегілі материалдарды өндіру / Э. Г. Ачесон. – Өтініш беруші және патент иесі: E. G. Acheson, Carborundum Company-ге берілген. – Өтініш күні: 10.05.1892; жарияланған күні: 28.02.1893.
6. Grand View Research. Кремний карбиді нарығының көлемі, үлесі және даму үрдістерін талдау туралы есеп: өнім түрлері бойынша (қара және жасыл), қолдану салалары бойынша (болат, автомобиль, аэроғарыш, әскери және қорғаныс өнеркәсібі), аймақтар мен сегменттік болжамдар (2020–2027 жж.) [Мәтін] // Grand View Research, Калифорния штаты, АҚШ.
7. Қазақстан нарығындағы кремний карбидінің импорттық үлесі. [Электрондық ресурс]. https://www.6wresearch.com/industry-report/kazakhstan-silicon-carbide-market-outlook?utm_source=chatgpt.com (қаралған күні: 01.02.2026).
8. Muranaka T., Kikuchi Y., Yoshizawa T., Shirakawa N., Akimitsu J. Тасығыштармен легирленген кремний карбидіндегі асқынөткізгіштік [Мәтін] // Science and Technology of Advanced Materials. – 2008. – Т. 9. – Б. 4–8. 8. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/4/044204>
9. P.J. Wellmann: Semiconductor Science and Technology, 33(10), 2018, 103001. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aad831>
10. S.V. Zhitnyuk: Trudy VIAM - Proceedings of VIAM, 75(3), 2019, 79–86. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-3-79-86>
11. Давыдов С. Ю., Лебедев А. А., Трошин А. В. Роль спонтанной поляризации в формировании гетеропереходов на основе политипов карбида кремния // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41. – №. 3. – С. 307–311. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.05.47568.8995>
12. Авров Д. Д., Горляк А.Н., Лебедев А.О., Лучинин В.В., Марков А.В., Осипов А.В., Панов М.Ф. Сравнительный эллипсометрический анализ политипов карбида кремния 4 Н, 15 R, 6 Н, полученных модифицированным методом Лели в одном ростовом процессе // Письма в Журнал технической

физики. – 2020. – Т. 46. – №. 19. – С. 28-31.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.19.50041.18376>

13. Пак А. Я., Мамонтов Г. Я., Болотникова О. А. Влияние энергии на фазовый состав продукта безвакуумного электродугового синтеза кубического карбида кремния // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. – 2018. – Т. 19. – №. 2. – С. 165-176.
<https://doi.org/10.22363/2312-8143-2018-19-2-165-176>

14. Кремний карбидінің өндіруші елдері, өндіріс көлемі және нарығы.
<https://www.gminsights.com/ru/industry-analysis/silicon-carbide-market>. 27.01.2026

15. Ильющенко А. Ф., Дьячкова Л. Н., Осипов В. А. Сложнопрофильные элементы аэрокосмической техники из реакционноспеченной карбидокремниевой керамики // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2020. – Т. 64. – №. 6. – С. 730–738.
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-6-730-738>

16. Афанасьев А. В., Ильин В.А., Лучинин В.В., Решанов С.А. Анализ эпитаксии карбида кремния из газовой фазы как базового процесса в технологии силовой электроники. Обзор // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2020. – Т. 25. – №. 6. – С. 483-496.
<https://doi.org/10.24151/1561-5405-2020-25-6-483-496>

17. Афанасьев А. В., Ильин В. А., Лучинин В. В. Ионное легирование карбида кремния в технологии приборов силовой электроники. Обзор // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2022. – Т. 27. – №. 4. – С. 439-462. <https://doi.org/10.24151/1561-5405-2022-27-4-439-462>

18. Радьков, А. В. Карбид кремния – перспективный материал силовой электроники: свойства и характеристики / А. В. Радьков. – Текст : непосредственный // Молодой ученый. – 2016. – № 7 (111). – С. 149–152. – URL: <https://moluch.ru/archive/111/27351>.

19. Кузубов А. А., Елисеева Н.С., Краснов П.О., Томилин Ф.Н., Федоров А.С., Толстая А.В. Расчет энергии вакансий и адатомов в монослое гексагонального SiC // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – №. 7. – С. 1207-1207.

20. Корнилов П. В. Разработка нового вида огранки для муассanita // XVIII Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов в г. Нерюнгри, с международным участием, посвященной 25-летию со дня образования Технического института (филиала) СВФУ. – 2017. – С. 171-173.

21. Холод В. М., Худолей А.Л., Гринчук П.С., Лапицкая В.А. Магнитореологическое полирование поверхностей карбида кремния до нангстремного уровня шероховатости // Приборы и методы измерений. – 2025. – Т. 16. – №. 4. – С. 417-424. <https://doi.org/10.21112/2220-9506-2025-16-4-417-424>

22. Кульницкий Б. А., Гордеева Т. А., Бланк В. Д. Особенности поверхности карбида бора после механохимической обработки. Электронно-микроскопические исследования // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2025. – Т. 68. – №. 11. – С. 34-40.

23. Дигонский С. В. Новый высокоплотный жаростойкий материал на основе карбида кремния и кремния // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – №. 7. – С. 23-38.
24. Филимонова Л. Г., Трубкин Н. В. Наночастицы цветных металлов, сплавы-композиты рудоносных гранитоидов и условия их образования // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – №. 8. – С. 79-88.
25. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Термодинамика, кинетика и технология синтеза эпитаксиальных слоев карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов и его уникальные свойства. Обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2022. – Т. 24. – №. 4. – С. 406-457. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10559>
26. Титова Ю. В. Амосов А.П., Ермошкин А.А., Марков Ю.М., Хусаинова Т.Н., Попова А.В. Получение нанопорошка карбида кремния и композиции на его основе по азидной технологии СВС // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – №. 3. – С. 43-48. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-43-48>
27. Боднар Д. Сверхширокозонные полупроводники как новый класс и этап развития полупроводниковых материалов и приборов // микроэлектроника. – 2024.
28. Алексеева Т. И., Галевский Г.В., Руднева В.В., Галевский С.Г. Разработка научных и технологических основ плазмохимического производства карбида циркония // iPolytech Journal. – 2018. – Т. 22. – №. 7 (138). – С. 164-180.
29. Закожурников С. С. Совершенствование процесса производства карбида кремния путем изменения организации подвода теплоты : дис. – Нац. исслед. ун-т МЭИ, 2016.
30. Гаршин А., Шумячер В., Пушкарёв О. Новые конструкционные материалы на основе карбида кремния 2-е изд., испр. и доп. Учебное пособие для бакалавриата и магистратуры. – Litres, 2017.
31. Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams. -Ohio: American Society for Metals, Metals Park, 1986
32. Lely J.A. Darstellung von einkristallen von siliziumcarbid und beherrschung von art und mende der eingebeunten verun-reinigungen // Ber.Dt.Keram.Ges. – 1955, № 32, P. 229-231.
33. Жаданос А. В., Деревянко И. В. Исследование теплоэнергетических процессов производства карбида кремния в печи сопротивления на основе математического моделирования // Инновации в материаловедении и металлургии. – Екатеринбург, 2012. – 2012.
34. Майдан Д. А., Титова Ю. В., Хисамутдинова А. В. Сравнительный анализ методов получения карбида кремния // Поколение будущего: Взгляд молодых ученых-2015. – 2015. – С. 172-174.
35. Осипова А. В., Гращенко А. С., Горляк А. Н., Лебедев А. О., Лучинин В. В., Марков А. В., Панов М. Ф., Кукушкин С. А. Исследование методом наноиндентирования твердости и модуля Юнга в тонких приповерхностных слоях карбида кремния со стороны Si-и C-граней // Письма

в Журнал технической физики. – 2020. – Т. 46. – №. 15. – С. 36-38.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.15.49747.18346>

36. Фадеев А. Ю., Лебедев А. О., Таиров Ю. М. О росте монокристаллов карбида кремния политипа 4H на затравках с плоскостью (11 $\bar{2}2$) // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – №. 10. – С. 1368-1373.

37. Lebedev, S P; Lebedev, A A; Nikitina, I P; Shkoldin, V A; Shustov, D B. Investigation of heterostructures 3C-SiC/15R-SiC // Nauchno-Tekhnicheskii Vestnik Informatsionnykh Tekhnologii, Mekhaniki i Optiki. – 2015. – Т. 15. – №. 1. – С. 60. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2015-15-1-60-64>

38. Лучинин В., Таиров Ю. Карбид кремния – алмазоподобный материал с управляемыми наноструктурно-зависимыми свойствами // Наноиндустрия. – 2010 – Вып. 1 – С. 36-39.

39. Скворцов Д. А. Сидоров Р. И., Мамин Б. Ф., Неверов В. А. Свойства высокочистой шихты для производства объёмных монокристаллов карбида кремния // Прикладная физика. – 2022. – №. 6. – С. 76-82.
<https://doi.org/10.51368/1996-0948-2022-6-76-82>

40. Мохов Е. Н., Нагалюк С.С., Казарова О. П., Дорожкин С. И., Солтамов В. А. Изотопически модифицированный карбид кремния: полупроводниковая платформа для квантовых технологий // Физика твердого тела. – 2025. – Т. 67. – №. 1. – С. 114-120.
<https://doi.org/10.61011/FTT.2025.01.59776.316>

41. Никитин Д. С. Плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.09. 02 : дис. – 2019.

42. Неверов В. А. Мамин Б. Ф., Сидоров Р. И., Скворцов Д. А. Применение метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при получении шихты для производства объёмных монокристаллов карбида кремния // Прикладная физика. – 2020. – №. 4. – С. 74.

43. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Вып. 76 (5). – С. 474-500.

44. Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R. Better Ceramics Through Chemistry. New York: Elsevier, 1984. – 398 p.

45. Rodeghiero E.D. et al. Sol-gel synthesis of ceramic matrix composites // Materials Science and Engineering. – 1998. – V.24. – P. 11–21.

46. Klein L.C., Garvey G.J. Kinetics of the Sol-Gel Transition // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – V. 38-39. – P. 45-50.

47. Brinker C.J. et al. Sol-Gel Transition in Simple Silicates // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1982. – V. 48. – P. 47-64.

48. Raman V., Bahl O. P., Dhawan U. Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors // Journal of Materials Science. – 1995. – V. 30. – P. 2686-2693.

49. Julbe A. et al. Effect of boric acid addition in colloidal sol-gel derived SiC precursors // Materials and Research Bulletin. – 1990. – V. 25. – P. 601-609.

50. Справочник по наилучшим доступным техникам производство ферросплавов. <file:///C:/Users/User/Downloads/ПРОИЗВОДСТВО%20ФЕРРОСПЛАВОВ%20В%20РК>. 29.01.2026
51. Исакова А. С., Исаков К. М., Шумейко И. А. Высокоуглеродистый феррохром с использованием хроморудного сырья //Наука и техника Казахстана. – 2018. – №. 4. – С. 84-93.
52. Д.Муканов. Металлургия Казахстана: Состояние, инновационный потенциал, тренд развития. – Алматы, Айкос, 2005.
53. Отчет об экспертной оценке ТОО «YDD Corporation» на соответствие принципам наилучших доступных техник.
54. Технологическая инструкция «Выплавка ферросилиция в открытых печах цеха №4 Аксуского завода ферросплавов». Аксу, 2018.
55. Теслева Е. П., Красова А. В. Анализ современных систем очистки газов в производстве ферросилиция //Инновационные технологии в машиностроении: сборник трудов XV Международной научно-практической конференции, г. Юрга, 23-25 мая 2024 г. – Томский политехнический университет, 2024. – С. 126-128.
56. Мункхтувшин Д., Балабанов В. Б., Пуценко К. Н. Опыт применения добавок микро-и наносилики из отходов кремниевого производства в бетонных технологиях //Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. – 2017. – Т. 7. – №. 3 (22). – С. 107-115. <https://doi.org/10.21285/2227-2917-2017--3-107-115>
57. Кузьмин М. П., [Кондратьев В. В.](#), [Кузьмина А. С.](#), [Бурдонов А. Е.](#), [Jia Q. Ran](#). Образование углеродных нанотрубок и микрокремнезема в ходе получения кристаллического кремния в трехфазных рудно-термических печах //Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2021. – №. 3. – С. 4-13. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-4-13>
58. «Tau-ken Temir» ЖСШ кәсіпорнының ресми парақшасы. <https://tkst-temir.kz/?ctrl=catalog&act=single&id=4> 29.01.2026
59. Митин В. В., Кох А. А. Развитие рынка и технологии производства поликристаллического кремния //Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2019. – Т. 20. – №. 2. – С. 99-106. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2017-2-99-106>
60. Сафонов А. А., Маусымбаева А.Д., Партнов В.С., Парафилов В.И., Коробко С.В. Анализ возможного использования углей месторождения Шубарколь при выплавке технического кремния //Уголь. – 2019. – №. 2 (1115). – С. 68-72. <https://doi.org/10.18796/0041-5790-2019-2-68-72>
61. «YDD Corporaton» ЖСШ кәсіпорнының ресми парақшасы. <https://yddcorp.kz/> 29.01.2026
62. Гимранова Г. И. Эффективность государственной политики на примере Карагандинской области. – 2020.
63. Магруппова З. М., Садирбаева Л. Т. Роль государственного управления для обеспечения инновационного развития региона //перспективные направления взаимодействия науки и общества. – 2019. – С. 142.

64. Әлемдік күріш өндірісі 2023. Онлайн сілтеме https://translated.turbopages.org/proxy_u/en-ru.ru.139934eb-69638143-8c441e36-74722d776562/https://ourworldindata.org/explorers/global-food?country=GBR~ZAF%3BhideControls&Food=Rice&Metric=Production&Per+capita=false. 11.01.2026

65. Аксенов И.А., Трунин Г.А., Фабриков М.С., Лисятников М.С., Прусов Е.С., Рощина С.И., Дубровин М.А. Анализ мирового производства риса по статистическим данным Продовольственной сельскохозяйственной организации Объединённых Наций. Аграрная наука. 2025; 390(01): 154–166. <https://doi.org/10.32634/0869-8155-2025-390-01-154-166>

66. Середа М. В., Сысоева Н. В. Анализ и прогноз мирового рынка риса // Мелиорация как драйвер модернизации АПК в условиях изменения климата. – 2023. – С. 403-408.

67. Әлемдік күріш өндірісінен жетекші елдер. https://standard.kz/ru/post/2025_02_10-krupneisix-stran-proizvoditelei-risa-v-mire-331?ysclid=mghv1mis7707097981. 29.01.2026

68. Хожанов Н. Н., Ескермесов Ж. Е., Хожанова Г. Н. Совершенствование технологии выращивания риса в Казахстане // Пути повышения эффективности орошаемого земледелия. – 2020. – С. 70.

69. Абугалиева, С. И., Байбосынова, С. М., Кондыбаев, А. Б., Подольских, А. Н., & Турусбеков, Е. К. (2014). Генетическое и фенотипическое разнообразие коллекции риса в Казахстане. Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции, 175(4), 46-59. <https://doi.org/10.15389/agrobiology.2017.3.rus>

70. Локшин Э. П., Тареева О. А., Дрогобужская С. В. Пути утилизации кремнезоль-отходов переработки эвдиалитового концентрата // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. 31. – С. 421-427.

71. Ибрагимова А. Р., Конюхов В. Ю., Опарина Т. А. Микрокремнезем как модификатор. – 2022.

72. Патент РФ 2245300. Способ переработки кремнийсодержащего растительного сырья и установка для его осуществления // Земнухова Л.А., Юдаков А.А., Сергиенко В.И. опубл. 27.01.2005.

73. Патент РФ 2394764. Способ получения диоксида кремния // Земнухова Л.А., Федорищева Г.А.; опубл. 20.07.2010.

74. Патент РФ 94031518. Способ получения аморфного диоксида кремния из РШ // Земнухова Л.А., Сергиенко В.И.; Каган В.С.; опубл. 10.07.1996.

75. Потапов В. В., Горев Д. С. Физико-химические характеристики нанокремнезема (золь, нанопорошок) и микрокремнезема // Фундаментальные исследования. – 2018. – №. 6. – С. 23-29.

76. Нгия Н. Х., Зенитова Л. А., Зиен Л. К. Комплексная переработка отходов рисового производства с одновременным получением диоксида кремния, лигнина и целлюлозы // Проблемы региональной экологии. – 2019. – №. 2. – С. 5-11.

77. Максимов И. С., Максимова Т. С., Васильева О. М. Использование побочных продуктов кремния и ферросплавов в многокомпонентных

композиционных системах // Наука и образование транспорту. – 2017. – №. 2. – С. 105-106.

78. Ушмарин Н. Ф., Васильев А. Н., Кольцов Н. И. Исследование влияния микрокремнезема МАО-99 на свойства резин // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2019. – №. 1. – С. 20-23.

79. М.Ш. Курбанов, С.З. Мирзаев, О.В. Трунилина. Повышение рентабельности производства технического кремния и ферросилиция. XI Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе Кремний 2016, Новосибирск, 2016, с. 211.

80. Ушмарин Н. Ф., Васильев А. Н., Кольцов Н. И. Исследование влияния микрокремнезема МАО-99 на свойства резин // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2019. – №. 1. – С. 20-23.

81. Свиридов А. В., Мамченков Е. А. и Акаев О. П. Синтез жидкого стекла из микрокремнезема, очищенного жидким отходом регенерации катионита. Вестник Костромского государственного университета. 2013. №19 (6), С. 17-19.

82. Русина В.В. Егорова Ю.М. Черевина О.Ю. Успанова А.В. Микрокремнезем как сырье для получения жидкого стекла/ Актуальные вопросы науки и техники // Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. № 2. Самара, 2015.

83. М.Ш.Курбанов, Б.М.Абдурахманов, Х.Б.Ашуров, Е.П.Ким. Возврат мелкодисперсных отходов производства технического кремния и ферросилиция в технологический процесс. XI Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе КРЕМНИЙ 2016, Новосибирск, 2016, с.211.

84. Пашкевич Н. В. и др. Анализ проблем воспроизводства минерально-сырьевой базы дефицитных стратегических полезных ископаемых // Записки Горного института. – 2024. – №. 270. – С. 1004-1023.

85. Чабина, Е. Б., Алексеев, А. А., Филонова, Е. В., & Лукина, Е. А. (2013). Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов. Труды ВИАМ, (5), 6.

86. Акопян, Т. В., & Шошин, Е. А. (2017). Синтетические минеральные наполнители как сырье для получения высокопрочных бетонов. In Фундаментальные основы строительного материаловедения (pp. 254-257).

87. Болдырева, В. Э., Шкуропадская, К. В., & Морозов, И. В. (2015). Опыт использования метода лазерной дифракции для определения гранулометрического состава порошковых сред. Живые и биокосные системы, (12), 7-7.

88. Альмяшев, В. И., Василевская, А. К., Кириллова, С. А., Красилин, А. А., & Проскурина, О. В. (2017). Комплексный термический анализ. Лема, Санкт-Петербург.

89. Руленков, А. Д., & Прусова, И. В. (2020). Методы дифференциального термического анализа.

90. Шушпанов, А. Н. (2021). Пожаровзрывоопасность ряда нафтохинондиазидных фоторезистов: дис. кандидата технических наук: 05.26. 03. Д.И. Менделеева.
91. Махамбетов Е.Н., Байсанов С.О., Байсанов А.С., Оспанов Н.И. Исследование термических свойств угля месторождения «Сарыадыр» при нагревании // Вестник КГИУ. -2014. -№4. С. 24-26.
92. A. Burumbayev, A. Akhmetov, A. Zhakan, Ye. Myngzhassar, O.Yucel. Research of the electrical resistance of charge materials for the synthesis of silicon carbide // Қазақстан Ғылымы мен Техникасы. № 3, 2025. С. 236-246. <https://doi.org/10.48081/HDZN1113>
93. Фарберова, Е. А., Максимов, А. С., Ширкунов, А. С., Рябов, В. Г., Тиньгаева, Е. А., & Стрелков, В. А. (2021). Исследование возможности переработки нефтяного кокса с повышенным содержанием летучих веществ в углеродные сорбенты. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 64 (4), 92-99.
94. Амиркулов, О. А., Тошмаматов, Б. М., Рахматов, О. И., & Рахматов, А. Р. (2021). Переработка отходов методом пиролиза. Universum: технические науки, (5-5 (86)), 59-61.
95. Тусупова, А. У., Ким, В. А., Ивашук, И. И., Талапкерев, Д. А., & Квон, С. С. (2013). Исследование теплофизических параметров процесса пиролиза рисовой шелухи в атмосфере инертного и окислительного газов // Материалы VII Международной конференции «Повышение технического уровня горно-металлургических предприятий на основе инновационных технологий». Усть-Каменогорск (с. 293).
96. Коробочкин, В. В., Хиеу, Н. М., Усольцева, Н. В., & Ту, Н. В. (2017). Получение активированного угля пиролизом рисовой шелухи Вьетнама. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 328(5), 6-15.
97. Капустин, В. М., & Глаголева, О. Ф. (2016). Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор). Нефтехимия, 56 (1), 3-3.
98. Тилеуберди, Е., Шаропин, А. Н., Мансуров, З. А., Иманбаев, Е. И., Онгарбаев, Е. К., Кудайбергенов, К. К. (2016). Получение нефтяного кокса из высоковязких нефтей и нефтебитуминозных пород Казахстана. Горение и плазмохимия, 14 (1), 60-65.
99. A. G. Burumbayev, Ye. N. Makhambetov, Zh. O. Sadyk, N. A. Uakhit. Investigation of the electrical resistivity of calcined petroleum coke // Қазақстан Ғылымы мен Техникасы. Энергетика сериясы №1, 2026. С. 160-168. <https://doi.org/10.48081/BGQF1945>
100. Жучков В.И., Микулинский А.С. Методика определения электрического сопротивления кусковых шихтовых материалов и шихт // Экспериментальная техника и методы высокотемпературных измерений: Сб. ст. – М.: 1965. – 352с.
101. Ye. N. Makhambetov, A. G. Burumbayev, A. S. Akhmetov, Zh. O. Sadyk, Onuralp Yucel. Thermographic studies of charge materials for the synthesis of silicon carbide // Қазақстан Ғылымы мен Техникасы. № 4, 2025. С. 317-356.

<https://doi.org/10.48081/RTXQ4080>

102. Ye. Makhambetov, A. Burumbayev Zh. Sadyk, N. Uakhit. Investigation of the electrical resistivity of calcined petroleum coke // Торайғыров университетінің хабаршысы, Энергетика сериясы №1, б. 160-168. <https://doi.org/10.48081/BGQF1945>

103. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с участием ионных расплавов. Челябинск.: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – с. 166.

104. Слободов, А. А. (2002). Термодинамическое моделирование фазово-химического состава многокомпонентных систем в широкой области параметров состояния.

105. Балакин, Ю. А., Будник, А. А., & Соколов, И. В. (2015). Термодинамическое моделирование внешнего воздействия на тепломассоперенос в кристаллизующемся металле. Иактуальные вопросы технических наук: теоретический и практический аспекты с. 3-19.

106. Агеев, Н. Г., & Набойченко, С. С. (2016). Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ «HSC Chemistry»: учебное пособие.

107. HSC Chemistry – Officaial Webshop. <https://www.hsc-chemistry.com/webshop7>. 01.01.2026.

108. Kobegen, Y., Yessengaliyev, D. A., Boranbaeva, B. M., Aitbaev, N. B., & Koishina, G. M. (2022). Расчет термодинамических функции при агломерации разнородных компонентов шихты. Engineering Journal of Satbayev University, 144 (3), 22-29.

109. Мельчакова, О. В., Зайцева, П. В., Майорова, А. В., Куликова, Т. В., Печищева, Н. В., & Шуняев, К. Ю. (2019). Расчет термодинамических свойств перренатов металлов и их использование при моделировании подготовки проб к химическому анализу. Аналитика и контроль. 2019. № 4, 23 (4), 570-579.

110. Барбин, Н. М., Терентьев, Д. И., Алексеев, С. Г., Борисенко, А. В. (2012). Термодинамическое моделирование испарения расплавов Pb+ Bi при высоких давлениях. Режим доступа: <http://www.researchgate.net/publication/216578020>.

111. Дыченко, Т. В., Марченко, Л. И., & Большанина, С. Б. (2012). Химия.

112. Ларионов, А. В., Новиков, Д. О., Пикулин, К. В. (2018). Термодинамическое моделирование фазообразования в сплавах Mo-Si, легированных ванадием. Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов с. 12-15.

113. Салина, В. А., Заякин, О. В., Жучков, В. И. (2018). Термодинамическое моделирование межфазного распределения хрома при силикотермическом восстановлении. «Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием" новые материалы и перспективные технологии» с. 654-659.

114. В.П. Малышев. Тәжірибені жоспарлаудың альтернативті әдістері // Оқу құралы. Қарағанды ҚарМУ баспасы, 2000. 93 б.

115. Налимов В.В., Голикова Т.И. Логическое основание планирования эксперимента. М: Металлургия, 1981. 151 б.
116. Малышев В.П. Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя-Гаусса // Вестник АН КазССР. 1978. №4. С. 31-38.
117. Винарский М.С., Лурье М.В. Планирование эксперимента в технологических исследованиях. Киев: Техника 1975. С.168.
118. Переверзев Е.С., Чумаков Л.Д. Параметрические модели отказов и методы оценки надежности технических систем. Киев: Наук. Дум., 1989. С.7.
119. Щекин И. И., Струков А. В., Трубаев П. А. Методы термической утилизации твердых отходов // Энерго-и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды. – 2015. – С. 462-467.
120. Сухаревская Е. С. Особенности процесса пиролиза // Россия молодая. – 2020. – С. 739041-739044.
121. Габитов, Р. Н., Колибаба, О. Б., Аксенчик, К. В., & Артемьева, В. А. (2017). Экспериментальное исследование окислительного пиролиза твердых бытовых отходов. Вестник Ивановского государственного энергетического университета, (3), 14-19.
122. Круглов, Е. Ю., & Асеева, Р. М. (2020). Беспламенное горение древесины: параметры макрокинетики пиролиза и термоокислительного разложения. Пожаровзрывобезопасность, 29(1), 43-54.
123. Рогачев А. С. Механическая активация гетерогенных экзотермических реакций в порошковых смесях // Успехи химии. – 2019. – Т. 88. – №. 9. – С. 875-900.
124. Аввакумов Е. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. – Litres, 2022.
125. Борунова А. Б., Стрелецкий, А. Н., Мудрецова, С. Н., Леонов, А. В., Бутягин, П. Ю. Низкотемпературный механохимический синтез наноразмерного карбида кремния // Коллоидный журнал. – 2011. – Т. 73. – №. 5. – С. 599-607.
126. Сейсенова А. Б. Механоактивация сульфидных руд и концентратов // Горение и плазмохимия. – 2012. – Т. 10. – №. 4. – С. 309-317.
127. Зырянова В. Н. Композиционные магниально-диопсидовые вяжущие материалы из механически активированных диопсидов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2007. – №. 4. – С. 48-51.
128. Худякова Л. И., Войлошников О. В. Влияние способов активации на свойства композиционных вяжущих материалов // Строительные материалы. – 2017. – №. 7. – С. 64-67.
129. Ye. Makhambetov, A. Burumbayev, B. Kelamanov, S.Kabyllkanov, Onuralp Yucel, A. Zhakan, Zh. Sadyk, S. Mukanov. Synthesis of silicon carbide from secondary silicon-containing materials // ACTA Metallurgica slovac 2025, VOL. 31, NO. 4, 219-224. <https://doi.org/10.36547/ams.31.4.2241>
130. Семейко, К. В., Малиновский, А. И., Гребеньков, А. Ж., Саенко, С. Ю., Лобач, К. В., Ляпощенко, А. А., & Склабинский, В. И. (2021). Разработки

технологий получения карбида кремния (обзор). Вестник НЯЦ РК, (2), 30-41.

131. Ye. Makhambetov, A. Burumbayev, B. Kelamanov, S. Kabyllkanov, A. Zhakan, A. Akhmetov, Zh. Sadyk, Onuralp Yucel, S.Mukanov. Synthesis of Silicon Carbide from Technogenic Waste: A Large-Scale Laboratory Study // Processes 2026, 14, 539 <https://doi.org/10.3390/pr14030539>

132. Burumbayev A. G., Kabyllkanov S.K., Zhakan A.M., Sadyk Zh.O. Possibilities of using pulverized waste of high-silicon grades of ferroalloys in the production of silicon carbide // Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университетінің хабаршысы, №1 (79), наурыз 2025 Металлургиялық процестер мен технологиялар. 6.225-334. <https://doi/10.70239/arsu.2025.t79.n1.27>

133. Исследовательская группа ИНФОМАЙН. www.infomine.ru. 01.01.2026

134. GlobalPetrolPrices.com <https://ru.globalpetrolprices.com/Kazakhstan/>. 01.01.2026.

135. CanAbrasive. [How Much Does Silicon Carbide Cost per Ton?](#). 01.01.2026.

136. Silicon Carbide Prices Worldwide. https://www.intratec.us/solutions/primary-commodity-prices/commodity/silicon-carbide-prices?utm_source=chatgpt.com. 01.01.2026.

137. Микрокремнезем бағасы. <https://flagma.kz/products/q>. 01.01.2026.

А ҚОСЫМШАСЫ

Ірі-зертханалық сынақтар жүргізу туралы АКТ

«БЕКІТЕМІН»

«Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты»

ҚР «МШКҚӨ ҰО РМК» филиалы
директорының орынбасары, т.ғ.к.

Лу Н.Ю.

2026 ж.

ТРАНСФОРМАТОР ҚУАТТЫЛЫҒЫ 100кВ·А ЭЛЕКТРКЕДЕРГІЛІ ПЕШІНДЕ ТАБИҒИ ЖӘНЕ ТЕХНОГЕНДІК ҚАЛДЫҚТАРДЫ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП, КРЕМНИЙ КАРБИДІН СИНТЕЗДЕУ БОЙЫНША ІРІ-ЗЕРТХАНАЛЫҚ СЫНАҚТАР ЖҮРГІЗУ ТУРАЛЫ

АКТ

Біз, төменде қол қойғандар Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институтының қызметкерлері, «Феррокорытпалар және тотықсыздану үрдістері» зертханасының меңгерушісі, қауымдастырылған профессор, Ph.D. Е.Н. Махамбетов, жетекші ғылыми қызметкер, т.ғ.к., С.К. Муканов, аға ғылыми қызметкер, Ph.D., А.С. Ахметов, «Бор» зертханасының аға ғылыми қызметкері Ph.D. А.С. Орлов, кіші ғылыми қызметкер, т.ғ.м., докторант А.Г. Бурумбаевтың «Кремний карбидін синтездеу үшін табиғи және техногендік қалдықтарды қайта өңдеудің жоғары тиімді технологиясын зерттеу және әзірлеу» тақырыбындағы диссертациялық ғылыми-зерттеу жұмысы аясында, сондай-ақ 2025-2027 жылдарға арналған АР27510125 мемлекеттік қаржыландыру жобасы шеңберінде «Табиғи және техногенді қалдықтардан кремний карбидін синтездеудің жоғары тиімді технологиясын зерттеу және әзірлеу» бойынша ірі-зертханалық сынақтар жүргізілгенін растайтын акт жасалды.

Сынақтардың негізгі міндеті – табиғи және техногендік қалдықтарды қолдана отырып (микрокремнезем (масс. % SiO_2 – 94,35 %; Al_2O_3 – 0,35 %; CaO – 0,94 %; Fe_2O_3 – 0,19 %; MgO – 0,02 %; $\text{P}_\text{ж}$ – 0,001; Қ.К.Ж. – 3,17 % және күріш қауызы (мас. %) SiO_2 – 55,46 %; CaO – 0,21 %; Fe_2O_3 – 1,54 %; MgO – 1,04 %; Al_2O_3 – 1,25 %; K – 0,1 %; $\text{C}_\text{к}$ – 39,54 %) SiC трансформатор қуаттылығы 100 кВ·А кедергілі пешінде синтездеу жүргізу. Тотықсыздандырғыш ретінде келесі құрамдағы (мас. %) мұнай коксы пайдаланылды: күлділігі – 0,12; ылғал – 0,70; ұшпа заттар – 8,10; катты көміртегі – 91,17; күкірт (S) – 3,27. Сынақтарды өткізер алдында кедергілі пеште сынақ жүргізу бойынша дайындық жұмыстары жүргізілді.

SiC синтездеу үшін пеш электркедергілі режимде жұмыс істеді. Ток жеткізуші электрод түпкі электродпен тұйықталып, шикіқұрам қабаты арқылы ток өткен кезде бөлінген жылу есебінен кендітермиялық пеште синтез үрдісі жүзеге асырылды. Қосымша, пеште шаң ұстағыш сүзгісі бар сорғыш жүйе орнатылды. Пештің жұмыс аймағы шамотты кірпішпен футеровкаланды. Пеш жоғары температуралы синтез өнімдерін әрі қарай зерттеуге мүмкіндік беретін конструктивтік элементтермен жабдықталған. Корпус 5 мм қалыңдықтағы болат табактан жасалған, ал алдыңғы сол жақ бөлігі болтты қосылыстар арқылы жиналған. Алдыңғы сол жақ панель пеш толық суығаннан кейін алынып, пештің

ішкі кеңістігіне қол жеткізуді және жоғары температуралық үрдістерден кейінгі визуалды бақылауды жеңілдетеді.

Стандартты кендітермиялық пештерден негізгі ерекшелік - сұйық балқыманы шығару үшін арналған науа біздің жағдайда қолданылмайды. Синтездегеннен кейін пеш сөндіріледі және салқындатылады.

Синтез үрдісі үш нұсқа бойынша жасалды. Техногендік және табиғи қалдықтар негізіндегі шикіқұрам материалдарының құрамындағы кремний диоксидінің тотықсыздандырғыш мұнай коксының құрамындағы көміртегіге арақатынасы $\text{SiO}_2/\text{C} = 1/1$, $1/1,5$ және $1/2$ құрады. Металлургиялық жоғары температуралы SiC синтезінде шикіқұрам материалдарды алдын ала дайындау қажет, оның ішінде материалдарды оңтайлы кесектендіру деңгейіне жеткізу де бар. Себебі дисперсті шикіқұрам ұнтақ түрінде беру айтарлықтай шығындарға, қарқынды шаң түзілуіне және технологиялық жабдықтың тозуының артуына әкеледі. Сондықтан бастапқы материалдар брикеттеу әдісі арқылы кесектендірілді.

Жүргізілген ірі зертханалық сынақтар шикіқұрам құрамы мен брикеттердің гранулометриялық күйі SiC синтезі реакциясының жүруіне айтарлықтай әсер ететінін көрсетті.

Бірінші синтез нұсқасында $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$ қатынасында және ірі брикеттер қолданылғанда кремнийдің бөліп алу дәрежесі шамамен 72 % сәйкес келеді.

Екінші нұсқада $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,47$ қатынасында және уатылған брикеттерді пайдалану кезінде шығым 94,75 %-ға дейін артты.

Ең жоғары тиімділік үшінші нұсқада $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$ қатынасында байқалды бөліп алу дәрежесі 92,35 % сәйкес келеді.

Жалпы үш нұсқа бойынша синтездеу барысында қатты өнім алынды, бұл орташа есеппен теориялық мүмкін бөліп алу дәрежесінің шамамен 83 %-ына сәйкес келді. Осылайша, кесектелген шикіқұрам материалдарын қолдану және SiO_2/C қатынасын реттеу техногендік қалдықтардан SiC синтездеу мүмкіншілігін айтарлықтай арттырды.

Алынған нәтижелер электркедергілі режимде жұмыс істейтін кендітермиялық пешшінде техногендік және табиғи қалдықтар негізінде SiC синтездеудің технологиялық орындылығын және тұрақтылығын растады. Жүргізілген ірі-зертханалық сынақтар пеш конструкциясының, футеровка материалының және газшаң ұстау жүйесінің жоғары температуралық үрдістерге төзімділігін көрсетті, бұл синтез үрдісінің қауіпсіз және басқарылатын режимде жүзеге асырылуын қамтамасыз етті.

Синтез нәтижесінде алынған қатты өнімдердің фазалық және құрылымдық күйі шикіқұрам құрамының арақатынасына және брикеттердің гранулометриялық сипаттамасына тікелей тәуелді екені анықталды. Бұл деректер жоғары температуралы карботермиялық тотықсыздандыру үрдістерін оңтайландыру кезінде шикізатты алдын ала дайындаудың маңыздылығын дәлелдейді.

Зерттеу нәтижелері қалдықтарды металлургиялық айналымға тарту арқылы SiC алудың ресурсты үнемдейтін және экологиялық тиімді технологияларын әзірлеуге ғылыми негіз қалыптастырады. Алынған тәжірибелік деректерді өнеркәсіптік ауқымға масштабтау және феррокорытпа өндірісіндегі қайта өңдеу үрдістеріне енгізу үшін бастапқы дереккөз ретінде пайдалануға болады.

Осылайша, жүргізілген ірі-зертханалық сынақтар SiC синтездеудің ұсынылған технологиялық тәсілінің тиімділігін, тұрақтылығын және практикалық маңыздылығын растады, сондай-ақ оны әрі қарай жетілдіру және өндірістік жағдайларға бейімдеу үшін ғылыми негіз қалыптастырды.

«Ферроқорытпалар және
тотықсыздандыру үрдістері»
зертханасының меңгерушісі,
Ph.D. қауыдастырылған профессор

Е.Н. Махамбетов

Жоба жетекшісі «Ферроқорытпалар
және тотықсыздандыру үрдістері»
зертханасының жетекші
ғылыми қызметкері, т.ғ.к.

С.К. Муканов

«Ферроқорытпалар және
тотықсыздандыру үрдістері»
зертханасының
аға ғылыми қызметкері, Ph.D.

А.С. Ахметов

«Бор» зертханасының
аға ғылыми қызметкері, Ph.D.

А.С. Орлов

«Ферроқорытпалар және
тотықсыздандыру үрдістері»
зертханасының кіші
ғылыми қызметкері,
Қарағанды индустриялық университетінің
«Металлургия және материалтану»
кафедрасының докторанты

А.Г. Бурумбаев

Ә ҚОСЫМШАСЫ

Технологиялық регламент

Қазақстан Республикасы Өнеркәсіп және Құрылыс министрлігі
Қазақстан Республикасының Минералдық Шикізатты Кешенді Қайта
Өңдеу Жөніндегі Ұлттық Орталығы

Ж. ӘБІШЕВ ат. ХИМИЯ-МЕТАЛЛУРГИЯ ИНСТИТУТЫ

«БЕКІТЕМІН»
«Ж.Әбішев атындағы ХМИ»
филиалы ҚР «МШКҚӨ ҰО РМК»
директорының орынбасары
Лу Н.Ю.
«10» 01 2026 ж.



КРЕМНИЙ КАРБИДІН ТРАНСФОРМАТОР ҚУАТТЫЛЫҒЫ
100 кВ·А ЭЛЕКТРКЕДЕРГІЛІ ПЕШІНДЕ СИНТЕЗДЕУГЕ АРНАЛҒАН

Технологиялық регламент

Енгізу мерзімі
«10» 01 2026 ж.

Өзірлеген:

Ж.Әбішев ат.ХМИ «Феррокорытпалар
және тотықсыздандыру үрдістері»
зертханасының меңгерушісі,
қауымдастырылған профессор, Ph.D.
Е.Н. Махамбетов

Ж.Әбішев ат.ХМИ «Феррокорытпалар
және тотықсыздандыру үрдістері»
зертханасының кіші ғылыми қызметкері,
Қарағанды Индустриялық университеті
«Металлургия және материалтану»
кафедрасының докторанты,
А.Г. Бурумбаев

Қарағанды, 2026

1. Жалпы ережелер мен ұсынымдар

Қуаттылығы 100 кВ·А электркедергілі пешінде кремний карбидін көміртегітермиялық әдіспен синтездеуге арналған технологиялық регламент тәжірибелік-эксперименттік зерттеулерді жүргізу тәртібін айқындайды.

Алынған кремний карбидін абразивті материалдар өндірісінде қолдануға арналған.

Технологиялық үрдіс кремний тотығыналюминий көміртегімен тотықсыздандыруға, сондай-ақ синтез барысында пештің тұрақты жылулық және электрлік режимін қамтамасыз етуге негізделген.

2. Шикіқұрам материалдарына қойылатын талаптар

Хром-марганецті лигатураны кремний карбидін көміртегітермиялық әдіспен синтездеу үшін қолданылатын шикізат материалдары синтез үрдісінің тұрақты жүруін, кремнийдің жоғары дәрежеде тотықсыздануын, металдың қажетті химиялық құрамын және өнімнің жоғары шығымын қамтамасыз етуі тиіс.

Синтез үрдісіне жіберілетін барлық шикізат материалдары алдын ала дайындалып, фракциясы бойынша іріктеліп, ылғалдылығы мен химиялық құрамы бақылаудан өтуі қажет.

2.1 Шикіқұрам құрамына енгізілетін материалдар

Балқыту үшін шикіқұрам материалдарының құрамына келесі негізгі шикізат материалдары енгізіледі: микрокремнезем; пиролизденген күріш қауызы; мұнай коксы.

2.2 Кремнеземқұрамды шикізаттарға қойылатын талаптар

2.2.1 Кремнеземқұрамды материалдар синтез үдерісіне жарамды болуы және құрамындағы негізгі элементтердің мөлшері таңдалған технологиялық режимге сәйкес келуі тиіс. Бұл ретте төмен сортты, микрокремнезем мен күріш қауызы техногендік және табиғи негіздегі қалдықтар беріледі, алайда олардың химиялық және фракциялық құрамы технологиялық параметрлерді түзету арқылы өтелуі қажет.

2.2.2 Кендердегі зиянды қоспалардың (алюминий, темір және т.б.) мөлшері синтез үдерісінің тұрақтылығына және алынатын өнімнің сапасына теріс әсер етпейтін деңгейден аспауы тиіс..

2.2.3 Кендердің ылғалдылығы 4 %-дан аспауы тиіс, ал фракциялық құрамы 10 мм-ден жоғары болуы қажет. Ұсақ фракцияның мөлшері жалпы массаның 10 %-ынан аспауы тиіс. Ұсақталған және шаң тәрізді материалдарды брикеттеу немесе агломерациялау арқылы қолдануға рұқсат етіледі, бұл шикізаттың газөткізгіштігін және синтез үрдісінің тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді.

2.3 Тотықсыздандырғышқа қойылатын талаптар

2.3.1 Жоғары көміртегі мөлшері – тотықсыздандырғыштағы байланысқан көміртегі мөлшері, әдетте, $\geq 90-95\%$ болуы тиіс, бұл SiO_2 толық тотықсыздануын қамтамасыз етеді.

Төмен күлділік – күл мөлшері $\leq 1-3\%$, себебі күл құрамындағы металл оксидтері (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO және т.б.) жанама реакцияларға түсіп, SiC түзілуіне кедергі келтіреді.

Ұшпа заттардың аз мөлшері – ұшпа компоненттер $\leq 5-8\%$, бұл жоғары температурада құрылымның бұзылуын және газ түзілуінің артуын болдырмайды.

Химиялық тазалық – күкірт, фосфор және сілтілік металдардың мөлшері минималды болуы керек, өйткені олар SiC кристалдануын нашарлатады және электрлік қасиеттеріне кері әсер етеді.

Бөлшек өлшемінің оңтайлылығы – көміртегі бөлшектерінің өлшемі SiO_2 бөлшектерімен салыстырмалы немесе сәл ұсақ болғаны жөн, бұл қатты фазалық және газфазалық реакцияларды жеделдетеді.

Реакциялық қабілеттіліктің жоғары болуы – көміртегінің меншікті беті жоғары, құрылымы аморфты немесе әлсіз графиттелген болуы SiC түзілу кинетикасын арттырады.

Термиялық тұрақтылық – көміртек $1400-2200^\circ\text{C}$ температура аралығында құрылымдық тұрақтылығын сақтауы тиіс.

Ылғалдың болмауы – бастапқы тотықсыздандырғыш құрғақ болуы қажет, себебі ылғал SiO түзілуін арттырып, кремнийдің жоғалуына әкеледі.

3 Шикіқұрам материалдарын сынамалау

Шикізат материалдарының сынамалары технологиялық үрдістің тұрақтылығын және алынатын өнім сапасын қамтамасыз ету мақсатында жүргізілетін негізгі операциялардың бірі болып табылады. Сынамалау шикізаттың химиялық құрамы, ылғалдылығы, түйіршіктілік құрамы және физика-химиялық қасиеттері бойынша біртекті әрі өкілді үлгі алуды қамтамасыз етуі тиіс. Ол үшін сынамалар шикізаттың әртүрлі партияларынан және көлемінен белгіленген әдістеме бойынша алынады, кейін олар біріктіріліп, орташа сынама дайындалады. Алынған сынамалар зертханалық талдауға жіберіліп, нәтижелері технологиялық есептеулерде және үрдісті реттеуде қолданылады.

Атап айтқанда, CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , сондай-ақ тотықсыздандырғыштың толық техникалық құрамы, қоспа элементтердің мөлшерлері анықталады.

4 Қондырғылардың қысқаша сипаттамасы

4.1 Зерттеу және тәжірибелік балқыту жұмыстарын жүргізу үшін графитті электродпен жабдықталған, номинал қуаты $100\text{ кВт}\cdot\text{А}$ болатын электркедергілі пеш қолданылды. Графитті электрод пештің түпкі электродымен тұйықталып, пеш кедергілі режимде жұмыс жасайды. Пеш зертханалық-тәжірибелік мақсатта металлургиялық үрдістерді модельдеуге және әртүрлі шикізаттық құрамдардың балку ерекшеліктерін зерттеуге

арналған. Конструкциялық орындалуы бойынша пеш екі электродты болып табылады, бұл доғалық разрядтың тұрақты қалыптасуын және жылу өрісінің біркелкі таралуын қамтамасыз етеді.

4.1.1 Пеш трансформаторы 380 В кернеулі айнымалы ток электр желісінен қоректендіріледі. Электр пешін қоректендіру параллель қосылған екі ОСУ-100/0,5 типті трансформатор арқылы жүзеге асырылады, бұл электр доғасының жану тұрақтылығын арттырып, жүктеме режимінің сенімді сақталуын қамтамасыз етеді. Мұндай қоректендіру сызбасы доғалық разряд параметрлерін кең ауқымда реттеуге мүмкіндік береді.

4.1.2 Кедергі әсерінен температура 1950–2000 °С аралығында ұсталады және диаметрі 100 мм болатын графитті электрод арқылы қамтамасыз етіледі. Жоғары температуралық режим синтез үрдісінің қарқынды жүруіне, оксидтердің тиімді тотықсыздануына және өнімнің қажетті химиялық құрамының қалыптасуына жағдай жасайды.

4.1.3 Пештің ішкі беті жоғары отқа төзімділігімен және химиялық тұрақтылығымен сипатталатын шамот кірпішімен футеровкаланған. Мұндай футеровка жоғары температура әсеріне, термиялық соққыларға төзімді болып табылады.

4.1.4 Электродтан летка блогына дейінгі қашықтық 15 см, ал пештің артқы қабырғасына дейінгі қашықтық та 15 см құрайды, бұл жылу ағынының біркелкі таралуына және пеш көлемінің тиімді пайдаланылуына мүмкіндік береді. Пеш ваннасының тереңдігі 50 см, бұл балқыманың қажетті көлемін жинақтауға және балқыту үрдісінің тұрақтылығын сақтауға жеткілікті.

4.1.5 Пештің тұғыры ток астында пешті мезгіл-мезгіл ажырата отырып, 8–12 сағат бойы кокстеу әдісімен дайындалған тығыздалған пеш массасынан жасалған. Мұндай тұғыр пештің электрлік және механикалық тұрақтылығын арттырады.

4.1.6 Пеш трансформаторында төрт кернеу сатысы қарастырылған: 18,4; 24,5; 36,8 және 49,0 В, бұл балқыту үрдісін әртүрлі технологиялық режимдерде жүргізуге, жылу енгізуді реттеуге және үрдістің әр кезеңінде оңтайлы параметрлерді таңдауға мүмкіндік береді.

Трансформатордың қуаттылығы 100 кВ·А болатын электркедергілі пештің негізгі электрлік сипаттамалары мен техникалық параметрлері 1 және 2-кестелерде келтірілген.

Кесте 1 – Трансформаторының номиналды электрлік сипаттамалары

Параметрлері	Жоғары вольтты жағы				Төмен кернеу жағы			
	Қуаты, кВт							
	100	75	50	25	100	75	50	25
Жалғануы	АХ	АХ	АХ	АХ	х3-а	х3-а	х3-а	х3-а
Кернеу, В	380	380	380	380	49,0	36,8	24,5	18,4
Ток күші, А	526	395	263	197,6	4070	4070	4070	4070
Қосылысы	х-а1, х-а	х-а, х2-а	а1-х1	а2-х2	-	а3-х4	х1-а2	а4-х2

Кесте 2 - Трансформатор қуаты 100 кВА болатын жабдықталған электр пешінің негізгі техникалық параметрлері

Номиналды қуаты, кВ·А	100
Жоғары жағындағы сызықтық кернеу, В	380
Екінші реттік кернеу шектері, В	18,4-49,0
Электродтардың диаметрі, мм	70-150
Ванна диаметрі, мм	600
Ваннаның тереңдігі, мм	300-350
Пеш қаптамасының диаметрі, мм	1200
Пеш қаптамасының биіктігі, мм	1190

4.2 Бастапқы материалдарды брикеттеу жартылай өндірістік брикеттеу машинасының ZZXM-4 үлгісінде жүзеге асырылды, ол сағатына 1–2 т-ға дейін брикет өндіруге мүмкіндік береді. Аталған брикеттеу машинасы фракциясы 10 мм-ге дейінгі сусымалы материалдарды байланыстырғыш заттарды қолдану арқылы брикеттеуге арналған және өндірістік жағдайда тәжірибелік зерттеулер жүргізуге бейімделген.

4.2.1 Жабдық электрқозғалтқышпен жабдықталған, қозғалыс ременьді беріліс арқылы редукторға, муфтаға және ашық тісті берілістің шестернялар жұбына беріледі, бұл екі валиктің синхронды және бірқалыпты айналуын қамтамасыз етеді. Ұсақдисперсті материалдар мөлшерлеу құрылғысы арқылы жүктеу бункеріне біркелкі беріліп, алдымен алдын ала қысым беретін роликпен тығыздалады, кейін негізгі ролик арқылы престеледі. Престелген брикеттер жабдықтың төменгі бөлігінде орналасқан конвейерге түсіп, әрі қарай тасымалдауға жіберіледі.

4.2.2 Екі ролик арасындағы қысым жетекші роликті жетектелетін роликтің подшипник ұясымен байланыстыратын екі беру бұрандасы арқылы реттеледі, бұл брикеттердің қажетті тығыздығы мен жеткілікті механикалық беріктігін қамтамасыз етеді. Валиктердің ені мен диаметрі тиісінше 250 мм және 360 мм, ал техникалық паспортқа сәйкес брикеттеу престерінің жалпы қысым күші 15 т құрайды. Престің жұмыс істеу принципі бірдей жылдамдықпен бір-біріне қарама-қарсы айналатын валиктердің арасында материалды бір мезгілде қысып, брикеттеу үдерісіне негізделген. Пресс үздіксіз әрекет ететін жабдық болып табылады, яғни оның өнімділігі белгілі бір уақыт бірлігінде валиктер арасынан өтетін материал мөлшерімен сипатталады. Брикеттеу машинасының негізгі техникалық сипаттамалары 3-ші кестеде келтірілген.

Кесте 3 – Брикеттеу машинаның техникалық сипаттамалары

Үлгі	ZZXM-4
Қуаты	11 кВт
Өнімділігі	1-2 т/с
Габариттік өлшемдері	1400×1180×1960 мм
Салмағы	1500 кг
Валдың ені	250 мм
Валдың диаметрі	360 мм
Қысым күші	15 т
Қысым беру түрі	Серіппелі сына
Валдардың материалы	65Mn
Шинделдің айналу жылдамдығы	18 об/мин
Құрылымдық пішімі	Екі ролик
Брикеттің пішіні	Қысыңқы пішінді
Брикеттің өлшемі	30~60 мм

5 Технологиялық үрдісті құрудың жалпы принциптері

5.1 Кремний карбидін синтездеу үрдісінде көміртегітермиялық әдіс қолданылады, бұл ретте кремний тотығы көміртегінің қатысуымен төменде келтірілген жалпыланған реакциялар бойынша тотықсызданады:



Жүргізілетін көміртегітермиялық тотықсыздану нәтижесінде кремний диоксиді кремний монототығына дейін тотықсызданады, кейін көміртегімен екінші ретті тотықсыздану реакциясына ұшырап, кремний карбиді түзіледі.

6 Өндіріс үрдісіне қысқаша шолу

6.1 Зерттеу және тәжірибелік синтез жұмыстары көміртекті тотықсыздандырғышты қолдану арқылы алты нұсқа бойынша жүргізілді. Әр нұсқада шикізат компоненттерінің арақатынасы алдын ала жүргізілген шикіқұрам материалдарының есебінің негізінде белгіленді және балқыту үрдісі барысында сақталды. Технологиялық нұсқа 4-ші кестеде келтіріліген.

Кесте 4 – Кремний карбидін синтездеуге арналған технологиялық нұсқалар

Нұсқа №	Компоненттер
I	Микрокремнезем + Мұнай коксы $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$
II	Микрокремнезем + Мұнай коксы $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$
III	Микрокремнезем + Мұнай коксы $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$
IV	Пиролизденген күріш қауызы + Мұнай коксы $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$
V	Пиролизденген күріш қауызы + Мұнай коксы $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$
VI	Пиролизденген күріш қауызы + Мұнай коксы $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$

6.2 Шикізат материалдарын дайындау оларды алдын ала ұсақтау, елеу және фракциялық құрамы бойынша біріздендіру, сондай-ақ 2-ші бөлімге сәйкес бастапқы материалдарды брикеттеу операцияларын қамтиды. Синтез үрдісіне жіберілетін шикізат материалдары пештің технологиялық талаптарына сай дайындалады.

6.3 Шикізат материалдары электркедергілі пешке тиеуге дейін 10 мм-ге дейінгі фракцияға дейін ұсақталады. Егер шикізат материалдарының құрамында 10 мм-ден жоғары фракцияның мөлшері 20 %-дан асса, мұндай материалдар міндетті түрде елеу арқылы бөлініп, қайта ұсақтауға жіберіледі. Бұл пештің тұрақты жұмысын, жылу өрісінің біркелкі таралуын және балқыту үрдісінің тиімділігін қамтамасыз етеді.

6.4 Фракциялық құрамы талапқа сай келтірілген материалдар белгіленген массалық үлестерде мөлшерлеу (дозалау) арқылы өлшенеді. Шикізат компоненттерінің арақатынасы шикіқұрам материалдары есебінің нәтижелері негізінде анықталады және балқыту үрдісі барысында сақталады.

6.5 Синтез үрдісі кезінде пеш жұмысының қалыпты режимінен ауытқулар байқалған жағдайда (температураның тұрақсыздығы, температураның өзгеруі) шикізат компоненттерінің арақатынасы технологиялық талаптарға сәйкес түзетіледі. Бұл түзетулер синтез үрдісінің тұрақтылығын қалпына келтіруге және алынатын өнімнің сапалық көрсеткіштерін қамтамасыз етуге бағытталған.

6.6 Шикізат компоненттерінің шамалас құрамы мен арақатынасы әр технологиялық нұсқа үшін есептеу нәтижелері бойынша анықталды (5 жәнге 6 шы кестелерде).

Кесте 5 – Микрокремнезем мен мұнай коксының құрамы мен арақатынасы, %

Компоненттер	I нұсқа, % $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$	II нұсқа, % $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$	III нұсқа, % $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$
Микрокремнезем	49,1	59,3	66,7
Мұнай коксы	50,9	40,7	33,3
Барлығы	100	100	100

Кесте 6 – Пиролизденген күріш қауызы мен мұнай коксының құрамы мен арақатынасы, %

Компоненттер	I нұсқа, % $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$	II нұсқа, % $\text{SiO}_2/\text{C} = 1,5$	III нұсқа, % $\text{SiO}_2/\text{C} = 2$
Пиролизденген күріш қауызы	74,1	86,9	95,1
Мұнай коксы	25,9	13,1	4,9
Барлығы	100	100	100

6.7 Шикізат құрамына енгізілетін барлық өзгерістер синтез журналына міндетті түрде жазылып, тиісті түрде негізделуі тиіс.

6.8 Синтез үрдісін жүргізу

6.9 Кремний карбидін синтездеу трансформатордың орнатылған қуаты 100 кВ·А болатын ашық типті стационарлық электр пешінде жүргізіледі. Графитті элеткрод диаметрі 100 мм. Пеш ваннасы көміртекті массамен футеровкаланған, ал қабырғалары мен табаны шамот кірпішімен жылу оқшауланған.

6.10 Технологиялық үрдістің қалыпты жүруін қамтамасыз ету үшін пештегі қуат 110–120 кВт деңгейінде ұсталады, бұл кернеудің 3-сатысында номинал ток жүктемесі 280–320 А кезінде жұмыс істеу арқылы қамтамасыз етіледі.

6.11 Пеш жұмысының қалыпты режимінен ауытқулар байқалған жағдайда (электродтардың дұрыс тұйықталмауы, пештің шамадан тыс қызуы, шикізаттың болмауы) кернеудің төменгі сатысына ауыстыру арқылы пештегі қуатты төмендетуге жол беріледі.

6.12 Пештегі қуат берілген ток жүктемесіне немесе электродтар астындағы белсенді кедергі мәніне сәйкес қолмен реттеледі. Берілетін қуат пен электродтардың дұрыс тұйықталуы кернеу сатыларын ауыстыру арқылы реттелуі мүмкін.

6.13 Пеш ашық колошник жағдайында үздіксіз режимде жұмыс істейді, ал синтезделген өнімді шығару мерзімді түрде жүзеге асырылады.

6.14 Шикізат қажеттілігіне қарай қолмен электродтар айналасына жүктеледі..

6.15 Синтез үрдісінің технологиялық режимі төмендегі 7-ш. кестедегі параметрлерге сәйкес келуі тиіс.

Кесте 7 – Үрдістің технологиялық параметрлері

Пайдаланылатын қуат, кВт·сағ	7-150
Тәуліктегі балқыма шығару саны	1
Шикізаттың түсу жылдамдығы, кВт·сағ/колоша	120-140
Электродтардың меншікті төмендеу жылдамдығы, мм/кВт·сағ	0,09-0,1
Электродтың жұмысшы бөлігінің ұзындығы, м	0,8-1,0
Трансформатордың жұмыс сатысы	2-3

6.16 Пештің қалыпты жұмысы төмендегі белгілермен сипатталады:

-Температуралық режимнің тұрақтылығы – пештің жұмыс аймағында температураның берілген мәндерде тұрақты сақталуы және оның бірқалыпты таралуы.

-Электрлік параметрлердің тұрақты болуы – ток күші мен кернеудің кенет ауытқусыз, технологиялық режимге сәйкес өзгеруі.

-Газ бөлінуінің бірқалыптылығы – СО және басқа реакциялық газдардың тұрақты, шамадан тыс емес бөлінуі.

-Шикіқұрам қабатының біркелкі отыруы – материалдың күйреусіз, кенет шөгу немесе көпірлену құбылыстарынсыз төмендеуі.

-Пеш қабырғалары мен электродтардың қалыпты күйі – шамадан тыс қызудың, эрозияның немесе күйіп кетудің болмауы.

-Өнімнің тұрақты сапасы – алынатын кремний карбидінің фазалық құрамы мен түйіршіктілігінің технологиялық талаптарға сәйкестігі.

-Энергия шығынының тұрақтылығы – меншікті электр энергиясы шығынының жоспарлы мәндерден айтарлықтай ауытқымауы.

-Апаттық белгілердің болмауы – түтіннің шамадан тыс шығуы, бөгде иістер, ұшқындар немесе шу деңгейінің артуы байқалмайды.

6.17 Балқыманы шығару пештен синтезделген өнімнің барынша толық суығаннан кейін қол жеткізу қажет.

6.18 Пеш қандай да бір себептермен төмендетілген қуатта жұмыс істеген жағдайда, электр энергиясының алынуына қарамастан, өнімді пешетен шығармай қайта қосқаннан кейін синтезді әрі қарай жалғастыру қажет.

6.19 Пеш жұмысының қалыпты режимінің бұзылуы төмендегі себептерге байланысты болуы мүмкін:

-Шикіқұрам құрамының дұрыс тандалмауы – тотықсыздандырғыштың артық немесе жеткіліксіз болуы, компоненттердің біркелкі араласпауы.

-Шикізат сапасының тұрақсыздығы – микрокремнезем, күріш қауызы немесе байланыстырғыштың ылғалдылығы мен химиялық құрамының ауытқуы.

-Температуралық режимнің бұзылуы – пештің қызып кетуі немесе жеткіліксіз қызуы, температура градиенттерінің күрт өзгеруі.

-Электрлік режимнің тұрақсыздығы – кернеу мен токтың ауытқуы, электродтардың дұрыс орналаспауына байланысты контактілік кедергінің өзгеруі.

-Газ алмасудың нашарлауы – газ арналарының бітелуі, СО газының шығарылуының қиындауы.

-Шикіқұрамның тығыздығы мен түйіршіктілігінің сәйкес келмеуі – шамадан тыс тығыздалу немесе, керісінше, борпылдақ құрылымның қалыптасуы.

-Пеш футеровкасының зақымдануы – жылу шығынының артуы және температураның біркелкі таралмауы.

-Жабдықтың техникалық ақаулары – электрмен жабдықтау жүйесіндегі, басқару-өлшеу аспаптарындағы немесе салқындату жүйесіндегі істен шығулар.

-Пайдалану тәртібінің бұзылуы – технологиялық нұсқаулықтардың сақталмауы, тиеу немесе іске қосу режимдерінің дұрыс орындалмауы.

6.20 Шикізатты қалыптастырудағы бұзылулар тотықсыздандырғыштың жетіспеуіне немесе артық болуына әкелуі мүмкін.

6.21 Электродтардың жоғары отырғызылуы және пеш ваннасында тотықсыздандырғыштың артық мөлшері жағдайында ұзақ уақыт жұмыс істеу пеш ішінде қорытпаның жиналуына, қорытпа қабатының астында қиын

балқитын қож-карбидті қатпардың түзілуі нәтижесінде жалған табанның пайда болуына және балқыманы шығарудың қиындауына әкеледі. Осыған байланысты үрдістің және электрлік режимнің тұрақтылығын қамтамасыз ету, сондай-ақ электродтардың терең отырғызылуына жағдай жасау үшін үрдісті түзетуге қажетті мөлшерде кварцит енгізіледі.

6.22 Тотықсыздандырғыштың артық екенін көрсететін белгілер:

-Еркін көміртектің (графиттің) түзілуі дайын өнімде қара түсті көміртек қалдықтарының болуымен сипатталады және рентгенфазалық талдау нәтижелерінде графитке тән дифракциялық шыңдардың анықталуымен расталады.

-Кремний карбидінің шығымының төмендеуі кремний тотығының толық реакцияға түспеуіне байланысты байқалады, соның салдарынан көміртек артық мөлшерде қалдық түрінде сақталады.

-Газ фазасының қарқынды бөлінуі көміртек пен кремний тотығы арасындағы реакциялардың күшеюімен байланысты болып, бұл СО газының шамадан тыс бөлінуіне және пеш ішіндегі қысымның немесе газ ағынының артуына әкеледі.

-Өнімнің электрлік кедергісінің төмендеуі еркін көміртектің болуына байланысты материалдың электрөткізгіштігінің артуымен түсіндіріледі.

-Микроструктураның біртектілігінің бұзылуы микроскопиялық талдау барысында SiC кристалдарының арасында көміртек фазасының анықталуымен көрініс табады.

-Сонымен қатар, реакция аяқталғаннан кейін көміртек қалдығының сақталуы массалық шығынның күтілгеннен жоғары болуына себеп болады.

6.23 Тотықсыздандырғыштың жетіспеуі

-SiO₂ қалдығының болуы – дайын өнімде толық тотықсызданбаған SiO₂ фазасының сақталуы, РФА нәтижелерінде кварц немесе кристобалит шыңдарының анықталуы.

-SiC түзілу дәрежесінің төмендеуі – карбид фазасының үлесінің аз болуы және синтез тиімділігінің төмендеуі.

-SiO газының қарқынды бөлінуі – көміртек тапшылығы кезінде SiO түзілуі артып, ол газ фазасына өтіп, кремнийдің ұшып кетуіне әкеледі.

-Өнімнің ашық немесе сұр түсті болуы – еркін көміртектің болмауы және тотыққан фазалардың басым болуы.

-Материалдың электрлік кедергісінің жоғары болуы – SiC мөлшерінің азаюы және оксидтік фазалардың сақталуы салдарынан.

-Микроструктурада оксидтік фазалардың басым болуы – электрондық немесе оптикалық микроскопияда SiC кристалдарының жеткіліксіз дамуы.

-Массалық шығынның артуы – кремнийдің SiO түрінде ұшуы нәтижесінде қатты фазадағы өнім массасының азаюы.

6.23 Графитті электродты жүргізу тәртібі

6.24 Графитті электродтармен жұмыс істеу кезінде олардың ұзындығы электрод массасын үздіксіз немесе мерзімді түрде үстінен беру арқылы қамтамасыз етіледі. Электродтың жұмыс ұзындығы электрод массасының

берілу қарқындылығын және электродтың төмендетілуін (перепуск) реттеу арқылы ұсталып тұрады.

6.25 Электродтың шамадан тыс шығыны немесе ток жүктемесінің артуы пеш ваннасындағы тотықсыздандырғыштың жеткіліксіздігін жанама түрде көрсетуі мүмкін. Мұндай жағдайда тотықсыздандырғыштың мөлшері арттырылады.

6.26 Пеш жұмысының қалыпты режимінен кез келген ауытқулар кезінде төмендегі шараларды орындау қажет:

- шикізат материалдарының фракциялық құрамының белгіленген талаптарға сәйкестігін тексеру;

- мөлшерлеу тораптарының дұрыс жұмыс істеуін және компоненттердің дәл өлшенуін бақылау.

6.27 Жарамды өнім платформалық таразыларда өлшенеді, өлшеу дәлдігі 1 % шегінде қамтамасыз етіледі. Оның сапасы белгіленген тәртіппен бекітілген нұсқаулыққа сәйкес алынған маркілік сынама бойынша анықталады.

7 Жөндеуден немесе тоқтап қалғаннан кейін пешті жұмысқа қосу

7.1 Пештің 24 сағаттан кем уақыт тоқтап тұрғаннан кейін іске қосылуы

7.1.1 Пештің тоқтап тұрған уақыты 45 минуттан аспаған жағдайда, іске қосу алдында электродтар 100–150 мм деңгейінде жоғары көтеріліп, пеш кернеудің төменгі сатысында қосылады, одан кейін біртіндеп жұмыс режиміне шығарылады.

7.1.2 Пештің тоқтап тұрған уақыты 45 минуттан артық болғанда немесе электрод аймағында ылғалдың елеулі жиналуы анықталған жағдайда электродтарды көтеруге жол берілмейді. Бұл кезде пеш трансформаторды ең жоғарғы кернеу сатысына алдын ала ауыстыра отырып қосылады.

7.1.3 Пешті әрбір іске қосу алдында газтазалау жүйесінің және салқындату контурларының жарамдылығын тексеру міндетті болып табылады.

7.2 Жоспарлы-алдын алу жөндеуінен кейін пешті іске қосу

7.2.1 Жөндеу жұмыстарынан кейін пеш кернеудің төменгі сатысында қосылады, бұл кезеңде электродтарды реттеу жүргізілмейді.

7.2.2 Электродтардағы ток жүктемесін қажетті деңгейде сақтау үшін кернеу сатыларын ауыстыруға рұқсат етіледі.

7.2.3 Ток жүктемесі жоғары жақта 100–150 А мәніне жеткенде шикізат материалдарын пешке біртіндеп беру жүзеге асырылады.

7.2.4 Электродтарда тұрақты жұмыс кернеуі қалыптасқаннан кейін, олардың төмендетілу мүмкіндігі алдын ала тексеріле отырып, электродтарды реттеуге рұқсат етіледі.

8. Кремний карбидін синтездеу кезінде еңбекті қорғау және экологиялық қауіпсіздікті қамтамасыз ету

8.1 Кремний карбидін синтездеу кезінде жұмысқа 18 жасқа толған, медициналық тексеруден өткен, арнайы оқытылған, қауіпсіздік техникасы

бойынша нұсқамадан өткен және балқыту пештерінде жұмыс істеуге рұқсаты бар тұлғалар ғана жіберіледі.

8.2 Кремний карбидін синтездеудің технологиялық үрдісі «Ферроқорытпа өндірісіндегі қауіпсіздік ережелерінің» (2003 жылғы 24 сәуір), «Металлургия өнеркәсібі кәсіпорындары мен ұйымдары үшін жалпы қауіпсіздік ережелерінің» (1986 жылғы 19 желтоқсан), сондай-ақ МемСТ 12.3.002–75 «Өндірістік үрдістер. Қауіпсіздіктің жалпы талаптары» талаптарына сәйкес жүргізілуі тиіс.

8.3 Өндірістің экологиялық параметрлері Қазақстан Республикасының Экологиялық кодексіне және ферроқорытпа өндірісіне арналған қолданыстағы техникалық регламенттердің талаптарына сәйкес болуы тиіс. Пештің жұмысы кезінде атмосфераға шығарылатын газдар мен шаң мөлшері белгіленген нормативтерден аспауы қажет.

8.4 Синтез үрдісінің барлық сатыларында балқыту цехында жұмыс істейтін персонал еңбекті қорғау және қауіпсіздік техникасы талаптарын қатаң сақтауы тиіс.

8.5 Ферроқорытпа пештерінде жұмыс істейтін персонал газтазалау жүйесінің сызбасын, газдан қорғану құралдарын пайдалану тәртібін, колошник газының құрамын және қасиеттерін, улану белгілерін және алғашқы дәрігерге дейінгі көмек көрсету ережелерін білуге міндетті.

8.6 Ауысым бастығы ауысымды қабылдау кезінде пеш пультіндегі бақылау-өлшеу аспаптарының көрсеткіштерін, сондай-ақ салқындату жүйесіндегі судың температурасын тексеруге міндетті.

8.7 Жұмыс істеп тұрған электр пешіне қызмет көрсету кезінде персонал жылулық сәулеленуден, балқыма шашырауынан және механикалық әсерлерден қорғайтын арнайы киіммен және жеке қорғаныс құралдарымен қамтамасыз етілуі тиіс.

8.8 Электркедергілі пеші жұмыс істеп тұрған кезде төмендегілерге тыйым салынады:

- су салқындату жүйесіндегі вентильдерді жабуға;
- пеш зонтында немесе қауіпті аймақта болуға;
- кернеу астындағы тораптарда жөндеу жұмыстарын жүргізуге;
- электродтарды төмендету құрылғысы аймағында тұруға;
- қысқа желінің иілгіш кабельдерінің астында жұмыс істеуге;
- ыстық колошникке ылғалды шикізат материалдарын тастауға.

8.9 Пеш пен газтазалау жүйесін тоқтату ауысым бастығының нұсқауымен жүзеге асырылады. Пешті тоқтатар алдында бас энергетик міндетті түрде хабардар етіледі.

8.10 Пешті қосу және ажырату тек ауысым бастығымен немесе оның тікелей қатысуымен ғана жүргізіледі.

8.11 Кремний карбидін синтездейтін пештердің қалыпты экологиялық және қауіпсіз жұмыс шарттары технологиялық регламент талаптарын, жабдықтарды техникалық пайдалану ережелерін сақтау және олардың жарамды күйде болуын қамтамасыз ету арқылы қамтамасыз етіледі.

8.14 Осы технологиялық регламент талаптары мен қауіпсіздік техникасы жөніндегі нұсқаулықтар сақталған жағдайда хром-марганецті лигатура өндіру үрдісі өрт қауіпті емес, жарылыс қауіпті емес және уытты емес болып табылады.

9 Кремний карбидін синтездеудің технологиялық үрдісін метрологиялық қамтамасыз ету

Метрологиялық қамтамасыз етудің негізгі міндеттері мыналар болып табылады:

- өлшенетін технологиялық параметрлердің және дайын кремний карбидінің сапалық көрсеткіштерін есепке алудың дұрыстығын қамтамасыз ету;
- өлшенетін параметрлердің ұтымды номенклатурасын айқындау және өлшеу дәлдігінің оңтайлы нормаларын белгілеу.

Б ҚОСЫМШАСЫ

Оқу процесіне енгізу туралы АКТ

БЕКІТЕМІН

«Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті» КеАҚ
Басқарма мүшесі – академиялық
мәселелер жөніндегі проректор



Л.Н. Мясникова

«26» қаңтар 2026 ж.

«Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті» КеАҚ-ның оқу процесіне ғылыми-зерттеу жұмысының нәтижелерін енгізу туралы АКТ

«Қарағанды индустриялық университеті» КеАҚ «Металлургия және материалтану» кафедрасының докторанты А.Г. Бурумбаевтың 8D07202 - «Қара және түсті металдар металлургиясы» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (Ph.D.) дәрежесін алу үшін дайындалған «Кремний карбидін синтездеу үшін табиғи және техногендік қалдықтарды өндеудің жоғары тиімді технологиясын зерттеу және әзірлеу» тақырыбындағы диссертациялық жұмысы заманауи металлургия және материалтану салаларындағы өзекті ғылыми-техникалық мәселелерді шешуге бағытталған. Зерттеу жұмысы жоғары температуралы материалдарды алу технологияларын жетілдіру, минералдық және техногендік ресурстарды ұтымды пайдалану, сондай-ақ өндірістік қалдықтарды қайта өндеу арқылы ресурсты үнемдеу және экологиялық жүктемені төмендету қажеттілігінен туындаған.

Жұмыста табиғи және техногендік қалдықтарды баламалы шикізат ретінде қолдану негізінде кремний карбидін (SiC) синтездеудің ғылыми негізделген тәсілдері ұсынылған. Бұл тәсілдер қазіргі металлургиялық өндірісте материалдардың функционалдық қасиеттерін арттыру, энергия шығынын азайту және қайта өндеу деңгейін жоғарылату сияқты металлургиялық және материалтанудың стратегиялық бағыттарымен тығыз байланысты.

Диссертациялық зерттеудің аясы табиғи және техногендік қалдықтарды металлургиялық мақсатта тиімді қайта өндеу, атап айтқанда микрокремнезем, күріш қауызынан алынатын көміртекті материалдар негізінде SiC синтездеудің теориялық және технологиялық негіздерін әзірлеуді қамтиды. Зерттеу жұмысы SiC түзілу заңдылықтарын, үрдістің термодинамикалық және кинетикалық ерекшеліктерін, сондай-ақ бастапқы шикізаттың физика-химиялық қасиеттерінің синтез нәтижесіне әсерін анықтауға бағытталған.

Зерттеу барысында қалдықтарды алдын ала дайындау, көміртектендіру, карботермиялық тотықсыздандыру үрдістері қарастырылып, SiC алудың ресурсты үнемдейтін және экологиялық тұрғыдан тиімді технологиялық режимдері айқындалған.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми құндылығы табиғи және техногендік қалдықтарды пайдалана отырып, SiC синтездеудің жоғары тиімді технологиясын ғылыми тұрғыдан негіздеуімен расталған. Жұмыста қалдық шикізаттардың SiC түзілуіне әсер ету механизмдері анықталып, үрдістің негізгі параметрлерінің оңтайлы мәндері белгіленген.

Алынған ғылыми нәтижелер металлургия және материалтану саласында қалдықтарды қайта өңдеу технологияларын дамытуға, ферроқорытпа өндірісінде рециклингтік тәсілдерді кеңінен қолдануға, сондай-ақ жоғары температуралы композитті материалдарды алу бойынша жаңа ғылыми-тәжірибелік шешімдер ұсынуға мүмкіндік береді. Зерттеу нәтижелерінің ғылыми маңыздылығы оларды оқу процесінде және болашақ ғылыми-зерттеу жұмыстарында қолдану мүмкіндігімен расталады.

Осылайша, докторанттың диссертациялық ғылыми-зерттеу жұмысының негізгі теориялық ережелері мен нәтижелері Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университетінің «Металлургия және тау-кен ісі» кафедрасының бакалавриат және магистратура деңгейлеріндегі 6В07203 – «Металлургия» және 7М07203 – «Металлургия» білім беру бағдарламалары бойынша «Ферроқорытпалар өндірісінің теориясы мен технологиясы», «Ферроқорытпа өндірісіндегі рециклингтік технологиялар» пәндерін оқыту процесіне енгізілді.

Аталған нәтижелерді оқу процесінде қолдану студенттер мен магистранттардың заманауи металлургиялық өндіріс талаптарына сәйкес теориялық білімдерін тереңдетуге, табиғи және техногендік қалдықтарды қайта өңдеудің ғылыми негізделген тәсілдерін меңгеруге, сондай-ақ ресурсты үнемдейтін және экологиялық тиімді технологияларды практикада қолдану дағдыларын қалыптастыруға ықпал етеді. Бұл өз кезегінде білім алушылардың кәсіби құзыреттерін арттыруға және олардың ғылыми-зерттеу қызметіне белсенді қатысуына мүмкіндік береді.

Қ.Жұбанов ат. АӨУ КеАҚ,
Техникалық факультеті,
«Металлургия және тау-кен ісі»
кафедрасының меңгерушісі, Ph.D.



Б.Т. Уахитова

Қарағанды Индустриялық университеті КеАҚ,
«Металлургия және материалтану»
кафедрасының докторанты



А.Г. Бурумбаев

В ҚОСЫМШАСЫ

ҚР пайдалы модельге ПАТЕНТ


ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**
REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
ПАТЕНТ
PATENT
№ 12685
ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2026/1146.2

(22) 19.05.2026

(45) 24.07.2026

(54) Кремний карбидін алу тәсілі
Способ получения карбида кремния
Method for producing silicon carbide

(73) Қазақстан Республикасы Өнеркәсіп және құрылыс министрлігі Өнеркәсіп комитетінің «Қазақстан Республикасының минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығы» шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» Комитета промышленности Министерства промышленности и строительства Республики Казахстан (KZ)
Republican state enterprise on the right of economic use «National center on complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan» Committee of Industry of the Ministry of Industry and Construction of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Махамбетов Ерболат Нысаналыұлы (KZ) Makhambetov Yerbolat Nysanulyuly (KZ)
Бурумбаев Азамат Галимжанович (KZ) Burumbayev Azamat Galimzhanovich (KZ)
Муканов Самат Куандыкович (KZ) Mukanov Samat Kuandykovich (KZ)
Ахметов Аманкельды Серікбаевич (KZ) Akhmetov Amankeldy Serikbayevich (KZ)
Байсанов Сайлаубай Омарович (KZ) Baisanov Sailaubai Omarovich (KZ)
Смағұлов Арнат Қайратұлы (KZ) Smagulov Arnat Kairatuly (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

С. Ахметов
С. Ахметов
S. Akhmetov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE