

## Машиностроение. Металлургия



DOI 10.52209/1609-1825\_2024\_1\_3

УДК 620.181.4

# Влияние нагрева на свойства новых материалов, полученных на основе диоксида кремния

<sup>1</sup>\*ТУЫСХАН Курметбек, докторант, kura\_tuyskhan@mail.ru,

<sup>1</sup>АХМЕТОВА Гульжайнат Есенжоловна, PhD, зав. кафедрой, agulzhajnat@bk.ru,

<sup>2</sup>УЛЬЕВА Гульнара Анатольевна, к.т.н., ведущий специалист, g.ulyeva@mail.ru,

<sup>1</sup>НАО «Карагандинский индустриальный университет», пр. Республики, 30, Темиртау, Казахстан,

<sup>2</sup>АО «АрселорМиттал Темиртау», пр. Республики, 1, Темиртау, Казахстан,

\*автор-корреспондент.

**Аннотация.** Проведено исследование влияния нагрева на свойства новых композиционных материалов, полученных на основе диоксида кремния (микрокремнезем) с применением различных связующих. Температуру нагрева (термообработки) выбирали в зависимости от температуры плавления связующего материала таким образом, чтобы исключить оплавление связующего материала (жидкофазное спекание) и обеспечить твердофазное спекание основного компонента микрокремнезема. Время выдержки при термообработке каждого образца составило 60 мин. Свойства полученных новых композитов (твердость, прочность, электропроводность и изменение массы) определялись до и после нагрева. Проведенные испытания на определение твердости, прочности на сжатие до и после нагрева показали влияние исходного состава в зависимости от температуры на упрочнение (разупрочнение) исследуемых композиционных материалов.

**Ключевые слова:** диоксид кремния, микрокремнезем, промышленные отходы, утилизация отходов, композиционный материал, новые материалы, нагрев, твердофазное спекание, прочность, твердость.

## Введение

В современном мире микрокремнезем (микрокремнезем) используется в качестве упрочнителя при производстве сухих строительных смесей, бетона, пенобетона, цемента, керамики, облицовочных плит, тротуарных плит, бордюров, черепицы, огнеупорных масс и т.д. Микрокремнезем в отличие от традиционного высококремнеземистого сырья, например, кварцевого песка, представляет собой легкий тонкодисперсный материал, состоящий из мельчайших сфер аморфного кремнезема с размерами частиц 0,01-0,07 мкм [1-3]. В настоящее время наблюдается постоянный рост числа работ, связанных с получением различных форм и материалов из нано- и микрокремнезема. Например:

- технология получения цементного композита (высокопрочного тяжелого цементобетона, модифицированного наносиликой из пыли газоочистки кремниевого производства) с повышенными характеристиками прочности, низкой проницаемостью, усиленной коррозионной и химической стойкостью, а также морозостойкостью [4];

- инновационный процесс производства высококачественного вторичного сырья (SiSiCAR – тонкодисперсные порошки карбида кремния и кремния металлического) из эмульсии с участков резки кремниевых слитков для строительной индустрии (Южная Германия);

- переработка пылевидных отходов кремния путем их переплава в среде твердожидкого алюминия [5];

- переработка отходов кремния, включающая введение кремния фракции 0,1-20,0 мм в расплав алюминия при 670-680°C с перемешиванием с последующим нагревом расплава до 720-750°C со скоростью 2,5-4,0°C/мин с целью повышения усвояемости кремния и сокращения потерь металла от окисления расплава [6];

- переработка микрокремнезема с целью получения продуктов – шарообразных частиц диоксида кремния, концентрата углеродных нанотрубок, низкомолекулярного криолита, сульфата натрия высшего сорта и брикетированного углеродного восстановителя [7];

- автоматическая система управления технологическим процессом получения из микрокремнезема концентратов наноструктур в виде фуллереноподобного углерода и многие другие технологии;

В целом, из всего разнообразия разработок по переработке отхода кремниевого производства – микрокремнезема можно выделить следующие характерные признаки:

- при вторичной переработке микрокремнезема происходит утилизация производственных отходов кремниевого производства

(пыльной фракции микрокремнезема) и возвращение некоторых ценных компонентов в производственные циклы;

- микрокремнезем является доступной и экономически выгодной альтернативой для улучшения свойств имеющихся в настоящее время материалов и получения новых материалов со специальными свойствами.

На основании проведенного анализа современного состояния проблемы утилизации отхода кремниевого производства – пыльной фракции микрокремнезема, авторы данной работы провели серию экспериментов с целью создания новых композиционных материалов на базе микрокремнезема с различными связующими [8].

## Материал и методы исследования

Порошок микрокремнезема (микрокремнезем) весом 100 г разделили по фракциям 45-63 и менее 45 мкм на аналитической лабораторной просеивающей машине «Retsch AS200 control». Просеянный порошок микрокремнезема фракций 45-63 и менее 45 мкм тщательно перемешивали с материалами, вручную формовали в металлических тиглях. Время застывания образцов составило 24 часа. В таблице 1 приводится рецептура образцов [9].

Образцы полученных новых материалов испытывали на механические (твердость, предел прочности на сжатие) и физические (электрическое сопротивление) свойства (таблица 2) до и после нагрева. Температуру нагрева выбирали в зависимости от температуры плавления связующего материала таким образом, чтобы исключить оплавление связующего материала (жидкофазное спекание) и обеспечить твердофазное спекание основного компонента микрокремнезема. Время выдержки при нагреве каждого образца составило 60 мин. Предел прочности на сжатие проводили на разрывной машине МИ-40КУ.

## Результаты исследования

На рисунке 1 приводится типичный пример диаграммы при испытании на сжатие исходного (до нагрева) (рисунок 1,а) и после нагрева (рисунок 1,б) образца №1. Картина поведения материалов остальных образцов при испытании на сжатие аналогична. Полученные количественные показатели предела прочности на сжатие приведены в таблице 3.

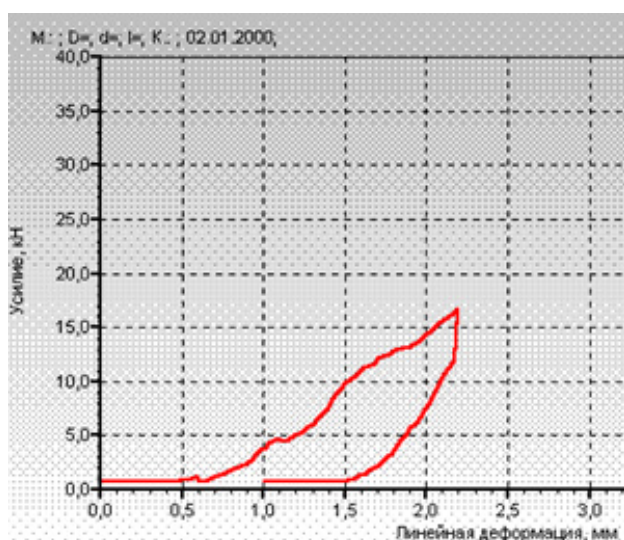
## Обсуждение результатов

Согласно таблице 2 изменение твердости у образцов после нагрева изменились следующим образом:

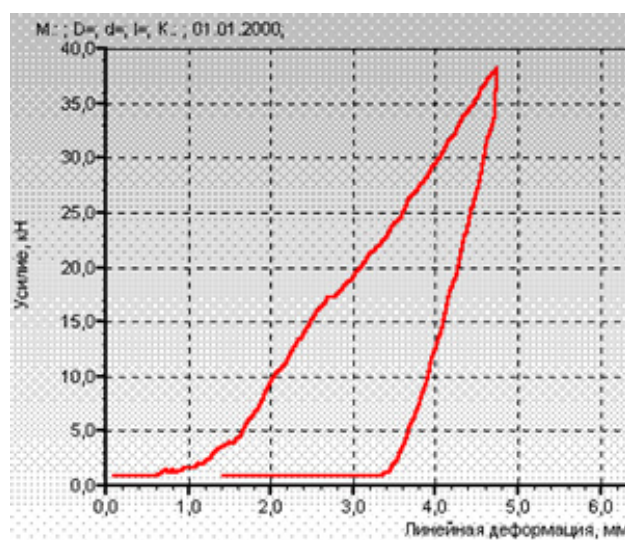
- повышение твердости в образцах №3,

Таблица 1 – Состав образцов новых композиционных материалов

Состав	Номер опыта								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Микрокремнезем (45-63, >45 $\mu\text{m}$ ), г	15	5	5	5	5	5	5	5	5
Жидкое стекло, мл	10	3	7,5	6	10	-	-	4	-
Эпоксидный клей, мл	-	-	-	-	-	-	-	-	4,5
Отвердитель, мл	-	-	-	-	-	>1	>1	>1	0,5
Цемент, г	-	-	5	5	5	-	-	3	-
Стекловолокно, г	-	0,5	0,01	-	1	-	0,5	-	-
Полиэфирная смола, мл	-	-	-	-	-	4	5	2	-



а



б

а – до нагрева; б – после нагрева

Рисунок 1 – Поведение образца №1 при испытании на сжатие

4, 6-9;

- понижение твердости наблюдается в образцах №1, 2, 5.

Понижение твердости объясняется следующим образом:

- образец №1 – в составе присутствует жидкое стекло, в котором при высокой температуре произошли превращения, приведшие к разупрочнению материала;

- образец №2 – в составе присутствует стекловолокно (органическое), которое при нагреве 250°C полностью разрушается, образуя пустоты в теле материала, что может привести к снижению его прочностных свойств;

- образец №5 – в составе, как и в образце №2, присутствует стекловолокно, и жидкое стекло, как в образце №2. Также

имеется в составе цемент, у которого при нагреве происходит разложение и превращение в аморфную массу фаз, потеря кристаллизационной воды, ускоряются реакции взаимодействия компонентов с физически адсорбированной водой. При этом количество продуктов гидратации увеличивается, они заполняют поры в материале, повышая прочность. Но присутствие стекловолокна снижает этот эффект, поэтому происходит в целом разупрочнение образца.

Повышение твердости можно объяснить следующим образом:

- образец №3, 4 – хотя в структуре присутствуют микрокремнезем, жидкое стекло (меньше, чем в образце №5), цемент, стекловолокно, но здесь сказывается повышенная температура нагрева, при которой в

**Таблица 2 – Свойства полученных композиционных материалов**

Параметр	Номера опытов								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Твердость, НВ									
До нагрева	251,2	198,81	136,77	141,5	128	194,24	298	148,2	199,35
После нагрева	234	183	207,5	210	88,7	310	306	208,7	279
Разница	-17,2	-15,81	+70,73	+68,5	-39,3	+115,76	+8	+60,5	+79,65
Электропроводность до и после нагрева	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Температура, °С	600	250	600	600	250	250	250	250	250
Выдержка, мин	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Масса образцов, г									
До нагрева	7,532	6,905	9,524	9,753	8,592	8,119	7,581	8,64	8,053
После нагрева	6,583	6,327	7,659	8,014	6,726	7,867	7,168	7,254	7,749
Разница в массе	0,949	0,578	1,865	1,739	1,866	0,252	0,413	1,386	0,304

**Таблица 3 – Показатели значений предела прочности на сжатие до и после нагрева**

Параметр	Номера опытов								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Предел прочности на сжатие, кН, до нагрева									
- образование трещин	5	7	10	11	5	6	18	8	33
- разрушение	12	19	12	12	26	не разрушился	при 40 кН не разрушился	13	при 40 кН не разрушился
Предел прочности на сжатие, кН, после нагрева									
- образование трещин	4	3	7	3	2	8	10	34	28
- разрушение	17	7	13	9	4,5	-	-	26	-

цементе образовавшиеся гидраты заполняют поры, способствуя снижению твердости цемента, также при повышенных температурах образуются минералы. Влияние стекловолокна считается незначительным из-за малого его количества (в 100 раз меньше, чем в образце №5). Состав образца №4 схож с образцом №3, только отсутствует стекловолокно, поэтому наблюдается упрочняющий эффект от цемента;

- образец №6 – в составе образца присутствуют микрокремнезем, полиэфирная смола, отвердитель, которые и вносят упрочняющий эффект даже при невысокой температуре нагрева, поэтому в образце №6 наблюдается самый высокий прирост твердости. Однако, чем больше твердость образца, тем выше в материале хрупкость, поэто-

му образец №6 разрушился при испытании.

- образец №7 – в составе образца присутствуют микрокремнезем, отвердитель, полиэфирная смола, стекловолокно. Повышение твердости произошло, но незначительно (в образце №7 наблюдается самый малый прирост твердости). Это связано с его химическим составом – упрочнение от отвердителя и полиэфирной смолы аннигилируется упрочняющим действием стекловолокна.

- образец №8 – несмотря на присутствие в составе микрокремнезики, цемента, отвердителя и полиэфирной смолы, которые приводят к упрочнению материала, образец при испытании разрушился, что явилось следствием присутствия жидкого стекла;

- образец №9 – в составе присутствуют компоненты – микрокремнезики, отвердитель,



полиэфирная смола, эффектом влияния которых является упрочнение материала, поэтому при испытании образец не разрушился, несмотря на низкую температуру нагрева.

В присутствующем во всех образцах основном компоненте микросилике при нагреве происходят следующие процессы:

- при нагреве до невысоких температур 160-200°C интенсивно удаляется адсорбированная вода;

- при температуре в интервалах 200-300 и 300-500°C потеря массы происходит еще более интенсивнее, что связано со структурными перестройками полиморфных модификаций диоксида кремния;

- при температуре выше 500°C происходит адсорбирование молекул воды из макро- и мезопор, выгорание вещества; именно это приводит к образованию неоднородной пористой структуры, снижая плотность и, тем самым, прочностные свойства.

Судя по таблице 3 видно, что образец №1 обладает высокой твердостью, но при этом имеет низкое значение предела прочности на сжатие, по сравнению с образцами №6, №7 и №9. Видно, что образцы №6 и №9 имеют среднее значение твердости, но при этом не разрушились в процессе испытаний на сжатие. Это можно объяснить влиянием химического состава, а именно, отвердителя в составе образцов №6 и №9, который отсутствует в образце №1. Образец №7 имеет высокие значения твердости, по сравнению со всеми образцами, и в его составе также присутствует отвердитель.

### Выводы

Таким образом, для создания новых композиционных материалов на основе микросилики, обладающих высокими прочностными и изоляционными свойствами, можно дополнительно вводить в их химический состав отвердитель и полиэфирную смолу. Кроме того, нагрев композиционных материалов, полученных на основе микросилики, также позволяет изменять механические свойства материалов как в лучшую сторону (повышая твердость и прочность), так и наоборот (разупрочняя материал). Испытания показали необходимость проведения дальнейших исследований в данном направлении – а именно, проведения жидкофазного спекания и/или искрового плазменного спекания указанных составов образцов с целью более глубокого понимания природы поведения исходных компонентов при различных температурных условиях. Использование в композиции исходных кремнийсодержащих компонентов отходов производства гипотетически позволит получить новые многоцелевые композиционные материалы с требуемым комплексом свойств.

Развитие сферы утилизации и переработки отходов является одной из основных экономических задач, ответ на которую даст толчок к изменению взгляда на отходы производства как на конечный продукт использования; увеличению охвата использования методов вторичной переработки и концентрации внимания на получение из него экономической прибыли.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pengkun Hou, Jie Shi, Srinivas Prabakar, and etc. Effects of mixing sequences of nanosilica on the hydration and hardening properties of cement-based materials // *Construction and Building Materials*. – 2020. – No. 263. – Pp. 1-11.
2. Антипина С.А., Дроздов Л.В. Исследование поведения микрокремнезема при термической обработке // X Международный симпозиум студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова. – 2010. – С. 1-2.
3. Sikora P., Rucinska T., Stephan D., and etc. Evaluating the effects of nanosilica on the material properties of lightweight and ultra-lightweight concrete using image-based approaches // *Construction and Building Materials*. – 2020. – No. 264. – Pp. 1-15.
4. Мункхтувшин Д., Балабанов В.Б., Пуценко К.Н. Опыт применения добавок микро- и наносилики из отходов кремниевого производства в бетонных технологиях // *Известия вузов. Технические науки. Строительство*. – 2017. – Том 7. – № 3. – С. 107-114.
5. Гаврилин И.В., Кечин В.А., Колтышев В.И. Патент России №2180013. Способ переплава пылевидных отходов кремния в среде твердожидкого алюминия. С22С 1/02, С22В 7/00; опубл. 17.07.2000.
6. Лисай В.Э., Маленьких А.Н., Зверев Ю.А., Тепляков Ф.К., Горбунов В.А., Данилов С.Н. Патент Способ переработки отходов кремния. С22С1/02 – Сплавы (кремни С06С 15/00; обработка сплавов С21D, С22F).
7. Новые технологические решения по переработке отходов кремниевого и алюминиевого производств [Электронный ресурс]. URL: <http://naukarus.com/novye-tehnologicheskie-resheniya-po>

pererabotke-othodov-kremnievogo-i-alyuminievogo-proizvodstv

8. Akhmetova G.E., Ulyeva G.A., Tuyskhan K. On the issue of alloying and modification of alloys: Using the waste products for creation of novel materials // Progress in Physics of Metals. – 2021. – 22 (2). – Pp. 271-289.
9. Туысхан К., Ахметова Г.Е., Ульева Г.А., Арбуз А.С., Толубаев К.С. Разработка электроизоляционных композиционных материалов на основе микрокремнезема // Материаловедение. – 2021. – № 8. – С. 27-30.

### **Кремний диоксиді негізінде алынған жаңа материалдардың қасиеттеріне қыздырудың әсері**

<sup>1</sup>\***ТУЫСХАН Курметбек**, докторант, kura\_tuyskhan@mail.ru,

<sup>1</sup>**АХМЕТОВА Гульжайнат Есенжоловна**, PhD, кафедра меңгерушісі, agulzhajnat@bk.ru,

<sup>2</sup>**УЛЬЕВА Гульнара Анатольевна**, т.ғ.к., жетекші маман, g.ulyeva@mail.ru,

<sup>1</sup>Қарағанды индустриялық университеті, Республика даңғылы, 30, Теміртау, Қазақстан,

<sup>2</sup>«АрселорМиттал Теміртау» АҚ, Республика даңғылы, 1, Теміртау, Қазақстан,

\*автор-корреспондент.

**Аңдатпа.** Қыздыруда әртүрлі байланыстырғыштарды қолдана отырып, кремний диоксиді (микросилика) негізінде алынған жаңа композициялық материалдардың қасиеттеріне әсерін зерттеу жүргізілді. Қыздыру температурасы (термоөңдеу) байланыстырушы материалдың балқу температурасына байланысты байланыстырушы материалдың балқуын болдырмайтындай етіп (сұйық фазалық күйдіру) және микросиликаның негізгі компонентінің қатты фазалық күйдіруін қамтамасыз ететіндей етіп таңдалған. Әрбір үлгіні термиялық өңдеу кезінде ұстау уақыты 60 минутты құрады. Алынған жаңа композиттердің қасиеттерін (қаттылығы, беріктігі, электр өткізгіштігі және массаның өзгеруі) қыздыруға дейінгі және қыздырудан кейінгі шамалары анықталды. Қыздыруға дейінгі және қыздырудан кейінгі қаттылықты, сығылу беріктігін анықтауға жүргізілген сынақтар зерттелетін композициялық материалдардың беріктенуіне (жұмсаруына) температураға байланысты бастапқы құрамның әсерін көрсетті.

**Кілт сөздер:** кремний диоксиді, микросилика, өнеркәсіптік қалдықтар, қалдықтарды кәдеге жарату, композициялық материал, жаңа материалдар, жылу, қатты фазалық күйдіру, беріктік, қаттылық.

### **Effect of Heating on the Properties of New Materials Based on Silicon Dioxide**

<sup>1</sup>\***TUYSKHAN Kurmetbek**, Doctoral Student, kura\_tuyskhan@mail.ru,

<sup>1</sup>**AKHMETOVA Gulzhainat Esenzholovna**, PhD, Head of Department, agulzhajnat@bk.ru,

<sup>2</sup>**ULYEVA Gulnara Anatolievna**, Cand. of Tech. Sci., Leading Specialist, g.ulyeva@mail.ru,

<sup>1</sup>Karaganda Industrial University, Republic Avenue, 30, Temirtau, Kazakhstan,

<sup>2</sup>JSC «ArcelorMittal Temirtau», Republic Avenue, 1, Temirtau, Kazakhstan,

\*corresponding author.

**Abstract.** A study was made of the effect of heating on the properties of new composite materials obtained on the basis of silicon dioxide (microsilica) with the use of various binders. The heating (heat treatment) temperature was chosen depending on the melting temperature of the binder material in such a way as to exclude melting of the binder material (liquid-phase sintering) and ensure solid-phase sintering of the main microsilica component. The holding time during heat treatment of each sample was 60 min. The properties of the resulting new composites (hardness, strength, electrical conductivity, and mass change) were determined before and after heating. The tests carried out to determine the hardness, compressive strength before and after heating showed the effect of the initial composition, depending on temperature, on the hardening (softening) of the studied composite materials.

**Keywords:** *silicon dioxide, microsilica, industrial waste, waste disposal, composite material, new materials, heating, solid-state sintering, strength, hardness.*

## REFERENCES

1. Pengkun Hou, Jie Shi, Srinivas Prabakar, and etc. Effects of mixing sequences of nanosilica on the hydration and hardening properties of cement-based materials // *Construction and Building Materials*. – 2020. – No. 263. – Pp. 1-11.
2. Antipina S.A., Drozdov L.V. Issledovanie povedeniya mikrokremnezema pri termicheskoj obrabotke // *X Mezhdunarodnyj simpozium studentov i molodyh uchenyh im. akademika M.A. Usova*. – 2010. – Pp. 1-2.
3. Sikora P., Rucinska T., Stephan D., and etc. Evaluating the effects of nanosilica on the material properties of lightweight and ultra-lightweight concrete using image-based approaches // *Construction and Building Materials*. – 2020. – No. 264. – Pp. 1-15.
4. Munkkhtuvshin D., Balabanov V.B., Pucenko K.N. Opyt primeneniya dobavok mikro- i nanosiliki iz othodov kremnievogo proizvodstva v betonnyh tekhnologiyah // *Izvestiya vuzov. Tekhnicheskie nauki. Stroitel'stvo*. – 2017. – Vol. 7. – No. 3. – Pp. 107-114.
5. Gavrilin I.V., Kechin V.A., Koltyshev V.I. Sposob pereplava pylevidnyh othodov kremniya v srede tverdozhidkogo alyuminiya // *Patent Rossii №2180013, S22S 1/02, S22V 7/00*, opubl. 17.07.2000.
6. Lisaj V.E., Malen'kih A.N., Zverev YU.A., Teplyakov F.K., Gorbunov V.A., Danilov S.N. Patent Sposob pererabotki othodov kremniya. C22C1/02 – Splavy (kremni C06C 15/00; obrabotka splavov C21D, C22F).
7. Novye tekhnologicheskie resheniya po pererabotke othodov kremnievogo i alyuminievogo proizvodstv [Elektronnyj resurs]. URL: <http://naukarus.com/novye-tehnologicheskie-resheniya-po-pererabotke-othodov-kremnievogo-i-alyuminievogo-proizvodstv>
8. Akhmetova G.E., Ulyeva G.A., Tuyskhan K. On the issue of alloying and modification of alloys: Using the waste products for creation of novel materials // *Progress in Physics of Metals*. – 2021. – 22 (2). – Pp. 271-289.
9. Tuyskhan K., Ahmetova G.E., Ul'eva G.A., Arbuz A.S., Tolubaev K.S. Razrabotka elektroizolyacionnyh kompozicionnyh materialov na osnove mikrokremnezema // *Materialovedenie*. – 2021. – No. 8. – Pp. 27-30.