

МОРФОЛОГИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ КРЕМНИЯ

Н.К. Касмамытов – канд. физ.-мат. наук, доцент

Исследованы морфологические особенности шламовых отходов кремния, образующихся в процессе производства кремниевых пластин для гелиоэнергетики. Проведена классификация шламовых отходов кремния, образующихся на Кыргызском химико-металлургическом заводе “Астра”. Исследованы форма и размер, а также технологические свойства шламовых отходов кремния до и после помола.

Ключевые слова: шлам; отходы кремния; морфология; технологические свойства.

В кремниевом производстве остро стоит проблема утилизации и переработки отходов кремния, образующихся на различных стадиях технологии резки, шлифования и полирования полупроводниковых пластин кремния. В последние годы шламовые отходы кремния, образующиеся в процессе производства кремниевых пластин, собираются в полиэтиленовые мешки и складироваются. До настоящего времени образующиеся отходы кремния на заводе выбрасывались в отвал в специально отведённых местах.

В процессе производства кремниевых пластин для гелиоэнергетики теряется до 40–45% (масс.) дорогостоящего монокристаллического кремния в виде отходов [1, 2].

На КХМЗ “Астра” отходы кремния образуются в виде осколков пластин кремния, крупных кусков скрапа, гранул, микро- и ультрадисперсных стружек – шлама кремния. Разнообразие отходов кремния на КХМЗ “Астра” обусловлено многостадийностью технологии резки и шлифования монокристаллов кремния в процессе

получения кремниевых пластин [1]. Основную массу кремниевых отходов на КХМЗ “Астра” принципиально можно разделить на два вида:

↳ отходы, образующиеся в процессе механической резки и шлифования, содержащие абразив (кристаллы алмаза) и микрочастицы железа ~2% со смазочно-охлаждающей жидкостью (СОЖ);

↳ отходы, образующиеся в процессе струнной резки монокремния, содержащие ультрадисперсный шламовый отход кремния, представляющий собой суспензию полиэтиленгликоля ПЭГ-200 с ультрадисперсными частицами кремния, абразивом – кристаллов карбида кремния и железа.

Виды отходов, рассмотренных выше, можно разделить на несколько типов. Первый тип отходов наиболее чистый, это отбракованные монокристаллические пластины кремния и их осколки, но массовый объём их очень мал (практически отсутствует) по сравнению с другими видами отходов.

В производстве кремниевых пластин монокристаллы кремния вначале подвергаются предварительной механической обработке – квадратированию монокремния. При квадратировании образуется второй тип отходов кремния. На этой стадии механической распиловки кремниевому слитку придают форму прямоугольного параллелепипеда. Калибровка и доводка кремниевого слитка до требуемых размеров приводит к образованию шламовых отходов кремния, причём в отход уходит до 20% кремния. В составе шламовых отходов кремния присутствует смазочно-охлаждающая жидкость (СОЖ) – 3–5% эмульсия (вода с техническим маслом), а также в количестве 1,5–2% (масс.) алмазный абразив с частицами легированной стали. Гранулометрический состав этих отходов очень широк. В отходах имеются отдельные крупные куски кремния в виде осколков, размеры которых достигают нескольких сантиметров. Пятую часть от общей массы отходов составляют крупные гранулы размерами от 1 до 3 мм. Они имеют осколочную форму. Третью часть от общей массы кремниевых отходов составляют частицы кремния размерами от 0,5 до 1 мм, имеющих как пластинчатую, так и осколочную форму.

Большинство частиц кремния представляют собой рыхлые агломераты, которые разваливаются при небольших нагрузках растирания на более мелкие частицы. Подавляющее большинство частиц размером менее 0,5 мм имеют форму окатышей, близких к сферической форме,

состоящих из ультрадисперсных частиц кремния. Окатыши представляют собой агломераты в виде губки. После удаления СОЖ из этих отходов кремния и их просушки они хорошо просеиваются через набор стандартных сит от 500 до 63 мкм. До 50% (вес.) кремния составляет фракция от 500 до 250 мкм; 30% составляет фракция от 250 до 100 мкм, остальная часть кремния имеет размеры менее 100 мкм. Следует отметить, что порошки менее 100 мкм представляют собой также агломераты округлой формы, состоящие из ультрадисперсных частиц иррегулярной осколочной формы, размеры которых лежат в диапазоне от 1 до 0,001 мкм. Шламовые частицы кремния имеют осколочно-пластинчатую форму, что предопределяет их низкую насыпную плотность.

Для устранения низкой насыпной плотности и изготовления качественного шликера с требуемыми свойствами шламовые отходы кремния в обязательном порядке следует молоть в шаровых мельницах с целью улучшения формы частиц и увеличения её насыпной плотности.

Четвёртый тип отходов кремния, образующийся на КХМЗ, накапливается в виде отложений мельчайшего порошковидного кремния в вентиляционных трубах и шахтах. Этот вид отходов выгребается из вентиляционных труб в специальные ёмкости, после чего упаковываются в специальные полиэтиленовые мешки и складываются. Кремний, собранный из вентиляционных труб, имеет фракции менее 1 мкм.

Отметим, что частицы последней фракции представляют собой рыхлый агломерат, состоящий из более мелких частиц (0,1–0,001 мкм). Эти частицы кремния аналогичны по морфологии с фракциями, описанными выше.

Пятый тип отходов кремния накапливается на поверхности режущих станков и вокруг станков. Такой сбор отходов кремния также имеет широкий диапазон частиц по размерам от отдельных кусков, гранул до тонких частиц размерами 0,1 мкм. В результате сбора этих отходов в порошок попадают отходы абразивных кругов и другой сопутствующий мусор.

Шестой тип отходов кремния собирается от пневмоуборки печей и всего печного цеха. Эти отходы кремния также отдельно упаковываются в мешки и складываются. В этих отходах наряду с кремнием присутствует большое количество монооксида кремния и другие продукты окисления кремния. Применение этих отходов кремния для создания керамокомпозиционных материалов (ККМ) на основе кремния возможно только

после предварительного восстановления оксидов кремния.

Седьмой тип отходов кремния образуется в процессе струнной резки отквдратированных заготовок монокремния в среде полиэтиленгликоля. Этот шламовый отход кремния представляет собой густую суспензию темно-серого цвета, состоящую из полиэтиленгликоля, ультрадисперсного кремния (7–12%), абразивного карбида кремния (более 80%) и ультрадисперсного железа (не более 2% (вес.)), образующегося от износа железной режущей проволоки.

Таким образом, морфологические исследования различных отходов кремния показали, что частицы имеют неправильную осколочную, вытянутую и пластинчатую формы в виде тонкодисперсной и ультрадисперсной стружки, что обусловлено технологией их резки. Подавляющая часть кремниевых частиц представляет собой агломераты, состоящие из более тонких частиц. Самые мелкие частицы кремния имеют форму в виде неправильных осколков со средними размерами менее 0,01 мкм. Наряду с этими частицами в шламовых отходах имеются крупные конгломераты, состоящие из множества агломерированных частиц с меньшими размерами. Большинство конгломератов имеет рыхлое строение с высокой пористостью. Они легко разрушаются при помоле.

При разработке технологии получения ККМ из шламовых отходов кремния не следует извлекать абразив, состоящий из кристаллов алмаза и частиц железа, так как они играют позитивную роль при получении ККМ методом реакционного спекания. Во-первых, улучшают термостойкие свойства ККМ, во-вторых, не налагают дополнительных технологических операций, в частности, трудовых и энергетических затрат по их очистке от этих примесей. В связи с этим при разработке технологии получения ККМ шламовые отходы кремния тщательно очищаются только от смазочно-охлаждающей жидкости, а алмазный абразив и незначительное количество легированного железа оставляют в порошке кремния.

Шламовые отходы кремния, образующиеся на КХМЗ “Астра” в результате струнной резки, являются ультрадисперсными. В составе этих ультрадисперсных шламовых отходов кремния присутствует полиэтиленгликоль, железо и монокристалл кремния. Эти ультрадисперсные шламовые отходы используются в качестве добавок при получении различных по содержанию ККМ,

но только после предварительной очистки их от полиэтиленгликоля.

Ранее нами совместно с КХМЗ “Астра” была разработана технология очистки ультрадисперсных шламовых отходов от жидкой фазы – полиэтиленгликоля марки ПЭГ-200. Технология очистки позволила получить в чистом виде полиэтиленгликоль и порошковую смесь кремния с карбидом кремния. Процентное содержание основных компонентов после очистки ультрадисперсных шламовых отходов Si представлены в табл. 1. Видно, что основная масса в этих отходах составляет карбид кремния, который можно использовать в качестве добавок в шламовый кремний при получении различных по составу ККМ. Отметим, что полиэтиленгликоль отделяют от твердой составляющей шлама, и после восстановления его повторно применяют при струнной резке монокристаллов кремния.

Таблица 1

Содержание основных компонентов после очистки шламовых отходов, %

Суспензия – отход Si (100% вес.)			
Твёрдая фаза (56% вес.)			Жидкая фаза (44% вес)
Si	Fe	SiC	Полиэтиленгликоль ПЭГ-200, восстановленный и очищенный
12% вес.	2% вес.	86% вес.	95% (5% технологические потери)

В табл. 2 приведены значения насыпной плотности и текучести шламового порошка кремния до помола. Из данных табл. 2 видно, что у непомолотого шламового кремния низкая насыпная плотность лежит в интервале от 0,47 до 0,61 г/см³, что связывается с пластинчатостружечной формой частиц кремния. Такая низкая насыпная плотность шламовых отходов кремния при изготовлении шликерных изделий ККМ приводит к нежелательному высокому содержанию в них термопластической связки 40–50% вес. Высокое содержание пластификатора нежелательно, оно влечет за собой высокую пористость шликерных образцов после выпарки пластифицирующих компонентов. Отформованные шликерные образцы ККМ с высоким содержанием пластификатора после выпарки имеют очень низкую прочность из-за высокой пористости.

Таблица 2

Насыпная плотность ($\gamma_{\text{сп}}$) и текучесть шламового порошка Si, очищенного от СОЖ (до помола) в зависимости от размеров частиц

d, мм	0,5±0,25	0,25±0,1	< 0,071
$\gamma_{\text{сп}}$, г/см ³	0,61	0,55	0,47
Текучесть, с	0,18	0,135	Не течёт

Это существенно затрудняет проведение над ними дальнейших операций (например, при установке их в печь для проведения спекания или при очистке изделий КKM от засыпки глинозёма и т.д.), поскольку они при малейших нагрузках быстро разрушаются и изменяют свою форму. Насыпная плотность кремниевых порошков после оптимальных режимов помола в шаровой мельнице увеличивается в 2,5–3,5 раза, что обусловлено изменением формы частиц. Частицы кремния после помола приобретают форму, “близкую” к округлой. При изготовлении термопластического шликера КKM из помолотых порошков кремния в течение 52–72 ч, пластификатор в шликерных изделиях КKM составляет 15–17%.

Таким образом, по результатам изучения морфологических и технологических свойств шламовых отходов кремния КХМЗ “Астра” можно смело утверждать о необходимости проведения тонкого помола кремниевого шлама с целью повышения насыпной плотности, улучшения формы частиц и уменьшения их до размеров 1–0,001 мкм.

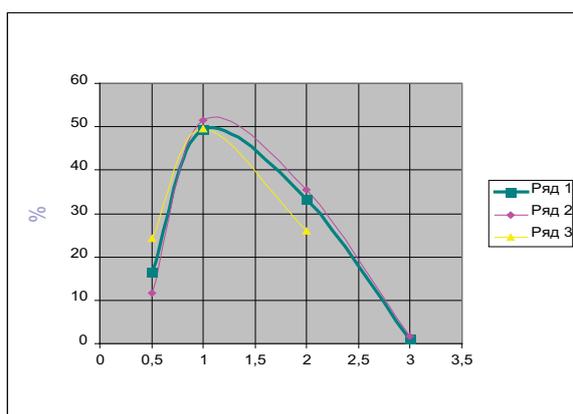


Рис. 1. Распределение размеров частиц кремния после помола: 1 – после 52-часового помола, 2 – 60 ч, 3 – 72 ч.

Механическое измельчение очищенных шламовых отходов Si проводили в шаровой мельнице в одинаковых режимных условиях (скорость вращения барабана мельницы, количество загрузки порошка кремния и мелющих тел, а также количество ПАВ было неизменным), кроме продолжительности помола, которую варьировали по точкам 5, 20, 40, 52, 60, 72 часов.

На рис. 1 приведен сравнительный анализ распределения размеров частиц кремния при продолжительностях помола 1 – 52 часа, 2 – 60 часов, 3 – 72 часа. При времени помола 72 часа диапазон размеров частиц Si сужается от 0,5 до 2 мкм, причём количественная доля самых мелких частиц кремния увеличивается в два с половиной раза.

На рис. 2 представлена тонкая структура агломерата частицы кремния после помола 52 часа. Микроскопические исследования размеров и форм частиц кремния после помола в шаровой мельнице показали, что частицы кремния размерами до 1 мкм представляют собой агломераты, состоящие из ультрадисперсных частиц кремния.

Исследование формуемости шламовых порошков кремния в цилиндрической прессформе при давлениях прессования 50, 70, 100, 150, 200, 300 кгс/см² показало, что шламовые отходы при давлениях 50, 70 и 100 кгс/см² прессуются удовлетворительно и прочность брикетов достаточная для того, чтобы над ними производить операции переноса, укладки в лотки и установки их в камеру вакуумной печи.

Оптимальное давление прессования для шламовых отходов кремния составляет 70 кгс/см², при котором формируется брикет достаточной прочно-

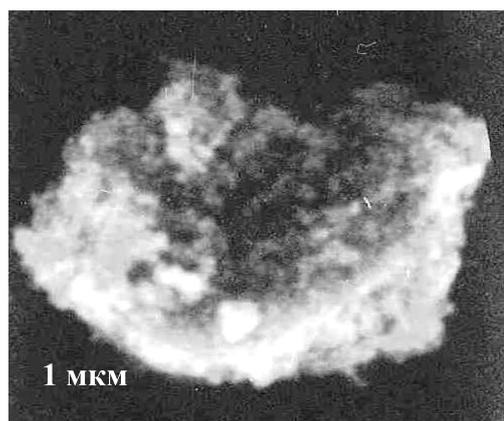


Рис. 2. Морфология агломерированной частицы кремния после помола в течение 52 ч.

сти. При этом давлении прессования на поверхностях отформованных брикетов кремния отсутствуют дефекты в виде трещин. При давлениях прессования 100–150 кгс/см² в брикетах образуются существенные трещины, которые впоследствии приводят к разрушению формовки. При давлениях прессования выше 150 кгс/см брикеты из шламовых отходов кремния в процессе выпрессовки разрушаются.

Таким образом, исследование морфологии и технологических свойств шламовых отходов кремния после предварительной очистки и помола показало, что шламовые отходы кремния по своим физико-технологическим характеристикам соответствуют требованиям шликерного литья и последующего реакционного спекания с получением на их основе керамокомпозиционных изделий.

Шламовые отходы кремния могут быть утилизированы и применены при производстве керамокомпозиционных материалов методами порошковой металлургии. Комплексные исследования шламовых отходов кремния, образую-

щихся на КХМЗ “Астра”, показали, что кремниевый отход в виде шлама может быть использован в качестве порошкового сырья для создания различных керамических, керамокомпозиционных, а также различных специальных керамокомпозиционных материалов с заданными физико-механическими свойствами методами порошковой металлургии, в частности, шликерного литья и последующего реакционного спекания [1, 2].

Литература

1. *Лелёвкин В.М., Каныгина. О.Н., Макаров В.П. и др.* Моделирование и технология получения керамики на основе кремния. – Бишкек: Изд-во КРСУ, 2008. – 222 с.
2. *Касмамытов Н.К., Макаров В.П., Абдылдаев А.С.* Особенности насыщения и термодинамический анализ композиционных материалов на основе нитрида кремния // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности: Сб. научн. тр. 4-й Междунар. научн.-практ. конф. – Т. 2. – СПб., 2007. – С. 209–212.