

*Канд. техн. наук Д. А. Бражник, д-р техн. наук Г. Д. Семченко,  
д-р техн. наук Г. М. Шабанова, І. М. Рожко,  
канд. техн. наук В. В. Макаренко  
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,  
м. Харків, Україна)*

## **Дослідження фізико-механічних властивостей карбідкремнієвих матеріалів з використанням дистен-сипіманітової сировини України**

### **Вступ**

В Україні на сьогодні виготовлення якісних конкурентоспроможних на світовому ринку карбідкремнієвих матеріалів для підприємств різних галузей промисловості здійснюється в невеликих об'ємах за своїми розробками, переважно в АТ «Український науково-дослідний інститут вогнетривів імені А. С. Бережного» [1]. Подальше підвищення експлуатаційних характеристик карбідкремнієвих матеріалів різного призначення потребує розроблення нових нетрадиційних методів їх виготовлення, у т. ч. використання нових пластифікаторів, спікаючих добавок та елементів золь-гель процесу для створення більш щільних матеріалів, самоармованих і дисперсійнозміцнених наночастинками та нитковидними кристалами тугоплавких сполук [2, 3], розробки нових композицій і зниження енерговитрат на їх виробництво, які відповідають світовому рівню і мають високі техніко-експлуатаційні показники.

Специфіка термомеханічних, електрофізичних, фізико-хімічних властивостей карбиду кремнію [4] зумовила різноманітність галузей застосування матеріалів на основі цієї сполуки. Розроблено безліч карбідкремнієвих матеріалів — різного складу, структури й властивостей. Більшість цих матеріалів є гетерогенними композиціями, у яких зерна карбиду кремнію цементовані зв'язками, що відрізняються за своїм складом і фізико-хімічними властивостями від основної фази [5].

Встановлено [4, 5], що структурне руйнування є меншим у виробів, що застосовуються в різних печах чорної та кольорової металургії, на поверхні яких під час служби створюється розплав з високою в'язкістю.

З цієї точки зору представляється доцільним використовувати карбідкремнієві матеріали, зерна яких вкрито кварцитовою

плівкою, що захищає SiC від швидкого руйнування в кисневому середовищі [6]. А для створення кварцитої плівки на зернах карборунду необхідно введення кварцвмісної сировини, зокрема дистен-силіманітового концентрату (ДСК), що дозволяє створити необхідний фазовий склад футерувальної маси в процесі підйому температури на початковому етапі роботи печі.

Мета роботи — визначення можливості використання ДСК українського походження у виробництві карбідкремнієвих матеріалів та визначення фізико-механічних властивостей отриманих вогнетривів.

### Експериментальна частина

При виготовленні карбідкремнієвих зразків використовували сировинні матеріали: карбід кремнію марки 54С (ГОСТ 3647—80); дистен-силіманітовий концентрат — ДСК (ТУ У 14-10-017-98), етилсилікат марки ЕТС-40 (ГОСТ 25371—84), воду технічну (ГОСТ 27332—87), соляну кислоту (ГОСТ 14261—77), термопласт безводний № 12 (ГОСТ 24211—2008), лігносульфонат натрію технічний марки А (ТУ 2455-064-05711131-03). Виготовлення шихтових сумішей та зразків здійснювали за [7, 8]. Варіювали кількість термопласту і ДСК.

Використаний в дослідженнях дистен-силіманітовий концентрат Дніпропетровщини мав хімічний склад [9], мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 58,50;  $\text{SiO}_2$  — 39,35;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,53;  $\text{TiO}_2$  — 1,40;  $\text{CaO}$  — 0,10;  $\text{MgO}$  — 0,12. Вологість матеріалу — 0,03 %. Мінералогічний склад проби ДСК, мас. %: дистен (кіаніт) — 34,315; силіманіт — 62,36; турмалін — 1,716; ставроліт — 0,273; циркон — 0,491; рутил — 0,218; андалузит — 0,955; лейкосен — 0,218; дюмортьєрит — 0,218; кварц — 0,055; шпінель — 0,054; група епідот — 0,055.

Використання термопласту дозволяє зменшити час змішування та тиск пресування, збільшити границю міцності при стисненні після термообробки за незмінних інших параметрів. Щільність термопласту складала: за 20 °С — 1,22 г/см<sup>3</sup>, вміст сухої речовини — 24,8 %. Щільність розчину ЛСТ складала 1,21—1,22 г/см<sup>3</sup>.

Підготовку шихтових сумішей та виготовлення зразків здійснювали за [6, 7]. Для гідролізу етилсилікату використовували соляну кислоту та технічну воду, для приготування розчину ЛСТ — технічну воду. Для зволоження шихт використовували сумісні хімічні зв'язуючі ЕТС-40/60 — розчин ЛСТ при їх спів-

відношенні 1 : 2 та 1 : 1. Варіювання кількості добавок в шихтові суміші понад 100 мас. % наведено у табл. 1, 2. У складах 1—4 (табл. 1) вводиться вказане зв'язуюче ЕТС 40/60 : ЛСТ = 1 : 2 в кількості 7 мас. %, в складах 5—8 (табл. 1) в кількості 5 мас. % та зв'язуюче ЕТС 40/60 : ЛСТ = 1 : 1 в кількості 5 мас. % в складах 9—14 (табл. 2).

Зразки у вигляді кубиків розмірами 30×30×30 мм виготовляли методом пресування при тиску 100 Н/мм<sup>2</sup> і термообробляли в силітовій печі за температури 1250 °С, ізотермічна витримка складала 2 год.

Границю міцності при стисненні визначали за ГОСТ 4071.1—94 (ІСО 10059-1-92), а відкриту пористість — за ДСТУ ІСО 5017 : 2014.

*Таблиця 1*

**Варіювання вмісту добавок в шихтові карбідкремнієві суміші понад 100 мас. % з використанням зв'язуючого ЕТС 40/60 : ЛСТ = 1 : 2 у кількості 7 мас. % (склади № 1—4) та у кількості 5 мас. % (склади № 5—8)**

Добавки	Номери складів							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Кількість ДСК, мас. %	10	5	10	5	10	5	10	5
Кількість термопласту, мас. %	3	3	1	1	3	3	1	1

*Таблиця 2*

**Варіювання вмісту добавок термопласту (ТП) і ДСК на зв'язуючому ЕТС-40/60 : ЛСТ = 1 : 1 у кількості 5 мас. % в складах шихт (понад 100 мас. %) на основі порошків карбиду кремнію**

Домішки	Номера складів					
	9	10	11	12	13	14
Кількість ДСК, мас. %	5	5	5	10	10	10
Кількість ТП, мас. %	1	3	10	1	3	5

## Результати та їх обговорення

Фізико-механічні властивості зразків, що отримані з використанням розчину зв'язуючого ЕТС 40/60 : ЛСТ = 1 : 2 (табл. 1), наведено у табл. 3, а фізико-механічні властивості зразків, що отримані з використанням розчину зв'язуючого ЕТС 40/60 : ЛСТ = 1 : 1 (табл. 2), наведено на рис. 1, 2.

Як показують результати дослідження фізико-механічних властивостей зразків при використанні зв'язуючого ЕТС 40/60 : розчин ЛСТ = 1 : 2, введення термопласту в кількості 3 мас. %

та збільшення вмісту ДСК від 5 до 10 мас. % (склади 1 і 2 табл. 1) практично не змінює показники міцності та відкритої пористості.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості зразків, що отримані з використанням зв'язуючого ЕТС 40/60 : розчин ЛСТ = 1 : 2 у кількості 7 мас. % (склади № 1—4) та ЕТС 40/60 : розчин ЛСТ = 1 : 2 у кількості 5 мас. % (склади № 5—8)

Фізико-механічні властивості	Номери складів							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\sigma$ , Н/мм <sup>2</sup>	28,5	28,2	22,6	25,4	28,2	17,1	19,7	33,9
$\Pi$ , мас. %	19,5	20,2	25,9	26,8	25,1	23,3	23,5	20,6

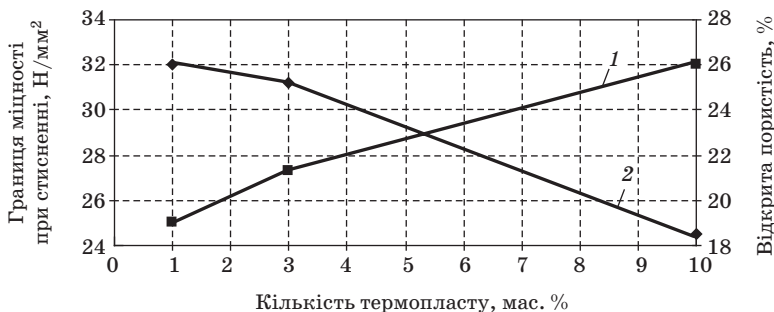


Рис. 1. Залежність відкритої пористості і границі міцності при стисненні для зразків № 9—11, що містять ДСК в кількості 5 мас. %, від кількості термопласту: 1 — границя міцності при стисненні; 2 — відкрита пористість

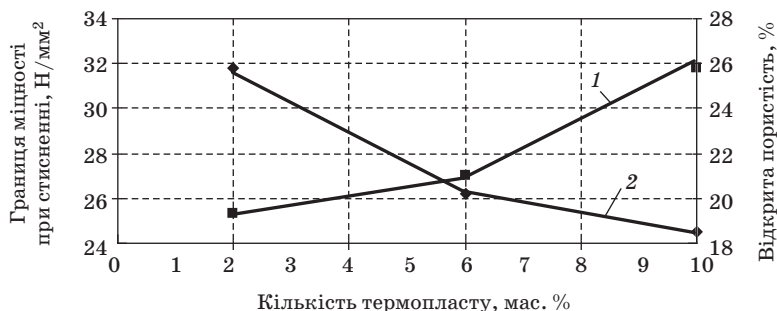


Рис. 2. Залежність відкритої пористості і границі міцності при стисненні для зразків № 12—14 при вмісті ДСК в кількості 10 мас. %, від кількості термопласту: 1 — границя міцності при стисненні; 2 — відкрита пористість

Зменшення кількості термопласту до 1 мас. % (склад № 3 табл. 1) знижує границю міцності при стисненні при одночасному збільшенні відкритої пористості, а зменшення ДСК до 5 мас. % незначно збільшує значення границі міцності при стисненні (склад № 4 табл. 3). Найгіршими показниками границі міцності при стисненні характеризуються склади № 6, 7. Найкращий показник границі міцності при стисненні має склад № 8 (33,9 Н/мм<sup>2</sup>).

Таким чином, найкраще поєднання властивостей досягається у разі використання як зв'язуюче ЕТС 40/60 : розчин ЛСТ = 1 : 2 у кількості 7 мас. % (28,5 Н/мм<sup>2</sup> — границя міцності при стисненні і 19,5 % — відкрита пористість) при вмісті ДСК = 10 мас. % з термопластом в кількості 3 мас. % (склад № 1 табл. 3), а також при використанні як зв'язуюче теж ЕТС 40/60 : розчин ЛСТ = 1 : 2 у кількості 5 мас. % (33,9 Н/мм<sup>2</sup> — границя міцності при стисненні та 20,6 % — відкрита пористість) при вмісті ДСК 5 мас. % з термопластом в кількості 1 мас. % (склад № 8 табл. 3). Зменшення загальної кількості зв'язуючого (склад № 5 табл. 1) при зниженні співвідношення гідролізованого ЕТС до розчину ЛСТ від 1:2 до 1:1 сприяє збільшенню показника відкритої пористості (склад № 5 табл. 3).

Як видно з рис. 1, для складів № 9—11 з ДСК у кількості 5 мас. % найменша пористість спостерігається для складів із вмістом 10 мас. % термопласту, що, мабуть, пов'язано з більш інтенсивним ущільненням під час пресування матеріалу. Цей склад відрізняється найвищим значенням границі міцності при стисненні і найменшим показником відкритої пористості.

Як видно з рис. 2, у складах № 12—14 при вмісті ДСК в кількості 10 мас. % найбільшим значенням границі міцності при стисненні характеризується склад із вмістом термопласту в кількості 5 мас. %. Він же відрізняється найменшим показником відкритої пористості.

## Висновки

Виконані дослідження з отримання карбідкремнієвих матеріалів на основі карбіду кремнію, дистен-силіманітового концентрату, термопласту і зв'язуючого, яке складається з гідролізованого етилсилікату та розчину ЛСТ. Встановлено, що при сумісному використанні згаданих компонентів можливо регулювати відкриту пористість та міцність при стисненні зразків карбідкремнієвих матеріалів зміною співвідношення

компонентів у шихтовій суміші. Для карбідкремнієвих матеріалів з використанням зв'язуючого ЕТС 40/60 : розчин ЛСТ = 1 : 2 найкраще поєднання показників — відкритої пористості і границі міцності при стисненні — досягається при вмісті ДСК = 10 мас. %, термопласту 3 мас. % і зв'язуючого 7 мас. %, а також ДСК 5 мас. %, термопласту 1 мас. % і зв'язуючого 5 мас. %. Для карбідкремнієвих матеріалів із використанням зв'язуючого гідролізованій ЕТС-40/60 : розчин ЛСТ = 1 : 1 при вмісті 5 мас. % ДСК необхідно використовувати 10 мас. % термопласту і 5 мас. % зв'язуючого, а при 10 мас. % ДСК — 5 мас. % термопласту і 5 мас. % зв'язуючого.

### Бібліографічний список

1. Исследование влияния количества добавки микрокремнезема на свойства карбидкремниевых огнеупоров на глиноземсодержащей связке / В. В. Примаченко и др. *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. № 112. С. 48—54.

2. Золь-гель композиції поліфункціонального призначення / Г. Д. Семченко і др. Х. : Радуга, 2011. 240 с.

3. Анголенко Л. О., Опришко І. М., Старолат О. Є., Макаренко В. В. Трещиностойкие конструкционные материалы и изделия сложной конфигурации из механо-активированных порошков бескислородных соединений. *Передовая керамика — третьему тысячелетию* : тез. докл. междунар. конф., г. Киев. К. : Академперіодика НАНУ, 2001. С. 102.

4. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Аллаштейн и др. ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. М. : Интернет Инжиниринг, 2010. 392 с.

5. Кащеев И. Д., Стрелов К. К., Мамыкин П. С. Химическая технология огнеупоров. М. : Интернет Инжиниринг, 2007. 752 с.

6. Химическая технология керамики : учеб. пособие для вузов / под ред. И. Я. Гузмана. М. : Стройматериалы, 2003. 496 с.

7. Пат. 61961 Україна, МПК С04 В 35/00. *Склад для виготовлення керамічного матеріалу*. Семченко Г. Д., Рожко І. М., Вернігоро К. П. ; заявник та патентовласник НТУ «ХП». № у 201041805 ; заявл. 13.05.11 ; опубл. 10.08.11, Бюл. № 15.

8. Пат. 91167 Україна, МПК С04 В 35/00. *Спосіб виготовлення SiC матеріалу*. Семченко Г. Д., Рожко І. М., Єгурнов О. І., Тищенко С. В., Вовк А. В. ; заявник та патентовласник НТУ «ХП». № у 2014 00211 ; заявл. 13.01.2014 ; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12.

9. Семченко Г. Д., Бражник Д. А., Панасенко М. А. Украинский дистен-силлиманитовый концентрат. Ч. 1. Минералогический и химический состав, превращения при нагревании до 1000 °С. *Огнеупоры и техн. керамика*. 2016. № 3. С. 15—18.

## References (transliterated):

1. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Babkina L. A., Savina L. K., Tinigin A. S., Privalova N. G. Issledovanie vlijanija kolichestva dobavki mikrokremsnezema na svojstva karbidkremnievyh ogneuporov na glinozemsoedержashhej svjazke [Study of the amount influence of microsilica additive on the properties of carbide silicon refractories on an alumina-containing binder]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Proc. of PJSC "THE URIR NAVED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov, PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2012, no. 112, pp. 48–54. (in Russian).
2. Semchenko G. D., Shuteeva I. Ju., Butenko A. N., Borisenko O. N., Starolat E. E., Nikolaenko V. N., Povshuk V. V. *Zol'gel' kompozicii polifunkcional'nogo naznachenija* [Sol-gel composition multifunctional purposes]. Kharkov, Raduga Publ., 2011. 240 p. (in Russian).
3. Angolenko L. O., Oprishko I. M., Starolat O. E., Makarenko V. V. Treshhinostojkie konstrukcionnye materialy i izdelija slozhnoj konfiguracii iz mehanooaktivirovannyh poroshkov beskislorodnyh soedinenij [Crack-resistant structural materials and products of complex configuration from mechanically-activated powders of oxygen-free compounds]. *Tez. dokl. mezhdunar. konf. "Peredovaja keramika — tret'emu tysjacheletiju"* [Abstracts of the Int. Conf. "Advanced ceramics — the third millennium"]. Kiev, Akademperiodika NANU Publ., 2001, p. 102. (in Russian).
4. Rus. ed.: Allashtejn J. et al. / Rouchka G., Vutnau H., eds. *Ogneupornye materialy. Struktura, svojstva, ispytaniya* [Refractory materials. Structure, properties, tests]. Moscow, Internet Inzhiniring Publ., 2010. 392 p. (in Russian).
5. Kashheev I. D., Strellov K. K., Mamykin P. S. *Himicheskaja tehnologija ogneuporov* [Chemical Technology Refractories]. Moscow, Internet Inzhiniring Publ., 2007. 752 p. (in Russian).
6. Guzman I. Ja., ed. *Himicheskaja tehnologija keramiki : ucheb. posobie dlja vuzov* [Chemical technology of ceramics: studies. manual for universities]. Moscow, Strojmaterialy Publ., 2003. 496 p. (in Russian).
7. Nacional'nyj tekhnichnyj universy'tet "Kharkivs'kyj politekhnichnyj insty'tut" [NTU "KhPI"]. *Skład dlya vy'gotovlennya keramichnogo material* [Composition for the production of ceramic material]. Inventors: Semchenko G. D., Rozhko I. M., Vernigora K. P. Appl: 2011-05-13, no. u 201041805; publ: 2011-08-10, Bull. no. 15. IPC C04 B 35/00. Patent Ukraine no. 61961. (in Ukrainian).
8. Nacional'nyj tekhnichnyj universy'tet "Kharkivs'kyj politekhnichnyj insty'tut" [NTU "KhPI"]. *Sposib vy'gotovlennya SiC materialu* [Method for manufacturing SiC material]. Inventors: Semchenko G. D., Rozhko I. M., Yegurnov O. I., Tyschenko S. V., Voyk A. V. Appl: 2014-01-13, no. u 201400211; publ: 2014-06-25, Bull. no. 12. IPC C04 B 35/00. Patent Ukraine no. 91167. (in Ukrainian).
9. Semchenko G. D., Brazhnik D. A., Panasenko M. A. Ukrainskij disten-sillimanitovyj koncentrat. Ch. 1. Mineralogicheskij i himicheskij sostav, prevrashhenija pri nagrevanii do 1000 °C [Ukrainian disten-sillimanite concentrate. Part 1. Mineralogical and chemical composition, transformation when heated to 1000 °C]. *Ogneupory i tehn. keramika* [Refractories and technical ceramics]. 2016, no. 3, pp. 15–18. (in Russian).

*Рецензент канд. техн. наук Савіна Л. К.*