УДК 661.68:669

Дерев'янко І.В., Жаданос О.В., Заболотських Є.О.

Технічна оцінка карбідокремнієвого матеріалу з довідновленої техногенної сировини основного виробництва SiC

Derevyanko I.V., Zhadanos O.V., Zabolotskykh Y.O/

Technical assessment of silicon carbide material from supplementary reduced industrial raw materials of the main production of SiC

Мета. Підвищений інтерес до карбіду кремнію, що спостерігається останнім часом, обумовлений не лише його високими абразивними властивостями, а й унікальними фізико-хімічними характеристиками. Матеріали та вироби, отримані з використанням карбіду кремнію, мають рідкісні властивості. Вони мають високу механічну міцність та теплопровідність, низький коефіцієнт термічного розширення, стійкі до хімічно агресивних середовищ та абразивного зношування у широкому інтервалі температур. Унікальні властивості SiC визначають найширшу сферу його застосування: від виробництва абразивних інструментів, високотемпературних нагрівачів, вогнетривкої кераміки до металургії. Основна маса карбіду кремнію виробляється у печах опору по методу Ачесона. Одним із питань процесу виробництва карбіду кремнію є низький вихід товарної продукції що становить 15-19% від маси завантаження. Тому забезпечення максимального виходу продукту та зниження витрат сировинних матеріалів є важливим виробничим завданням.

Методика. Проведено лабораторні випробування: для визначення фізико-механічних властивостей отриманого карбідкремнійвміщуючого продукту. Виконано рентгенофазовий аналіз для ідентифікації фаз, що входять до складу досліджуваного довідновленого матеріалу.

Результати та наукова новизна. Досліджено можливості отримання карбіду кремнію металургійної якості з вторинних матеріалів електротермічних виробництв. Проведені мікроструктурні і фазові дослідження довідновленого карбідкремнійвміщуючого матеріалу. За результатами досліджень визначено напрями використання зазначеного продукту.

Практична цінність. Залучення у виробництво вторинних матеріалів дасть значне зниження витрат на шихтові матеріали та головне – знизить собівартість готової продукції, а також дозволить вирішити екологічні проблеми регіонів, де накопичилися техногенні родовища відходів.

Ключові слова. Карбід кремнію, піч опору, техногенні родовища, температурні зони, фронт відновлювальних реакцій, вторинні матеріали.

The goal. The increased interest in silicon carbide observed recently is due not only to its high abrasive properties but also to its unique physical and chemical characteristics. Materials and products obtained using silicon carbide have rare properties. They have high mechanical strength and thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion, are resistant to chemically aggressive environments, and abrasive wear in a wide temperature range. The unique properties of SiC determine the widest scope of its application: from the production of abrasive tools, high-temperature heaters, and refractory ceramics to metallurgy. The main mass of silicon carbide is produced in resistance furnaces according to the Acheson method. One of the issues of the silicon carbide production process is the low output of commercial products, which is 15-19% of the loading weight. Therefore, ensuring the maximum yield of the product and reducing the consumption of raw materials is an important industrial task.

Methodology. The lab researches were conducted: for the detection of mechanical properties of obtained material that contains silicon. The x-ray analysis for phases' identification in the constitution of supplementary recovered material that research was performed.

Results and scientific novelty. The capabilities of making of metallurgical quality silicon carbide from the electrothermal industry secondary materials were explored. The microstructural and phase researching of supplementary reduced material that contains silicon was conducted.

Practical value. Involving in the production of secondary materials will significantly decrease expenses for raw materials and most importantly will reduce the cost price of production and additionally allow to solve the ecological issues of local communities where artificial deposits were accumulated.

Keywords. Silicon carbide, resistance furnace, industrial deposits, temperature zones, front of reducing reactions, secondary materials.

Вступ. Карбід кремнію є одним з найважливіших штучних неорганічних матеріалів, який широко використовується для виробництва абразивних інструментів, високотемпературних нагрівачів, вогнетривкої кераміки та в металургії [1]. Більшість виробленого світовою промисловістю карбіду кремнію отримують способом, запропонованим Ачесоном наприкінці позаминулого століття [2]. Сутність способу полягає у вуглецевотермічному відновленні кремнезему за рахунок джоулевого тепла, що виділяється при проходженні електричного струму через керн печі. Тепловий потік, що утворився в керні, поширюється із внутрішніх зон печі від керна у зовнішні зони. За рахунок прогрівання реакційної шихти процес карбідоутворення починається в прикерновому шарі, а потім поширюється на суміжні зони [3]. Сумарна реакція вуглецевого процесу взаємодії кварцового піску з вуглецем нафтового коксу має вигляд:

$$SiO_2+3C=SiC+2CO \quad (1)$$

$$\Delta G=555615-322,11T$$

$$\Delta G = 0, \text{ при } T = 1725 \text{ К}$$

Принципова схема перетину самохідної печі опору після електротермічного процесу представлена рис. 1.

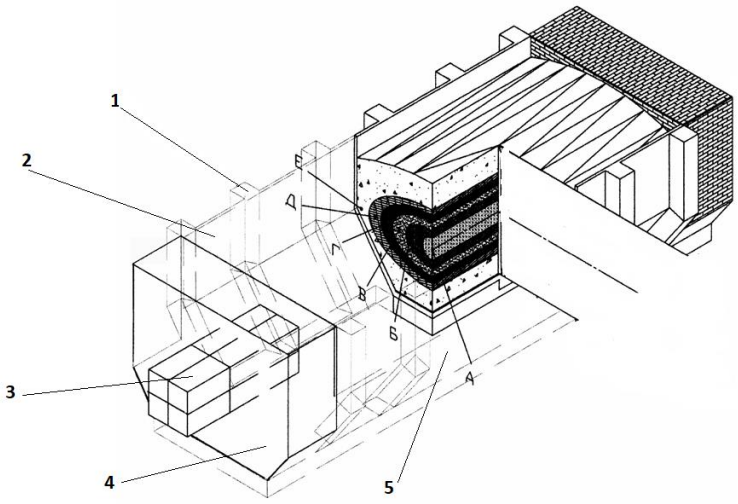


Рис. 1. Схема перетину самохідної електропечі опору для одержання карбіду кремнію: 1 – стійки кріплення бокових щитів; 2 - знімні бокові щити; 3 – електроконтактні вузли (блок графітованих електродів); 4 - торцеві стінки з вогнетривкої цегли; 5 – подина гамачного типу викладена вогнетривкою цеглою; (А – керн; Б - карбід кремнію; В – аморф; Г – зростки; Д – силоксикон; Е - шихта, що не прореагувала).

Процес виробництва SiC дуже енергомісткий і потребує великих енергетичних витрат 7300-7600 кВт•год/т. За даними [4, 5], частка електричної енергії в структурі собівартості абразивного карбіду кремнію становить 50-60%. При завантаженні шихтових матеріалів 60-70 т, вихід товарної продукції складає 10,5-11,5 т (15-19%). Зональний розвиток відновлювальних процесів зумовлює утворення, крім цільового продукту карбіду кремнію, низку побічних матеріалів (рис. 1), які характеризуються різним вмістом SiC та кількістю домішкових оксидів. Шихта верхніх горизонтів завантаження (так звана зворотна шихта), яка не прореагувала, після розбору вмісту печі та відповідної підготовки використовується в поєднанні з вихідними чистими компонентами шихти для чергових плавок SiC. При накопиченні у зворотній шихті шкідливих для отримання абразивного карбіду кремнію оксидів ($CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 > 2\%$) частина її періодично виводиться з процесу і є відвальним продуктом без його утилізації.

В сучасних умовах загального вирішення ресурсозберігаючих задач в електрометалургії представляє практичний інтерес використання відвальної зворотної шихти для отримання карбіду кремнію металургійної якості [6].

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Дослідженню складу промислового карбіду кремнію та попутних продуктів відновлення присвячено ряд робіт, зокрема [7], у яких наведено методологію та приведені практичні результати досліджень. Однак дослідженню піддавався первинний промисловий матеріал, а не довідновлений техногенний продукт.

Мета і завдання досліджень. Метою даної роботи є мікроструктурні і фазові дослідження довідновленого карбідкремнійвміщуючого матеріалу та оцінка його подальшого використання в промисловості.

Технічна оцінка карбідокремнієвого матеріалу. У зв'язку з зональним розподілом температури в товщі шихти електропечі опору Ачесона [3,4], поряд з товарним продуктом – карбідом кремнію гексагональної модифікації (α-SiC), утворюються зворотні матеріали, що містять β-SiC кубічної модифікації.

Досліди щодо отримання карбіду кремнію з вторинних матеріалів проводилися з використанням відвальної шихти основного виробництва абразивного карбіду кремнію хімічний склад якої наведено у табл. 1.

Табл. 1 – Хімічний склад матеріалу промислових відвалів

Матеріал	Вміст компонентів, % мас.					
	SiC	C	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO
відвальна шихта виробництва абразивного карбіду кремнію	15	20	48	6,1	3,5	1,2

Як показує аналіз матеріалу, він не відповідає прийнятому для відновлення при виробництві карбіду кремнію значенню вуглецевого модуля (M_C=37,5)

$$M_c = \Sigma C / (\Sigma C + \Sigma SiO_2) \quad (2)$$

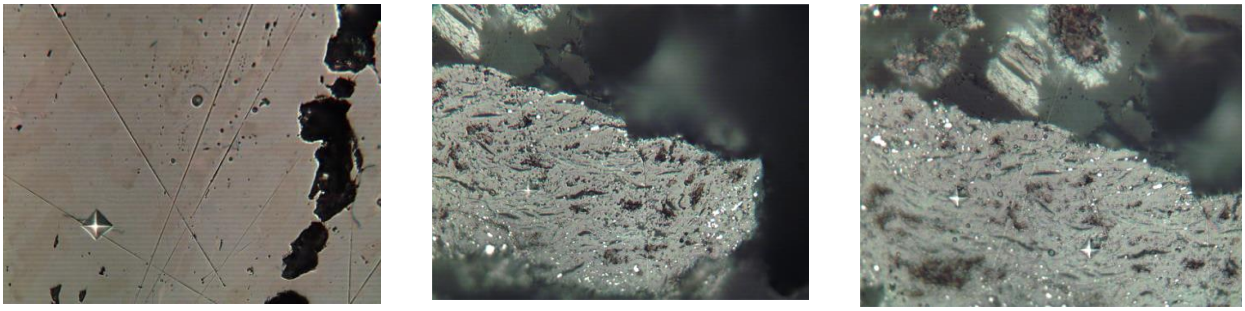
де, ΣC – сумарний вміст вуглецю в шихті;

ΣSiO_2 – сумарний вміст діоксиду кремнію в шихті;

та підлягають коригуванню відповідно до рівняння (2). Коригування складу шихти здійснювали графітом.

Дослідження термокінетичних характеристик відновного процесу одержання металургійного карбіду кремнію з використанням відвальних матеріалів, проведені в печі Таммана потужністю 60 кВт, докладно проведення експерименту описано в публікації [8].

Отриманий дослідний довідновлений продукт за своїм хімічним складом близький до аморфу, та містить, % мас.: 76,36 SiC, 6,3 SiO_2, 5,6 Al_2O_3, 2,9 Fe_2O_3, решта - домішки. Вимір мікротвердості проводили методом відновленого відбитка за технічними вимогами ДСТУ ISO 6507-1:2007 з використанням приладу Zeiss MHP 160 (навантаження 1,6 Н). Окремі фотографії з відбитками індентора наведено на рис. 2.



а б в

Рис. 2. Відбитки індентора в різних фазах довідновленого карбідокремнієвого матеріалу: а-скловидна фаза, б,в-карбід кремнію.

Результати випробувань наведено у табл. 2

Табл. 2 – Результати вимірювання мікротвердості різних фаз довідновленого карбідокремнієвого матеріалу

Позначення	Фаза	$d_{ср}$, мкм	HV	HV, ГПа
а	скловидна фаза	19,4	786,0	7,7
б	SiC	11,6	2223,5	21,8
в	SiC	11,3	2304,8	22,6
в	SiC	11,6	2214,1	21,7

Дослідження фазового складу довідновленого карбідокремнієвого матеріалу проводилися на установці ДРОН-3 у характеристичному випромінюванні Cu-Kα при U=30 кВ, I=20 мкА. Результати рентгенівського фазового аналізу представлені на рис. 3.

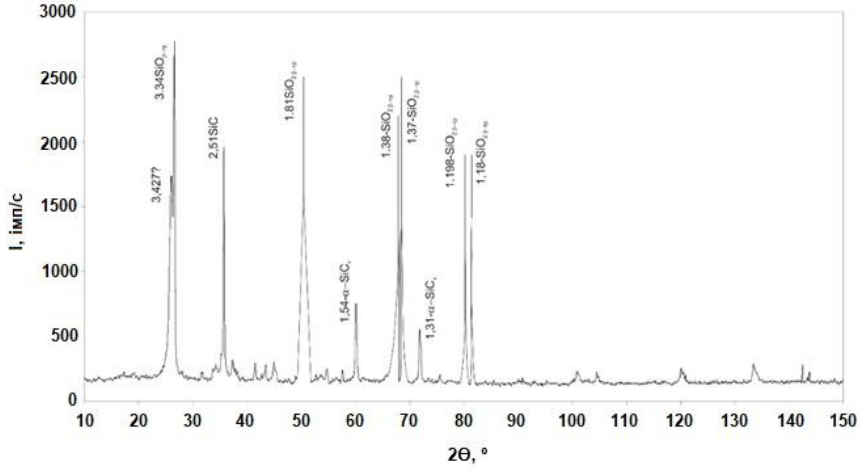
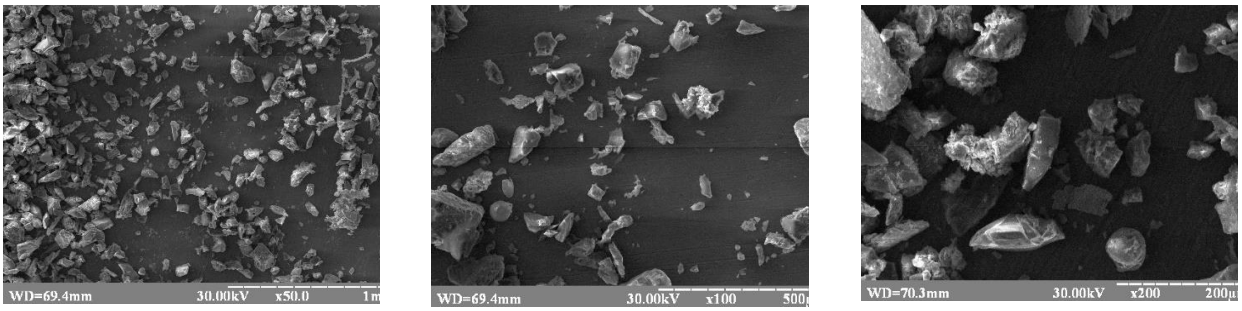


Рис. 3 Рентгенограма довідновленого карбідокремнієвого матеріалу

Аналіз вищенаведеної рентгенограми показує, що довідновлений продукт характеризується наявністю ліній SiO_2 - β-тридиміту, що не прореагував, SiC представлений в основному кубічною модифі-

кацією β-SiC а також α-SiC 4H. У дослідному продукті у незначній кількості присутні лінії 6H, 15R та 51R політипів. Розмитість деяких піків свідчить про наявність у зразку псевдоморфоз карбіду кремнію по вуглецю.

З метою встановлення форми кристалів карбіду кремнію в довідновленому продукті проведено фотографування матеріалу за допомогою електронного скануючого мікроскопу, фотографії приведено на рис.4



а б в

Рис. 4. Мікрофотографії рельєфу поверхні довідновленного карбідокремнієвого матеріалу з різним збільшенням; а) х50; б)х100; в)х200

Як видно з рис 4 матеріал представляє собою порошок з частинками неправильної форми переважно розмірами від 0,05 до 0,2 мм. Аналізуючи вище наведене зазначений до відновлений матеріал може використовуватись в складі карбідокремнійвміщуючих вогнетривів таких як шамотокарборундові та динасокарборунові [8].

Висновки: проведені мікроструктурні і фазові дослідження довідновленого карбідкремнійвміщуючого матеріалу. Показано, що отриманий продукт за своїм хімічним складом близький до аморфу та не відповідає вимогам, що пред'являються до абразивною карбіду кремнію за політипним складом, проте може використовуватися в металургії, для виробництва вогнетривів. В подальших роботах передбачено досліди по збагаченню довідновленного карбідкремнійвміщуючого матеріалі з метою підвищення вмісту SiC.

Бібліографічний опис

1. Карбид кремния: технология, свойства, применение / Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С. и др. / под общ. ред. А.Е. Беляева, Р.В. Конаковой. - Харьков: «ИСМА». 2010. - 532 с. URL: https://corpora.tika.apache.org/base/docs/commoncrawl3_refetched/NG/NGCDBCX2SUPWR6LE5CEJH7FM76SWNZMM (дата звернення: 15.03.2023).

2. Acheson, E. G. Synthese von SiC während des Schmelzprozesses von Kohlenstoff und Aluminiumsilikaten / E. G. Acheson // British Patent – 17911, 1892; U.S.Pat.492767, Feb. 28, 1893 [Текст].

3. I.V. Derevyanko, A.V. Zhadanos. Mathematical Modeling of Heat Power Processes of Silicium Carbide Production in Acheson Furnace. / Metallurgical and Mining Industry, 2010, Vol. 2, No. 5 – p.p. 330-335. URL:https://www.metaljournal.com.ua/assets/Uploads/attachments/Derevyanko330.pdf (дата звернення: 15.03.2023).

4. М.И. Гасик, М.М. Гасик. Электротермия кремния / М.И. Гасик, М.М. Гасик - Днепропетровск, Национальная металлургическая академия Украины, 2011 - 232 с.

5. Gasik, M.I., Kisel'gof, O.L., Ovcharuk, A.N., Derevyanko, I.V. Thermal and kinetic characteristics of process for producing the metallurgical silicon carbide from secondary materials / Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost, 2000, (1), - p.p. 24–26 [Текст]

6. Дерев'янко І.В. Технологія отримання вуглець-карбідкремнієвих брикетів і застосування їх для навуглецювання сталевої ванни: Автореф. дис. канд.техн.наук. Дніпропетровськ. 2008. – 21с.

7. Минералогия карбида кремния / Л.И. Деркаченко, Г.М. Зарецкая, А.П. Обухов, Т.В. Соколова, Н.Е. Филоненко. – Л.: «Наука», 1972. – 140 с.

8. И.В. Деревянко Термокинетические характеристики получения металлургического карбида кремния из вторичных материалов / Металлургическая и горнорудная промышленность, 2011, № 4 – с. 36-38 [Текст]

9. И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева. Карборундовые огнеупоры / И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева - Харьков: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. — 252 с.

References

1. Silicon carbide: technology, properties, application / Aheev O.A., Beliayev A.E., Boltovets N.S. and etc. / according to the total ed. A.E. Belyaev, R.V. Konakova.- Kharkiv: «ISMA». 2010. - 532 p. URL:

https://corpora.tika.apache.org/base/docs/commoncrawl3_refetched/NG/NGCDBCX2SUPWR6LE5CEJH7FM76SWNZMM

2. Acheson, E. G. Synthese von SiC während des Schmelzprozesses von Kohlenstoff und Aluminiumsilikaten / E. G. Acheson // British Patent – 17911, 1892; U.S.Pat.492767, Feb. 28, 1893. [Text]

3. I.V. Derevyanko, A.V. Zhadanos. Mathematical Modeling of Heat Power Processes of Silicium Carbide Production in Acheson Furnace. / Metallurgical and Mining Industry, 2010, Vol. 2, No. 5 – p.p. 330-335. URL:https://www.metaljournal.com.ua/assets/Uploads/attachments/Derevyanko330.pdf.

4. M.I. Gasik, M.M. Gasik. Electrothermy of Silicon, Dnipropetrovs'k, National metallurgical academy of Ukraine, 2011, 487 p.

5. Gasik, M.I., Kisel'gof, O.L., Ovcharuk, A.N., Derevyanko, I.V. Thermal and kinetic characteristics of process for producing the metallurgical silicon carbide from secondary materials / Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost, 2000, (1), - p.p. 24–26. [Text]

6. Derevyanko I.V. The technology of obtaining carbon-silicon carbide briquettes and their use for carburizing a steel bath: Autoref. thesis candidate of technical sciences Dnipropetrovsk. 2008. – 21 p.

7. Mineralogy of silicon carbide / L.I. Derkachenko, G.M. Zaretskaya, A.P. Obukhov, T.V. Sokolova, N.E. Filonenko. – L.: "Science", 1972. – 140 p.

8. I.V. Derevianko Thermokinetic characteristics of producing metallurgical silicon carbide from recycled materials / Metallurgical and Mining Industry, 2011, No. 4 – p. 36-38 [Text]

9. I.S. Kainarsky, E.V. Degtyareva. Carborundum refractories / I.S. Kainarsky, E.V. Degtyareva - Kharkov: State scientific and technical publishing house of literature on ferrous and non-ferrous metallurgy, 1963. - 252 p.