

О.Н. БОРИСЕНКО, канд. техн. наук, ст. преподаватель, ХНЕУ,
Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, профессор, НТУ «ХПИ»,
В.В. ПОВШУК, аспирант, НТУ «ХПИ», Харьков

ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТИ НА НАНОУПРОЧНЕННОЙ СВЯЗКЕ

В работе показано, что при модифицировании фенолформальдегидной смолы кремнийорганическим соединением повышаются эксплуатационные характеристики и стойкость периклазоуглеродистых материалов за счет образования наноупрочненной связки.

У роботі показано, що при модифікуванні фенолформальдегідної смоли кремнійорганічною сполукою підвищуються експлуатаційні характеристики і стійкість периклазовуглецевих матеріалів за рахунок утворення нанозпрочної зв'язки.

It is shown that the modification of phenol-formaldehyde resin in organic silicon compound increases the performance and durability of magnesia materials through the formation of nano-reinforced cords.

В последние годы интерес к MgO-C огнеупорам возрастает, благодаря их высокой термостойкости и устойчивости к шлаковой коррозии для различных областей применения [1 – 4].

Основным направлением дальнейшего развития огнеупорных технологий является переход к управлению свойствами материалов на все более и более тонком размерном уровне [5].

Все чаще для синтеза наночастиц карбида кремния в качестве источника углерода используют органические вещества [6 – 8].

Для улучшения физико-механических свойств периклазоуглеродистых материалов, а также снижения выброса вредных веществ при их эксплуатации авторами предложено модифицирование фенолформальдегидной смолы кремнийорганическим соединением и золев на его основе с целью синтеза из образующегося органо-неорганического комплекса карбида кремния в углеродистой связке [9 – 12].

Сшивание полисилоксановых связей $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ поликонденсированного модификатора со связями “резитной” структуры фенолформальдегидной смолы приводит к повышению свойств материалов на этих модифицированных смолах, в первую очередь, прочностных. В данном случае полости резитной структуры являются нанореактором для синтеза $\beta\text{-SiC}$ из компонен-

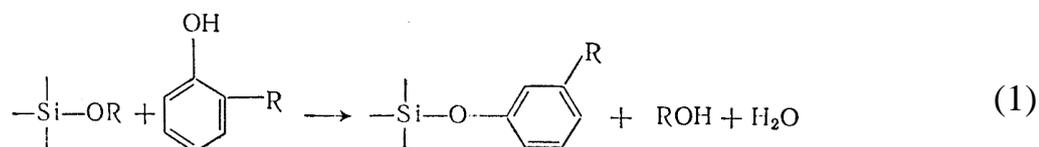
тов клатрата (-CH₃) образованного при термодеструкции этильных и этоксильных групп и SiO. Кремнийорганическое соединение в процессе карбонизации фенолформальдегидной смолы вовлекается в резитную структуру, которая образуется при карбонизации смолы, образуя химические связи Si-C между встроенным в резитную структуру тетраэтоксисиланом и продуктом карбонизации смолы, что и является прообразом будущего тетраэдра SiC, антиоксиданта, синтезирующегося в нанореакторе

В процессе карбонизации модифицированной фенолформальдегидной смолы образуется карбид кремния при взаимодействии компонентов органико-неорганического комплекса (-CH₃)-(SiO₂)_n и продуктов карбонизации смолы, что затрудняет доступ кислорода в полости резитной структуры и способствует уменьшению выхода CO, CO₂ и фенола в процессе термообработки и эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров во внешнюю среду, что приводит к улучшению экологической обстановки при производстве и эксплуатации данных материалов.

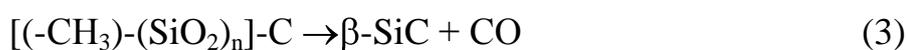
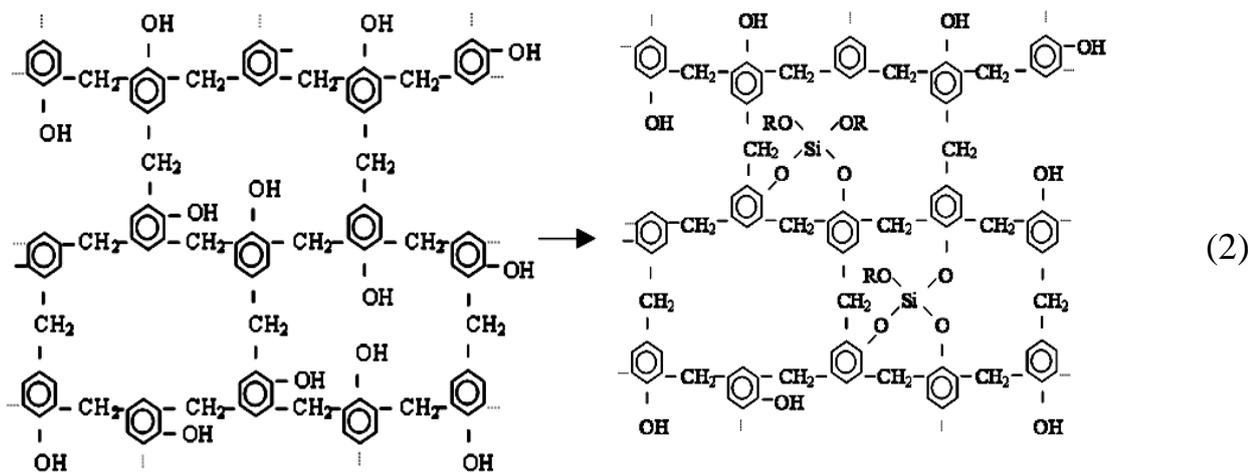
Использование кремнийорганических соединений и золя на их основе приводит к повышению эксплуатационной надежности данных огнеупоров, что достигается в результате физико-химического взаимодействия компонентов шихты в ходе его эксплуатации, в результате чего происходит самоармирование связующих углеродистых пленок между зернами MgO и графитом наночастицами синтезирующегося β-SiC. Для синтеза β-SiC источником SiO служит SiO₂ кремнийорганического соединения, а в качестве источника углерода служит суммарно накопленный углеродный прекурсор (углерод коксового остатка фенолформальдегидной смолы и атомарный углерод радикалов (-CH₃) модификатора).

Эволюция превращений модифицированной фенолформальдегидной смолы и синтез карбида кремния следующий:

1. при комнатной температуре:



2. в процессе термообработки до 1000 °C:



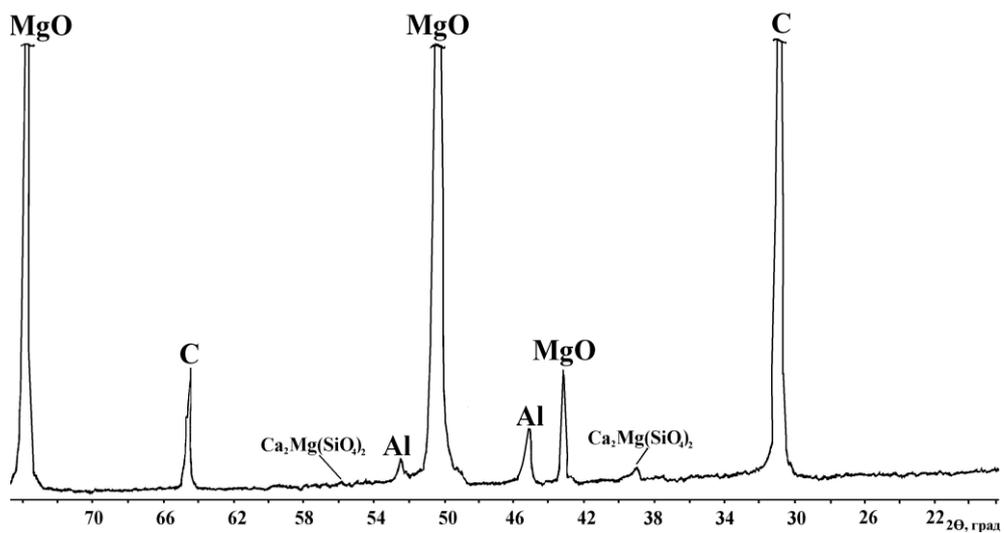
Что более детально может быть представлено следующими реакциями:



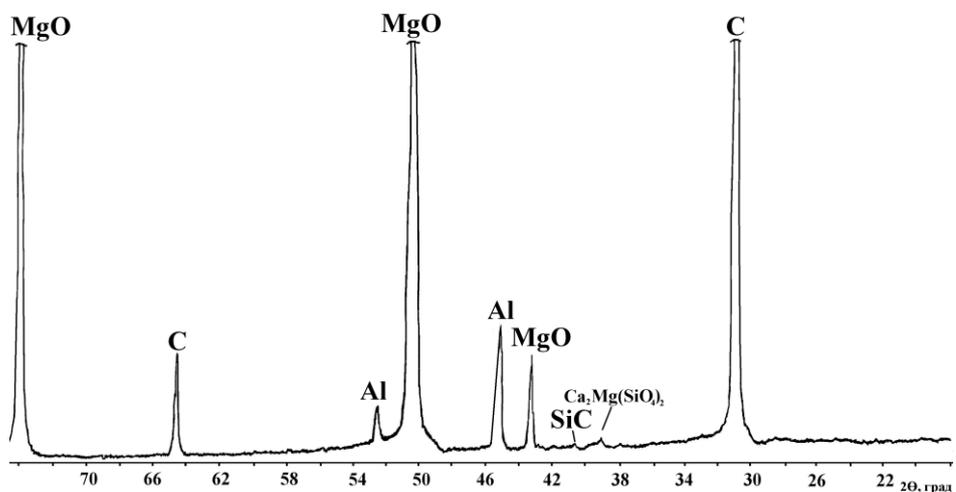
Синтез карбида кремния подтвержден РФА (рис. 2).

Рентгенофазовый анализ модифицированной фенолформальдегидной смолы показал (рис. 3), что данная композиция, термообработанная при температуре 180-200 °С, рентгеноаморфна, но содержит SiO₂ из кремнийорганического соединения, при температуре 1000 °С – содержит углерод, который образовался из фенолформальдегидной смолы, в результате ее карбонизации, и карбид кремния, что и подтверждает синтез карбида кремния из компонентов смоляного связующего и модификаторов в процессе эксплуатации разработанных периклазоуглеродистых огнеупоров.

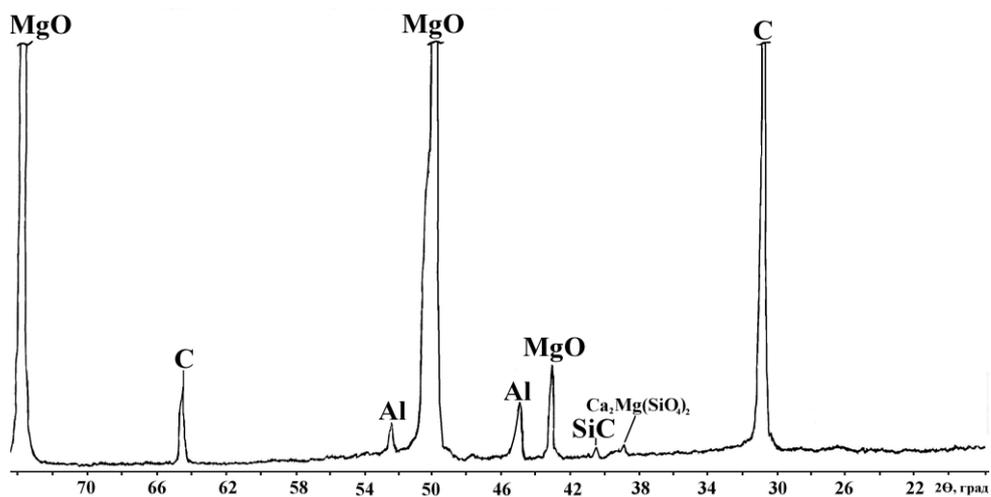
Наноразмерный β-SiC в процессе эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров, с одной стороны самоармирует углеродистую связку периклазоуглеродистых материалов, а с другой стороны может служить дополнительным антиоксидантом, способствуя повышению стойкости к окислению периклазоуглеродистых материалов.



а



б



в

Рис. 2. Рентгенограммы периклазоуглеродистых образцов:

а – без модификаторов, б – с модификатором – элементоорганическим соединением, в – с модификатором – золем на основе элементоорганического соединения, термообработанных на воздухе при температуре 1000 °С:

● – MgO; ■ – C, ▼ – Al, ▲ – SiC

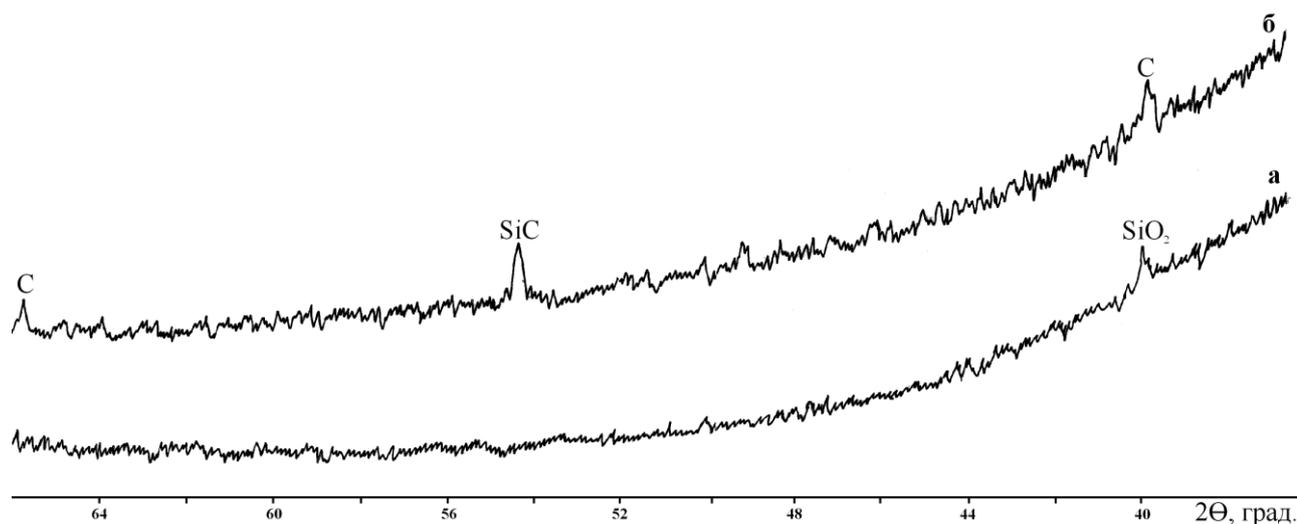


Рис. 3. Рентгенограммы модифицированной фенолформальдегидной смолы марки СП 1001/2-1, термообработанной при 180-200 °С (а) и 1000 °С (б)

Установлено, что при использовании модификаторов возможно заменить более дорогостоящий плавленный периклаз на более дешевый – спеченный при сохранении высоких эксплуатационных характеристик периклазоуглеродистых огнеупоров (табл. 1). Это можно объяснить лучшей адгезией связки в более пористый материал. Органическая составляющая шихты не только контактирует с зернами минеральной части огнеупора, но и проникает в макро- и микротрещины, в открытые поры и по плоскостям спайности минерального наполнителя, уплотняя материал.

Таблица 1

Составы и физико-механические свойства периклазоуглеродистых образцов

№ состава	Вид периклаза	Количество кремнийорганического соединения, %	Количество золя на основе кремнийорганического соединения, %	П _{откр.} , %	ρ _{каж.} , г/см ³	σ _{сж.} , МПа
1	Плавленный	1,5	0,25	8,0	2,85	75
2		–	–	12,2	2,77	37
3	Спеченный	1,5	0,25	8,1	2,81	81
4		–	–	14,5	2,68	34

Микроструктура образцов как при использовании плавленного, так и спеченного периклаза плотная и прочная, что доказывает возможность использования в безобжиговых периклазоуглеродистых огнеупорах спеченого пе-

риклаза взамен плавленного в шихтах с модифицированной фенолформальдегидной смолой (рис. 4).

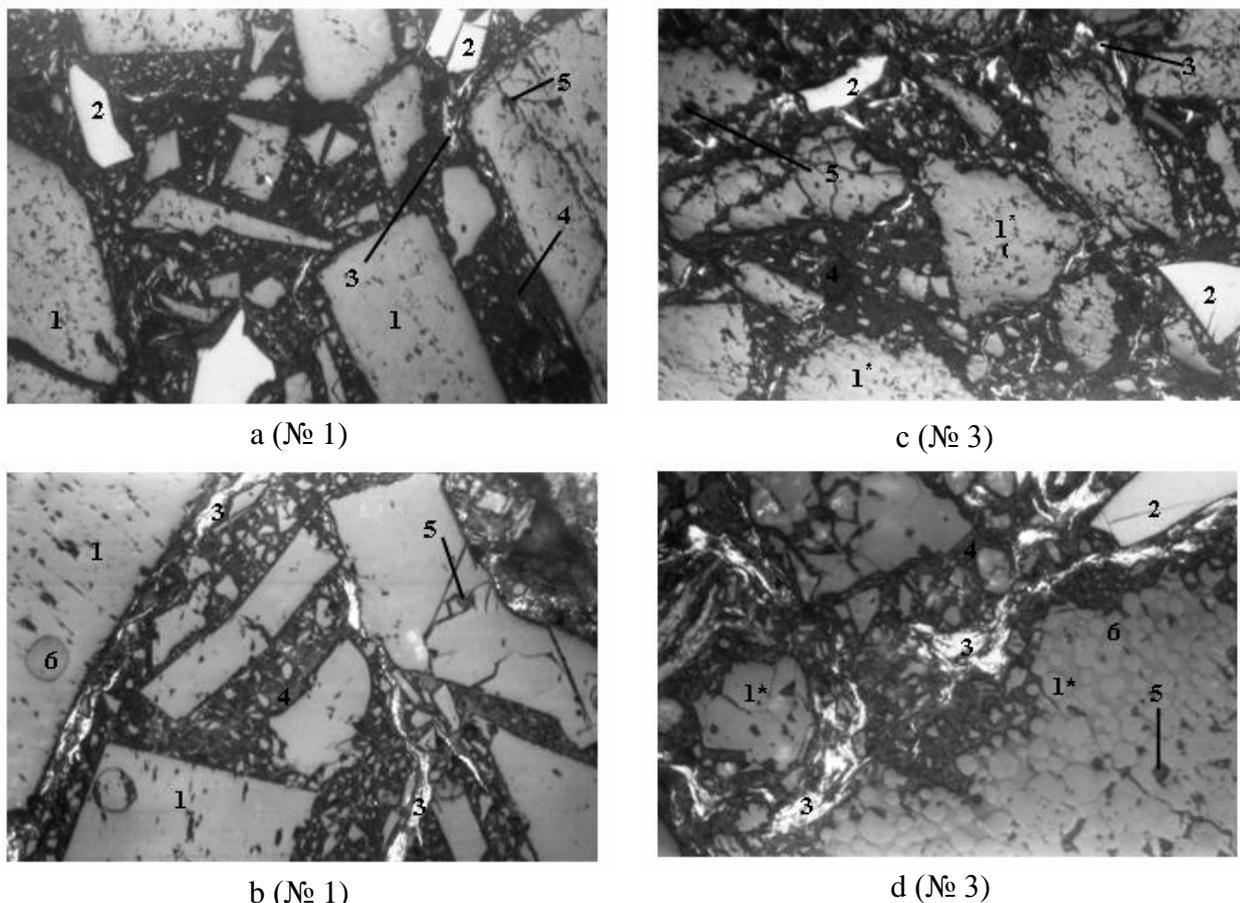


Рис. 4. Фрагменты микроструктуры образцов, термообработанных при температуре 180-200 °С:

а, с – общая микроструктура (увеличение 32);

в, d – микроструктура связки и наполнителя (увеличение 80)

1 – плавленный периклаз, 1* – спеченный периклаз, 2 – графит, 3 – алюминий,
4 – связка, 5 – поры и трещины, 6 – силикаты

Исследовали шлакоустойчивость периклазоуглеродистых образцов. Во всех образцах визуально не наблюдается взаимодействие шлака с огнеупором, шлак остался в лунке в виде спекшегося конгломерата (рис. 5). Проникновение расплава шлака и взаимодействие его с огнеупорами независимо от периклазового наполнителя незначительно (небольшая мощность рабочих зон и небольшое количество новообразований). При введении модифицирующих добавок проникновение шлака в огнеупор уменьшается. Это происходит за счет образования плотной пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак в процессе службы (рис. 6), в которой синтезируются наночастицы карбида кремния из модифицированной связки, самоармирующие

ее, и $MgAl_2O_4$ в результате взаимодействия тонкомолотого MgO и алюминия при действии температуры в рабочей зоне. Шпинель также уплотняет структуру огнеупора.

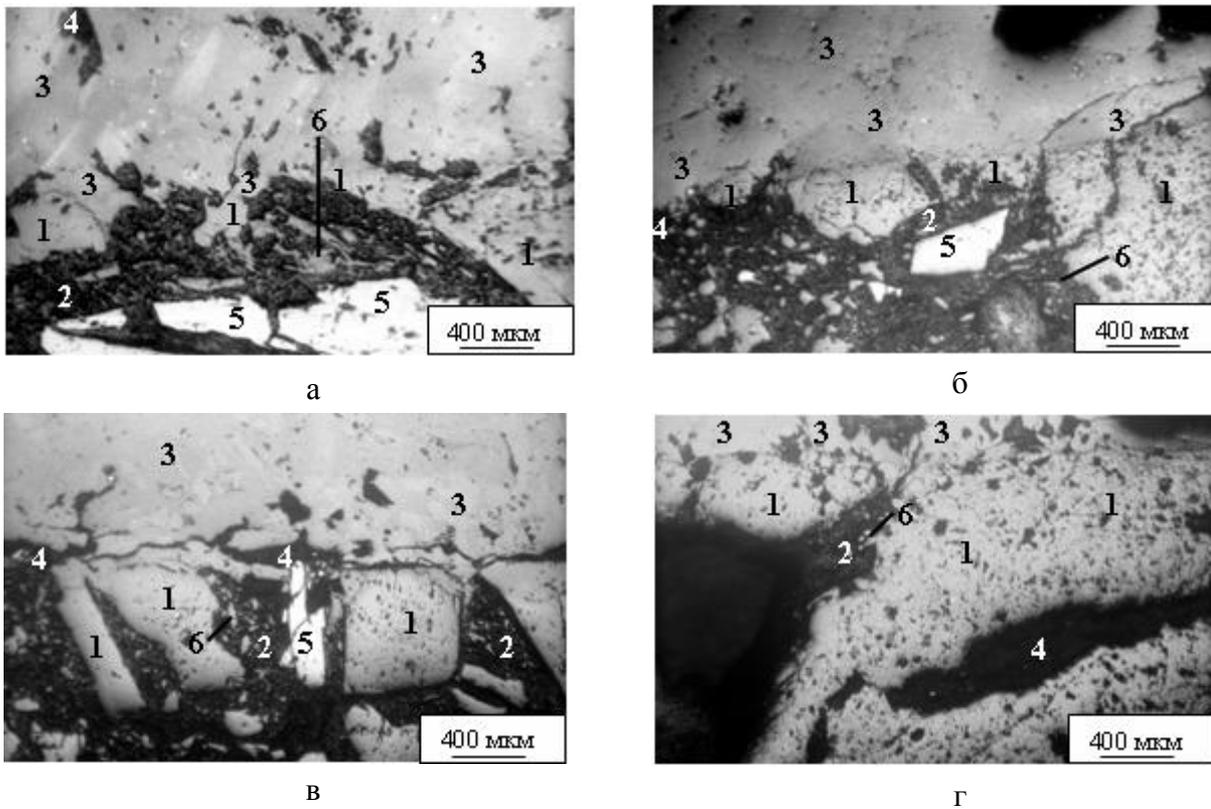


Рис. 5. Микроструктура периклазоуглеродистых образцов при взаимодействии со шлаком:

1 – периклаз, 2 – связка, 3 – шлак, 4 – поры, 5 – графит, 6 – шпинель;

а, в – плавленный периклаз, б, г – спеченный периклаз;

а, б – без использования модификаторов; в, г – при использовании модификаторов

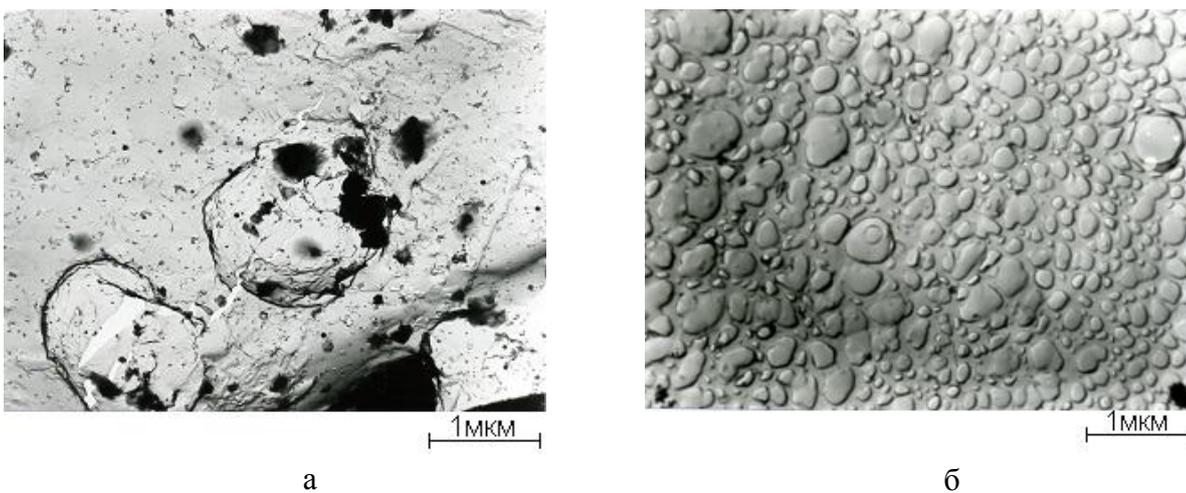


Рис.6. Образование пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак в процессе службы:
а – поверхность огнеупора над шлаком; б – на контакте со шлаком

Таким образом, при модифицировании элементоорганическим соединением фенолформальдегидной смолы повышаются эксплуатационные характеристики и стойкость периклазоуглеродистых материалов за счет образования наноупрочненной связки.

Список литературы: **1.** Колпаков С.В. Состояние металлургической и огнеупорной промышленности мира и стран СНГ / С.В. Колпаков // Новые огнеупоры. – 2003. – № 10. – С. 84 – 85. **2.** Кащеев И.Д. Высокоэффективные огнеупоры в производстве стали / И.Д. Кащеев // Новые огнеупоры. – 2002. – № 2. – С. 34 – 35. **3.** Очагова И.Г. Тенденции развития мировой огнеупорной промышленности / И.Г. Очагова // Новые огнеупоры. – 2004. – № 6. – С. 81 – 83. **4.** Мальшиев И.П. Прогрессивные направления в производстве огнеупоров для металлургов Украины и стран СНГ / И.П. Мальшиев, Н.А. Трошенко // Новые огнеупоры. – 2004. – № 11. – С. 69 – 71. **5.** Кузнецов Д.В. Перспективы использования наноматериалов в технологиях огнеупоров / Д.В. Кузнецов, А.А. Немтинов, А.С. Шалейко // Новые огнеупоры. – 2009. – № 4. – С. 6 – 7. **6.** Севастьянов В.Г. Влияние природы прекурсоров высокодисперсного углерода на морфологию наночастиц карбида кремния / В.Г. Севастьянов, Р.Г. Павелко, Н.Т. Кузнецов // Химическая технология. – 2007. – т. 8, № 1. – С. 12 – 16. **7.** Анимин Л.Т. Исследование влияния добавки бора на структурные и прочностные свойства клеевой композиции смолы СФ-294 + кремниевый наполнитель при температуре 250 – 2000 °С / Л.Т. Анимин, С.П. Артемьева // Сборник научных трудов НИИГрафита «Композиционные материалы на основе углерода». – М., 1991. – С. 92 – 99. **8.** Задорожный И.В. Разработка термостойких композиционных материалов на основе карбида кремния: автореф. Дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук.: спец. 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы» / И.В. Задорожный. – М., 2009. – 22 с. **9.** Борисенко О.Н. Высокопрочные периклазоуглеродистые огнеупоры на фенолформальдегидной смоле с модифицированием различных компонентов шихты / [О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, М.А. Чиркина и др.] // Новые огнеупоры. – 2006. – № 7. – С. 52 – 55. **10.** Борисенко О.Н. Безобжиговые магниезиальноуглеродистые огнеупоры на модифицированном связующем / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, И.В. Гасимова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 26 – 27 апреля 2006 г.: тезисы докл. – Харьков: Каравелла, 2006. – С. 32 – 33. **11.** Борисенко О.Н. Влияние элементов золь-гель технологии на свойства магниезиальноуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / [О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, И.В. Гасимова и др.] // Огнеупоры и техническая керамика: физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: науч.-техн. конф. с междунар. участием, 27-29 сентября 2006 г.: тезисы докл. – 2007. – № 1. – С. 44 – 45. **12.** Семченко Г.Д. Дисперсионное упрочнение и самоармирование керамической матрицы – залог повышения качества композиционных материалов и огнеупоров / [Г.Д. Семченко, И.Н. Опрышко, И.Ю. Шутеева и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 9. – С. 13 – 18.

Поступила в редколлегию 20.08.12