

# Mechanism Analysis of Carbothermal Reduction Process of Silicon Dioxide

Ming Li, Yahong Liang, Juan Su, Lifeng Fan, Wenjing Shi

School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot Inner Mongolia  
Email: 328060622@qq.com

Received: Dec. 4<sup>th</sup>, 2017; accepted: Dec. 19<sup>th</sup>, 2017; published: Dec. 29<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

In this paper, the Carbothermal reduction mechanism of SiO<sub>2</sub> at high temperature is studied under diffusion couple of C<sub>(graphite)</sub> and SiO<sub>2</sub>. It was found that the solid reaction of SiO<sub>2</sub> + C<sub>(graphite)</sub> = Si + CO is the main reduction process. The gasification reaction of C suppresses other reaction between SiO<sub>2</sub> and C<sub>(graphite)</sub>. The relation between Si layer thickness and time shows that the linear growth mechanism is dominant in the initial 2 h process, the slope is close to 1, and the reaction is controlled by the interfacial reaction; However, when the appearance thickness exceeds a critical value, the growth layer grows in a parabolic mechanism, slope is close to 0.5, and the reaction is controlled by the C diffusion.

## Keywords

Silicon Dioxide, Carbothermal Reduction, Diffusion Couple, Interface Reaction

# 碳热还原二氧化硅过程的机理分析

李明, 梁亚红, 苏娟, 范立峰, 师文静

内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特  
Email: 328060622@qq.com

收稿日期: 2017年12月4日; 录用日期: 2017年12月19日; 发布日期: 2017年12月29日

## 摘要

本文将C<sub>(石墨)</sub>和SiO<sub>2</sub>制成扩散偶, 在高温下研究了SiO<sub>2</sub>的还原机理。结果表明, C<sub>(石墨)</sub>和SiO<sub>2</sub>的界面反应主要为SiO<sub>2</sub> + C<sub>(graphite)</sub> = Si + CO, C的气化反应的存在抑制了C<sub>(石墨)</sub>和SiO<sub>2</sub>之间的其他反应的发生。Si层厚与时间的反应关系表明, 在最初的2 h过程中, 线性生长机理占优势, 其斜率接近于1, 反应为界面反应控制; 但是, 当生长相厚度超过一个临界值时, 生成层以抛物线机理生长, 斜率接近于0.5, 反

应为扩散控制。

## 关键词

二氧化硅, 碳热还原, 扩散偶, 界面反应

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

硅铁是一种重要的工业原料。广泛应用于金属镁的冶炼、钛合金、钢铁、玻璃等行业。硅铁是硅石经矿热炉热还原而制得。硅石为自然矿石, 其矿物结构复杂且含有一定的杂质; 硅石的物理特性直接影响到硅石在炉内的还原过程, 进而影响到矿热炉的各项经济性能。

近年来, 相关研究者针对硅石的利用进行了大量的研究, 并取得了不少成果[1] [2] [3] [4]。研究结果为硅石制备硅铁、冶金硅、陶瓷和耐火材料提供了许多有价值的理论基础。研究中发现硅石在 1450℃ 焙烧后的真密度直接体现出硅石的可还原度。硅石的主要矿物组方石英和鳞石英所占比例直接影响硅石的熔点、密度、空隙率等物理化学性质[5] [6] [7]。杨大兵、吴修竹等分析了炭还原硅石的热力学因素, 确定了碳热还原硅石中各化学反应的开始反应温度[8] [9] [10]。

这些研究者的研究多数集中在硅石物理化学分析和硅石热力学分析等方面。但对于碳热还原硅石的机理研究缺乏有效的理论分析。本文利用扩散偶的方法研究了碳热还原硅石的反应过程、及其影响反应过程的动力学因素, 为提高矿热炉热还原效率, 提高矿热炉生产的经济效率提供理论基础。

## 2. 实验材料及方法

将分析纯的化学试剂  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$  在 650℃、大气中焙烧 2 h, 分析纯的石墨在 50℃、大气中烘干 4 h; 用球磨机磨至 15  $\mu\text{m}$  以下, 作为原料使用。为制备扩散偶, 把  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiC}$ 、石墨、及  $\text{CaO}$  与石墨混合料(摩尔比 1:1), 以 100MPa 的压力制成薄片。试样薄片的表面进行吹氩研磨, 抛光成镜面。

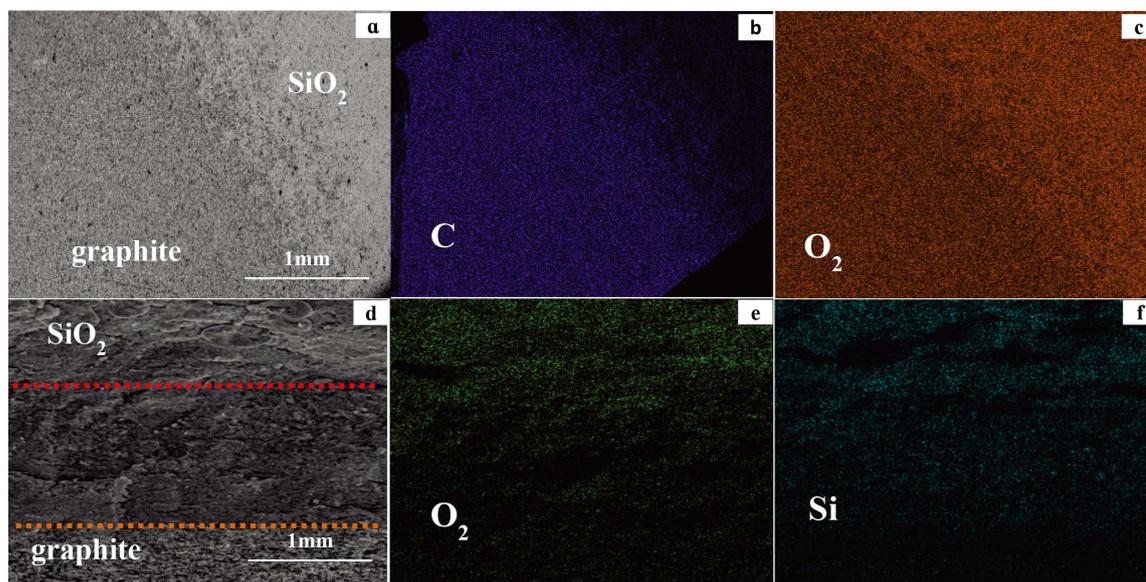
为研究  $\text{SiO}_2$  和石墨反应的生成物和反应机理, 把  $\text{SiO}_2$  圆片的抛光面和石墨圆片的抛光面组合在一起, 构成  $\text{SiO}_{2(\text{S})}=\text{C}_{(\text{S})\text{石墨}}$  扩散偶、 $\text{SiO}_{2(\text{S})}=\text{SiC}$  扩散偶和  $\text{SiC}=\text{C}_{(\text{S})\text{石墨}}$  扩散偶。实验在(设备型号)真空热压烧结炉内进行, 真空度先缓慢抽取至 50 Pa, 保压 30 min, 在通入 Ar 气至 100 KPa, 烧结温度为 1550℃, 为保证实验温度下试样不因温度变化而变形, 实验时对试样保持 10 N 的持续压力。实验中实时监测炉气内 CO 浓度的变化。

反应后, 为避免因缓冷带来的任何变化, 通 Ar 气回复炉压并冷却试样。冷却后, 树枝真空渗入试样, 固化后沿扩散方向进行断面切割, 研磨断面并抛光。利用光学显微镜, 场发射扫描电镜及其附带的能谱仪观察矿物及组成, 利用 X 射线衍射仪分析扩散偶断面中不同深度内物相的变化, 并利用场发射扫描电镜定性分析。

## 3. 结果与分析

### 3.1. $\text{SiO}_2$ 与 C 间的反应

图 1(a)~(c)分别给出了  $\text{SiO}_{2(\text{S})}=\text{C}_{(\text{S})\text{石墨}}$  扩散偶在 1600℃ 焙烧 3 min 的扩散偶的断面的散射 SEM 图及

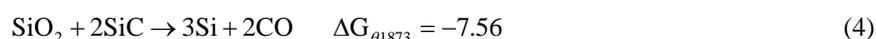
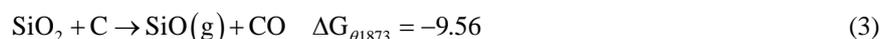
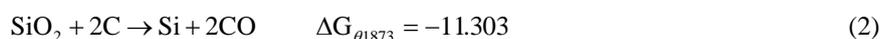
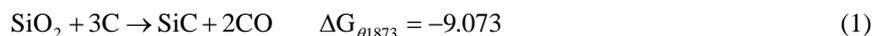


**Figure 1.** Back scattered SEM image for the cross section of the  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{S}_{\text{石墨}})$  diffusion couple for 3 min (a) (b) (c), 20 min (d) (e) (f) and EDS elemental mapping across the SEM image

**图 1.** 1873K  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{S}_{\text{石墨}})$  扩散偶反应 3 min、25 min 所得样品截面的背散射 SEM 及元素面扫 EDS 图。(a) 3 min 扩散偶的 SEM 图, (b) 20 min 扩散偶的 SEM 图, (c) 3 min 扩散偶内 C 元素的 EDS 面扫图, (d) 3 min 扩散偶内 O 元素的 EDS 面扫图, (e) 20 min 扩散偶内 O 元素的 EDS 面扫图, (f) 20 min 扩散偶内 Si 元素的 EDS 面扫图

相应的 EDS 元素面扫描图。从图 1(a)中可以看出,  $\text{SiO}_2(\text{S})$ 与  $\text{C}(\text{S}_{\text{石墨}})$ 未接触的地方仍保持镜面, 扩散偶薄片接触区域边界消失, 接触处发生了反应; 由 EDS 能谱分析可知  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{S}_{\text{石墨}})$ 扩散偶内 C 向  $\text{SiO}_2$  区域扩散,  $\text{SiO}_2$  与 C 发生还原反应,  $\text{SiO}_2$  发生脱氧反应。图 1(d)~(f)给出了  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{S}_{\text{石墨}})$ 扩散偶在 1600℃焙烧 20 min 的扩散偶的断面的散射 SEM 图及相应的 EDS 元素面扫描图。如图所示, 高温焙烧 25 min 后, 样品的截面分成了三个成分不同的部分, 分别是 C 薄片层、中间反应层以及  $\text{SiO}_2$  薄片层。这说明扩散偶内 Si 的脱氧反应是随着 C 向  $\text{SiO}_2$  薄片体的扩散逐渐进行的。

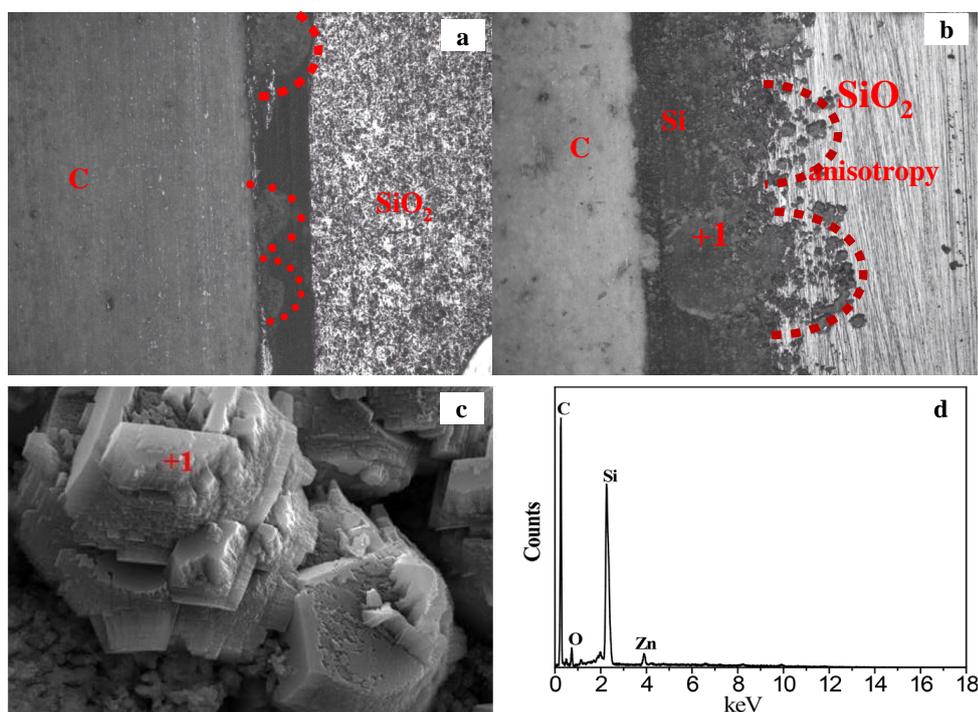
用碳热还原  $\text{SiO}_2$  原料制取硅金属, 涉及到的化学反应较多, 本试验的反应温度为 1600℃, 主要是 Si 的氧化物被 C 还原, 扩散偶内可能发生的化学反应及反应的吉布斯自由能公式(1)~(4):



扩散偶内反应的发生将遵循各反应吉布斯自由能的变化规律。在 1600℃的反应温度下优先发生的反应为反应 2。 $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{S}_{\text{石墨}})$ 扩散偶实验中, 薄片内 C 的数量远大于参与反应的 C 数量, 故在 C 还原  $\text{SiO}_2$  的体系中, 除反应 1 和反应 2 外, 按体系中存在的反应平衡原理, 还应该存在布都尔反应(Boudouard reaction)为:  $\text{C}(\text{石墨})+\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ , 体系内 CO 去还原  $\text{SiO}_2$ , 生成的  $\text{CO}_2$  与 C 作用, 形成的 CO 又去还原  $\text{SiO}_2$ , 周而复始, 消耗的不是 CO 而是 C。CO 仅起到将  $\text{SiO}_2$  的氧迁移给 C 的作用。CO 的氧迁移作用抵消了  $\text{CO}_2$  出现带给反应 1 和反应 2 的可逆性。

### 3.2. Si 的生成与长大

$\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{S}_{\text{石墨}})$ 扩散偶在炉内进行高温焙烧后的断面照片如图 2 所示。图 2(a), 图 2(b)内均可以观察到



**Figure 2.** Profile structure the of  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{Si}_{\text{graphite}})$  diffusion couple after roasting. (a)  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  diffusion couple 20 min, (b)  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  diffusion couple 120 min

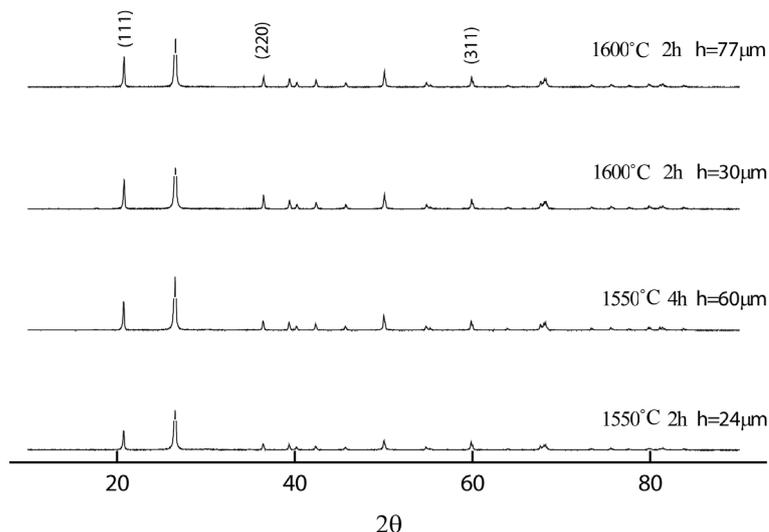
**图 2.**  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  扩散偶焙烧后的纵断面结构。(a)  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  扩散偶 20 min; (b)  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  扩散偶 120 min

$\text{SiO}_2$  和  $\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  未接触的地方仍保持镜面, 接触处发生了  $\text{SiO}_2$  和  $\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  间的化学反应, 对比图 2(a)、图 2(b) 可以观察到生成层随反应时间而增厚。图 2(c) 为图 2(b) 中反应区域内 +1 处的高倍数 SEM 图片, 反应产物晶体形貌明显, 结合能谱数据可以认定反应生成物为 Si。图 2(a) 为扩散偶 20 min 焙烧断面图, 在最初的 20 min 的焙烧过程中, 生成物 Si 层厚均匀, 层厚变化范围不大; 图 2(b) 为扩散偶 120 min 焙烧断面图, 层厚变化范围较大, 在  $\text{SiO}_2$  一侧界面呈现出波浪状, 波浪状的曲面形状是由于反应各阶段形成了不同方向的 Si 晶体, 从而导致  $\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  扩散的各向异性所引起的。图 3 为焙烧 120 min  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  扩散偶中  $\text{SiO}_2$  试样片内不同深度中生成物 Si 的 Debye-Scherrer 图, 位于远离  $\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  一侧的 Si 晶体, 比临近  $\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  侧的 Si 晶体具有较弱的 111、220、311 反射。矿物内的  $\text{SiO}_2$  晶体在自然形成过程中存在一定的生长方向, 沿  $\text{SiO}_2$  晶体生长的方向其组织致密, 孔隙较少; 而  $\text{SiO}_2$  晶体生长方向之间空隙较多;  $\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  还原  $\text{SiO}_2$  晶体而得到的 Si 晶体因此也存在晶相差异, 使的  $\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  在生成物 Si 内的扩散就产生了方向性, 扩散到反应界面上的  $\text{C}(\text{Si}_{\text{石墨}})$  的数量就会产生不同, 会导致反应界面上生成速度的不一致, 这种现象随着 Si 晶体厚度的增加而加剧。

扩散偶中  $\text{SiO}_2+2\text{C}\rightarrow\text{Si}+2\text{CO}$  固相反应在还原启动时起一定的作用, 但因动力学条件的限制, 这种反应不是还原过程的主反应。扩散偶中, 反应产物金属硅的当量厚度可表达为[11]:

$$\delta = \gamma_0 \cdot \varepsilon^{\beta} \left[ 1 - \frac{1}{(1-\xi_0)^{\psi}} \right] \quad (1)$$

式中  $\delta$  为矿粉表面还原产物层的当量厚度, cm;  $\gamma_0$  为铁精矿粉的粒度, cm;  $x_0$  为球团内某一矿粉颗粒  $t$  时刻的  $n_0/n_{\text{si}}$  值和初始的  $n_0/n_{\text{si}}$  值之比;  $\beta$  为矿粉颗粒致密程度因子;  $\gamma$  为矿粉颗粒的表面缺陷因子; 天然硅石的  $\beta$  值为 0.39,  $\gamma$  值为 2.3 [12]。



**Figure 3.** Debye-Scherrer XRD of Si in different deep in  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{S}|\text{graphite})$  diffusion couple

**图 3.** Si 层内不同深度的 Debye-Scherrer 线图

扩散偶内硅石的还原速度为[13]:

$$v_o = \psi_{mg} \cdot S_0 \cdot \chi_o^\alpha \cdot K_i \frac{C_{\text{CO}} - C_{\text{CO}_2} / K}{\delta \frac{k_i}{D_e^i} + 1} \quad (2)$$

式中  $v_o$  为硅石矿粉的还原速度,  $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ ;  $\psi_{mg}$  为扩散偶中反应区间内硅石矿粉体积分数;  $S_0$  为硅石矿粉的比表面积,  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ;  $\alpha$  为硅石矿粉颗粒的形状因子;  $D_e^i$  为 CO 在硅石矿粉颗粒表面固相产物层内的渗透系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $C_{\text{CO}}$  和  $C_{\text{CO}_2}$  分别为球团矿 CO 和  $\text{CO}_2$  的浓度;  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ;  $K_{pi}$  为 CO 还原铁氧化物的平衡常数;  $k_i$  为 CO 还原铁氧化物的还原速度常数,  $\text{cm}/\text{s}$ , 其中  $i$  分别为  $\alpha\text{-SiO}_2$ ,  $\beta\text{-SiO}_2$  和 granuline。

图 4 为实验测得的 Si 的生成层厚度随反应时间的变化。层厚随反应时间而增加, 二者接近二次方的关系。根据实验数据可以导出 Si 的生成速度  $r = (\rho/M)dx/dt$ , 式中  $\rho$  为 Si 的密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $M$  为 Si 的摩尔质量( $\text{kg}/\text{mol}$ ),  $t$  为反应时间(h),  $x$  为生成层的厚度(m)。Si 层厚与时间的反应关系表明, 在最初的 2 h 过程中, C 在  $\text{SiO}_2$  内浓度分布呈现线性分布, 故还原产物 Si 的厚度变化为线性变化, 其斜率接近于 1, Si 的还原过程不受控于 C 的扩散, 反应为界面反应控制; 但是, 随着还原产物 Si 的厚度的增加, Si 的还原反应过程受控于 C 的扩散, 生成层的厚度变化以抛物线形式增长, 斜率接近于 0.5。

图 5(a)为  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{S}|\text{石墨})$  扩散偶在  $\text{SiO}_2$  薄片内距离  $\text{SiO}_2\text{-C}$  接触面约 0.5 mm 处横切面的金相图, 图中观察到了初始金属硅的生长过程。小颗粒中心为  $\text{SiO}_2$ , 外围有金属硅包裹, C 在生成物硅层内进行扩散会造成硅内含 C 量分布不均匀, 从而使得不同时间段内被还原出来的硅呈现各向异性, 使得图 5(a)中的包裹着  $\text{SiO}_2$  的硅呈现出层片状。图 5(b)为层片状的硅的生成过程示意图, 在  $\text{SiO}_2$  和 C 的界面上, 由于  $\text{SiO}_2$  矿物晶体表面和晶界构造紊乱, 缺陷浓度较高, 而且孔隙也比  $\text{SiO}_2$  矿物晶体内部大。因此  $\text{SiO}_2$  矿物晶体表面和晶界上的扩散, 比通过晶体内部扩散容易。C 原子先沿着晶体表面和晶界进行扩散, 在晶体表面反应 2 发生, 在  $\text{SiO}_2$  矿物晶体表面生成硅。C 在生成物硅内的扩散与晶格缺陷有关, 生成物硅内的缺陷类型多为 Schottky 缺陷, C 在生成物硅内的扩散由空穴扩散控制; 在高温下  $\text{SiO}_2$  矿物晶体内部的缺陷主要为 Frenkel 缺陷, C 在  $\text{SiO}_2$  内的扩散由间隙扩散或者准间隙扩散控制[14]。硅的熔点温度为 1635 K, 实验温度下生成物 Si 呈现出液态, 黏附在  $\text{SiO}_2$  矿物晶体表面, 减弱了 C 原子沿着晶体表面

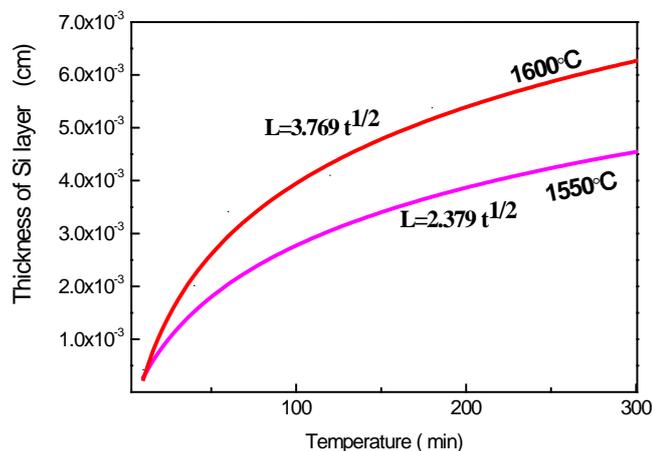


Figure 4. Change of Si generation layer in  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{S}(\text{graphite}))$  diffusion couple

图 4.  $\text{SiO}_2(\text{S})=\text{C}(\text{S}(\text{石墨}))$  扩散偶内 Si 生成层变化

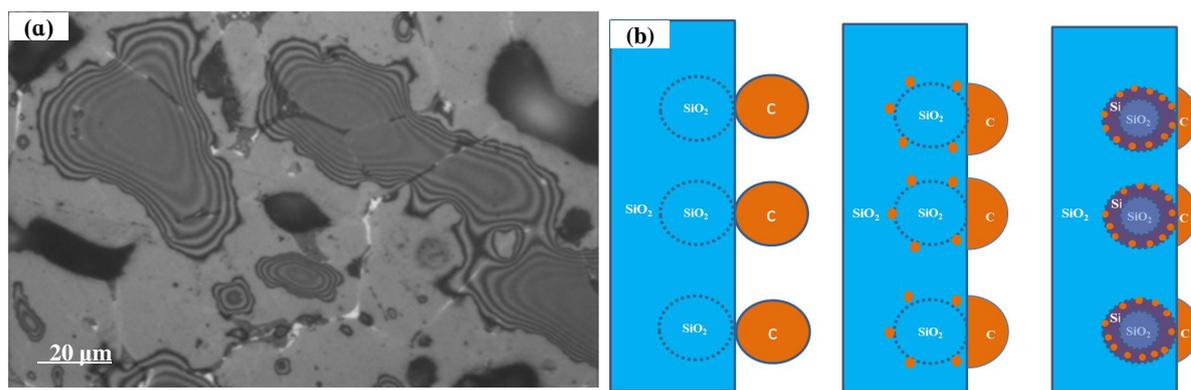


Figure 5. The morphology of the reactant Si and the schematic diagram of the mass transfer between  $\text{SiO}_2(\text{S})$  and  $\text{C}(\text{S}(\text{graphite}))$

图 5. 反应物 Si 的形貌及  $\text{SiO}_2(\text{S})$  与  $\text{C}(\text{S}(\text{石墨}))$  间传质过程示意图

和晶界进行的表面扩散，此时 C 原子的扩散以在 Si 内空穴扩散为主，生成的 Si 成为向扩散偶内  $\text{SiO}_2$  输送 C 的主要通道。

在反应初期， $\text{SiO}_2$  和  $\text{C}(\text{S}(\text{石墨}))$  间发生  $\text{SiO}_2 + \text{C}(\text{S}(\text{石墨})) = \text{Si} + \text{CO}$  的反应，通过反应直接生成了 Si，形成了  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  和  $\text{Si}/\text{C}$  界面。 $\text{Si}^{4+}$  和  $\text{O}^{2-}$  的离子半径分别为 0.042 nm 和 0.132 nm，从离子半径来看，分别通过各层进行扩散， $\text{O}^{2-}$  比  $\text{Si}^{4+}$  扩散需要的能量更多，不妨假设扩散中  $\text{O}^{2-}$  是固定不动的，电子伴随着  $\text{Si}^{4+}$  扩散一起在 Si 晶体空穴内移动，由于扩散过程中各层内区域需要保持电中性，而若发生  $\text{Si}^{4+}$  向生成物 Si 和 C 的扩散将违背电中性原则，故不会发生  $\text{Si}^{4+}$  向生成物 Si 和 C 的扩散。C 的原子半径为 0.0914 nm， $\text{SiO}_2/\text{Si}$  和  $\text{Si}/\text{C}$  界面两界面存在的 C 的浓度差足以提供 C 在生成物 Si 晶体层向  $\text{SiO}_2$  扩散所需要的能量。但由于生成物 Si 晶体自身存在个阶段具有不同的方向，造成 C 在生成物 Si 晶体内扩散的不均匀，进而影响了 C 在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面上的浓度，使得  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面呈现曲面，曲面的形成过程说明这种各向异性是 Si 晶体生成过程中形成的。而在石墨方向一侧的相界面是平面，说明 Si 主要向着  $\text{SiO}_2$  方向生长。

### 3. 结论

- 1)  $\text{SiO}_2$  的还原受到 C 的扩散过程的影响，同时 C 的布都尔反应会影响 C 还原  $\text{SiO}_2$  的还原过程。
- 2) 弱氧化性气氛下， $\text{SiO}_2$  的还原初期由界面反应  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$  控制；中后期由 C 的扩散过程

控制。

3) 生成物 Si 的层厚在最初的 2 h 线性生长机理占优势, 超过临界值后, 生成层以抛物线机理生长。

## 基金项目

国家自然科学基金资助(项目号: 51661026)。

## 参考文献 (References)

- [1] 何凯, 段滋华. 硅石的化学加工[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006(1): 47-49.
- [2] 罗旭东, 曲殿利, 张国栋, 王闯, 钟鑫宇.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对低品位菱镁矿与天然硅石合成制备镁橄榄石的影响[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(2): 496-501.
- [3] Anitha, C., Azim, S.S. and Mayavan, S. (2017) Fluorine Free Superhydrophobic Surface Textured Silica Particles and Its Dynamics—Transition from Impalement to Impingement. *Journal of Alloys and Compounds*, **3**, 338-344. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.338>
- [4] Shi, Z., Shi, C., Wan, S. and Ou, Z. (2017) Effect of Alkali Dosage on Alkali-Silica Reaction in Sodium Hydroxide Activated Slag Mortars. *Construction and Building Materials*, **3**, 125-132. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.125>
- [5] 鄢捷年, 王富华. 表面活性剂吸附引起的硅石润湿性改变[J]. 油田化学, 1993(3): 195-200.
- [6] 李焯, 王志, 马文会, 孙丽媛. 硅石焙烧 - 酸浸提纯及杂质相结构的演变[J]. 过程工程学报, 2014, 14(3): 450-455.
- [7] 高振昕, 张巍, 郑小平, 李君霞, 傅秋华. 山西石英岩的结晶特征与加热相变[J]. 耐火材料, 2016, 50(4): 315-320.
- [8] 马栓, 袁守谦, 唐洋洋, 王贞, 任宇君. 铁硅石代替钢屑冶炼 FeSi75 的试验研究[J]. 铁合金, 2014, 45(5): 17-20.
- [9] 孟德川, 王宁会, 李国锋. 黑铅硅石复合材料的电导率特性研究[J]. 功能材料, 2013, 44(6): 840-842.
- [10] Leemann, A., Le Saout, G., Winnefeld, F., Rentsch, D. and Lothenbach, B. (2011) Alkali-Silica Reaction: The Influence of Calcium on Silica Dissolution and the Formation of reaction Products. *Journal of the American Ceramic Society*, **94**, 1243-1249. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04202.x>
- [11] 何凯. 硅石加工系列报道之三——硅石制备晶体硅[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005(6): 49-51.
- [12] 张士轩. 去除硅石中气液包裹体的研究[J]. 渤海大学学报(自然科学版), 2002, 23(3): 13-15.
- [13] 张朝晖, 宋世雄, 巨建涛, 刘千帆. 硅石粉和焦粉粘结压块试验[J]. 钢铁研究, 2009, 37(3): 11-13.
- [14] 张慧星. 工业硅定向凝固提纯研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2009.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2373-1478, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [meng@hanspub.org](mailto:meng@hanspub.org)