

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕХНОГЕННОГО МИКРОКРЕМНЕЗЕМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БУРОУГОЛЬНОГО ПОЛУКОКСА

А.Е. Аникин, к.т.н., доц., Г.В. Галевский, д.т.н., проф., В.В. Руднева, д.т.н., проф.

*Сибирский государственный индустриальный университет
654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, тел. (8-3843) 74-89-13*

E-mail: kafmet@sibsiu.ru

Аннотация: Проведены термодинамическое и экспериментальное исследования процессов восстановительной переработки техногенного микрокремнезема на карбид кремния с применением бурогоугольного полукокса.

Abstract: A thermodynamic and experimental study of the *processes of reconstructive recycling of technogenic microsilica on silicon carbide using lignite char investigated.*

Производство карбида кремния – одно из важнейших в структуре современной металлургии – составляет около 800 тыс. т в год. Крупнейшие сферы использования карбида кремния – это металлургия (около 45 % мирового спроса), производства абразивов (до 30 %) и огнеупоров (до 25 %). Специфика термомеханических, электрофизических, физико-химических свойств карбида кремния предопределяет следующие направления его традиционного и перспективного применения: материалы на связках; керамика конструкционная и функциональная; композиционные материалы и покрытия; поверхностное и объемное модифицирование материалов.

Современное производство карбида кремния почти полностью основано на углеродотермическом способе Ачесона. По этому способу получение карбида кремния осуществляется периодическим блок-процессом в электропечах сопротивления мощностью 4,5 – 5,5 МВА при температуре 2500 – 2900 К. Полученный карбид кремния представляет собой кристаллы, сросшиеся в так называемые друзы (куски), которые после разборки электропечи подвергаются дроблению, обогащению и рассеву по фракциям. Товарной продукцией абразивных заводов является зерно карбида различной крупности: шлифзерно (размер 2500 – 160 мкм), шлифпорошки (размер 160 – 28 мкм), микропорошки (размер 63 – 10 мкм), тонкие микропорошки (размер 10 – 1 мкм). В настоящее время выпускают три вида карбида кремния: черный, зеленый и электротехнический.

В течение достаточно длительного времени потребности металлургии, огнеупорного и керамического производств в карбиде кремния удовлетворялись за счет шлифматериалов абразивного назначения, что неоправданно повышало стоимость огнеупоров и керамики, а в металлургии в отдельных случаях делало применение карбида кремния технологически и экономически нецелесообразным. Ситуация усугублялась постоянным ростом цен на электроэнергию и ужесточением требований национальных экологических законодательств. В связи с этим главные производители карбида кремния – компании «Saint – Gobian» (Франция), «Exolon – ESK» (США – ФРГ), «Carborundum Co» (США), «H. Starck Co» (ФРГ) – и др. в 80-е годы разработали и освоили технологические процессы производства так называемого безразмольного карбида кремния, получаемого, как правило, из высокодисперсных шихт печным синтезом в виде микропорошков с последующим их химическим обогащением. Исследования в этом направлении проводились и в нашей стране и завершились с положительными научно-прикладными результатами: снижением температуры синтеза с 2500 – 2900 до 1900 К, т.е. на 600 – 1000°, продолжительности синтеза с 26 – 29 до 1 часа, расхода электроэнергии в 2 – 4 раза; достижением содержания карбида кремния в продуктах синтеза до 90,0 % мас.; получением карбида кремния в виде микропорошков крупностью 1 – 5 мкм; возможностью использования для производства карбида кремния забалансового и техногенного сырья, например, низкокачественных песков, шунгитных пород, микрокремнезема, коксовых пылей и мелочи, полукокса; возможностью реализации производства карбида кремния в непрерывном режиме, например, с использованием туннельных, трубчатых вращающихся, шахтных печей. В связи с этим было принято решение о внедрении разработок на ряде предприятий Минстанкопрома. Однако происшедшие в стране на рубеже 80 – 90-х годов социально-экономические изменения не позволили реализовать намеченные планы.

Следовательно, научное и технологическое обоснование и реализация производства отечественного безразмольного карбида кремния остается актуальной задачей, имеющей важное прикладное значение. При проведении исследований использовались техногенный микрокремнезем, образующийся при производстве кремния (МК-Кр) и высококремнистого ферросилиция (МК-ФС), содержащий диоксида кремния 93,92 и 93,00 % масс. соответственно, с удельной поверхностью 25000 м²/кг, а также полукоксы из бурого угля (БПК) Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна, со-

держаний, % масс.: углерода – 81,9; летучих – 9,5; золы – 8,6, с удельной поверхностью 264000 м²/кг. Целью настоящей работы явилось изучение процессов карбидизации техногенного микрокремнезема полукоксом из бурых углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна.

Термодинамическое моделирование исследуемых процессов показывает, что в обеих карбидообразующих системах Si – O – C и Si – O – C – H процесс карбидообразования является доминирующим. При стехиометрическом составе шихты максимальное содержание в продуктах восстановления карбида кремния достигается при 1700 К, а при 10 %-ном недостатке углерода – 1900 К. Второй состав шихты является технологически более предпочтительным, поскольку обеспечивает получение карбида, не содержащего примесей.

Исследование температурно-временных условий карбидизации брикетированных моношихт микрокремнеземом МК-Кр, МК-ФС-БПК проводилось при температурах 1883, 1923, 1973 К при длительности термической обработки 5, 10, 15, 20, 25, 30 мин. В обоих случаях процесс карбидообразования начинается с первых минут и уже к 5-ой минуте выход карбида при температурах карбидизации 1873, 1923, 1973 К составляет 5,23 – 7,21, 17,06 – 22,30, 20,20 – 23,51 % масс. Процесс карбидизации завершается при температуре 1973 К к 15 минуте, 1923 К – к 20 минуте. Содержание карбида в продуктах термической обработки шихт составляет 82,5 для МК-ФС и 94,90 % масс. для МК-Кр. Такие температурно-временные условия карбидообразования подтверждаются также результатами рентгеновского исследования фазового состава продуктов термической обработки. Так, установлено, что в обоих случаях к 10 минуте преобладающей фазой является карбид кремния кубической структуры (β - SiC), частично перестраивающийся при температуре 1923 – 1973 К и длительности термической обработки 50 – 90 мин в гексагональную (α -SiC_{II}). При карбидизации шихты микрокремнеземом МК - ФС - БПК карбиду сопутствует α - железо. Во всех исследованных образцах также присутствует стекловидная фаза, образованная, по-видимому, силикатами кальция, магния и железа.

В результате химического обогащения содержание SiC в карбиде превышает 90 % масс., т.е. уровень, регламентированный для абразивных микропорошков зернистостью 1-2 мкм (см. таблицу 1). Эффективность обогащения от примесей оксидов и железа достаточно высока и составляет 87 – 95 %. Для карбида кремния характерно повышенное содержание кремнезема (более 7 % масс.), что позволяет рассматривать его как перспективный материал для производства карбидокремниевых огнеупоров на кремнеземной связке, содержащих обычно, % масс. : SiC – 84 – 89, SiO₂ – 6 – 12.

Таблица 1

Изменение химического состава продуктов карбидизации микрокремнезема при обогащении

Содержание карбида и примесей, % масс.	Продукты карбидизации микрокремнезема МК - ФС			Продукты карбидизации микрокремнезема МК - Кр		
	Исход.	Обогащ.	% удаления	Исход.	Обогащ.	% удаления
SiC	82,5	90,63	-	84,90	91,10	-
Al ₂ O ₃	1,25	0,19	85,0	1,07	0,14	87,0
CaO	5,30	0,42	92,0	5,00	0,45	91,0
MgO	2,48	0,15	94,0	0,54	0,03	95,0
Fe	2,05	0,10	95,5	1,52	0,10	94,0
SiO ₂	6,00	7,83	-	6,01	7,11	-
C своб.	0,40	0,52	-	0,72	0,80	-
Si своб.	0,10	0,16	-	0,24	0,27	-

Оптимальные условия получения и обогащения карбида кремния и диапазон изменения его основных характеристик для серии из пяти параллельных опытов приведены в таблице 2. Можно видеть, что исследованные технологические варианты обеспечивают получение карбида кремния с воспроизводимыми фазовым, химическим и гранулометрическим составами и могут рассматриваться в качестве технологической основы для проектирования промышленного производства безразмольного карбида кремния из брикетированной высокодисперсной шихты микрокремнеземом – буроугольный полукокс.

Таблица 2

Оптимальные условия получения и обогащения карбида кремния и его характеристики

Условия получения и обогащения карбида кремния и его основные характеристики	SiC (МК–ФС+БПК)	SiC (МК – Кр + БПК)
Состав шихты, % масс.:		
- микрокремнезем (МК)	58,80	58,04
- бурогоольный полукокс (БПК)	42,20	41,96
Удельная поверхность компонентов шихты, м ² /кг		
- микрокремнезем	20000 - 22000	20000 - 22000
- бурогоольный полукокс	255000 - 265000	255000 - 265000
Температура карбидизации шихты, К	1923 - 1973	1923 - 1973
Длительность карбидизации шихты, мин.	25 - 20	25 - 20
Продолжение таблицы 2		
Химическое обогащение продуктов карбидизации		
- концентрация раствора соляной кислоты, %	35	35
- соотношение Т:Ж	1:2	1:2
- температура, К	383	383
- длительность, час	3	3
Фазовый состав	β - SiC	β - SiC
Химический состав, % масс:		
SiC	90,42 - 90,86	90,94 - 91,18
Al ₂ O ₃	0,10 - 0,25	0,10 - 0,15
CaO	0,32 - 0,53	0,37 - 0,49

Продолжение таблицы 2

Условия получения и обогащения карбида кремния и его основные характеристики	SiC (МК–ФС+БПК)	SiC (МК – Кр + БПК)
MgO	0,12 - 0,18	0,03 - 0,10
Fe	0,08 - 0,12	0,05 - 0,11
SiO ₂	7,32 - 7,94	6,97 - 7,13
Cсвоб	0,41 - 0,54	0,63 - 0,81
Si свобод	0,13 - 0,17	0,23 - 0,27
Выход карбида кремния, % масс.	96,84 - 97,12	97,31 - 97,63
Крупность и морфология частиц карбида кремния:		
- удельная поверхность, м ² /кг	8000 - 9000	8000 - 9000
- размерный диапазон, мкм	0,2 - 1,0	0,2 - 1,0
- форма	неправильная	неправильная

Выводы: Исследована при температурах 1873, 1923, 1973 К и длительности 5 – 30 мин карбидизация брикетированных моношихт – микрокремнезем, образующийся при производстве кремния и его сплавов, - различные углеродистые восстановители. Установлена эффективность применения полукокса из бурых углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна. Определены оптимальные температурно-временные условия и показатели карбидизации: температура 1923 – 1973 К при длительности 20 – 15 мин, выход карбида кремния 96,8 – 97,6 %. При карбидизации образуется микропорошок карбида кубической структуры с размерным диапазоном частиц 0,2 – 1,0 мкм.

Литература.

1. Гаршин А.П., Шумячер В.М., Пушкарев О.И. Абразивы и материалы конструкционного назначения на основе карбида кремния. – Волгоград : изд. ВолгГАСУ, 2008. - 189 с.
2. Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния. Том Дополнительный. Плазмометаллургическое производство карбида кремния : развитие теории и совершенствование технологии. - М. : Флинта : Наука, 2008. - 387 с.
3. Уманский А.П., Душко О.В., Пушкарев О.И. Композиционные износостойкие материалы на основе карбида кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 2. С. 22 - 24.

4. Полях О.А., Якушевич Н.Ф. Оценка возможности и целесообразности использования мелкодисперсных кремнеземсодержащих материалов в восстановительных процессах // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. 1999. Вып. 8. С. 29 - 40.
5. Зубов В.Л., Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция. – Днепропетровск : Системные технологии. 2002. – 704 с.
6. Якушевич Н.Ф., Полях О.А. Технология углетермического синтеза микропорошков карбида кремния. - В кн.: Новые материалы и технологии. - М.: МГАТУ, 1994. С. 32 - 35.
7. А.С. СССР 1730035: Способ получения карбида кремния / В.М. Динельт, В.И. Ливенец; опубл. 16.08.1992; бюл. № 22.
8. Страхов В.М. Проблемы с углеродистыми материалами для рудной и химической электротермии и пути их решения // Кокс и химия. 2010. № 8. С. 29 - 33.
9. Страхов В.М. Альтернативные углеродистые восстановители для ферросплавных производств // Кокс и химия. 2009. № 1. С. 20 - 25.
10. Исламов С.Р. Переработка низкосортных углей в высококалорийное топливо // Уголь. 2012. № 3. С. 64 - 66.
11. Улановский М.Л. Формирование заданных свойств углеродистого восстановителя для электротермических процессов // Кокс и химия. 2000. № 4. С. 14 - 20.
12. Нефедов П.Я. О требованиях к качеству углеродистых восстановителей для процессов рудной электротермии // Кокс и химия. 2000. № 8. С. 24 - 32.
13. Пат. РФ 2060935. Способ очистки карбида кремния / В.П. Исаков, К.С. Юдина, Ю.А. Филиппов; опубл. 27.05.1996; бюл. № 24.
14. Галевский Г.В., Руднева В.В., Галевский С.Г. Особенности применения традиционных методов исследования физико-химических и технологических свойств тугоплавких карбидов и боридов для аттестации их высокодисперсного состояния // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. 2003. № 12. С. 78 - 86.
15. Руднева В.В. Галевский Г.В. Термоокислительная устойчивость нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 4. С. 20 - 24.

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХСЛОЙНЫХ МУЛЬТИМОДАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВА ПГ-12Н-01 И БРОНЗЫ ПГ-19М-01, ПОЛУЧАЕМЫХ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКОЙ

О.Г. Девойно, д.т.н., проф., В.К. Шелег, д.т.н., проф., Н.И. Луцко, научн. сотр.

Белорусский национальный технический университет

Республика Беларусь, 220013, г. Минск, пр. Независимости, 65,

тел. (375-017-331-00-45), e-mail: scvmed@bntu.by

Аннотация: Исследовано распределение микротвердости в двухслойном мультимодальном покрытии на основе сплава на основе Ni и алюминиевой бронзы, полученном лазерной наплавкой. Установлена периодичность изменения микротвердости в поперечном сечении композиционных покрытий. Дана оценка регулирования характеристик покрытий при различных схемах лазерной наплавки.

Abstract: Micro-hardness distribution in laser cladding double layer multimodal coating made from Ni-based alloy and aluminium bronze was investigated. Periodical variance of micro-hardness in double layer multimodal coating cross section was specified. The estimation about adjustment of coating characteristics under laser cladding scheme variance was get done.

В связи с увеличением потребности промышленности в высоко-износостойких материалах и исчерпанием возможностей упрочнения однокомпонентных материалов возрастает роль композиционных материалов, в том числе композиционных покрытий, позволяющих значительно увеличить износостойкость. Особое место среди композиционных покрытий занимают так называемые мультимодальные покрытия [1, 2], в которых имеются несколько значений какого-либо признака (размера частиц упрочняющей фазы, пористости, вида материала), имеющие одинаковую частоту повторения. Лазерная наплавка дает возможность создавать мультимодальные покрытия, состоящие из полосчатых слоев, полученных чередованием материалов с различными физико-механическими свойствами. Такие слои характеризуются не только высокой износостойкостью, но и анизотропией износостойкости в разных направлениях относительно наплавленных валиков.