

К. т. н. Д. А. Бражник (✉), Д. т. н. Г. Д. Семченко, д. т. н. Г. Н. Шабанова,
Е. Е. Старолат, И. Н. Рожко, Л. В. Руденко

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина

УДК 666.762.32-186:621.742.487].017

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БЕЗОБЖИГОВЫХ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ

Описаны возможности улучшения физико-механических свойств периклазоуглеродистых материалов путем модифицирования фенолоформальдегидной смолы (ФФС) органо-неорганическими комплексами. Приведены состав модифицирующих добавок, фазовый состав материалов после твердения ФФС, установлено влияние модификаторов на формирование структуры материалов. Показано, что введение этилсиликата или гидролизованного этилсиликата в жидкую ФФС при подготовке шихты способствует формированию в фазовом составе SiC. Сделан вывод о рациональности введения этилсиликата в количестве от 0,66 до 1 мас. % и перспективности введения в жидкую ФФС оксалата никеля совместно с цитратом аммония для повышения предела прочности при сжатии периклазоуглеродистых материалов до 60 МПа.

Ключевые слова: периклазоуглеродистые (ПУ) материалы, фенолоформальдегидная смола (ФФС), модификаторы, этилсиликат, оксалат никеля.

Иntenсификация современных технологических процессов обуславливает необходимость разработки новых видов тугоплавких материалов, удовлетворяющих постоянно возрастающим требованиям эксплуатационных характеристик, что предусматривает создание новых прогрессивных материаловедческих решений по их конструированию. Рациональным путем разработки материалов является развитие методов управления состав – структура – свойства, в том числе включающих особенности разработки или усовершенствование связки материалов за счет их армирования или самоармирования.

Усовершенствование составов периклазоуглеродистых (ПУ) материалов за рубежом связано в основном с подбором фазового состава периклазового наполнителя и усовершенствованием процесса смешения компонентов шихты [1]. Установлено, что оптимальное время приготовления шихтовой смеси составляет 30 мин, что было использовано автором публикации

[2] при изготовлении ПУ-огнеупоров на модифицированной фенолоформальдегидной смоле (ФФС). Улучшить прочностные показатели ПУ-материалов можно различными способами — введением наночастиц, необходимых для армирования матрицы материала [3], синтезом в матрице карбидных фаз [4], образованием алюмомagneзиальной шпинели при введении алюминиевого антиоксиданта [5].

Цель настоящей работы — исследование физико-механических свойств безобжиговых ПУ-огнеупоров и их фазового состава при использовании различных видов модификаторов ФФС, способов модифицирования, а также установление взаимосвязи состав модификатора – пути модифицирования – фазовый состав – свойства. Исходными компонентами служили спеченный периклаз, графит, жидкая и сухая ФФС, уротропин. В качестве антиоксидантов использовали алюминиевую пудру марки ПА-4 (ГОСТ 6058), предварительно синтезированные оксалат никеля без/с одновременным введением цитратов аммония, а также сульфата никеля (ГОСТ 4465), NiCl₂ (ГОСТ 4038), лимонную кислоту (ГОСТ 908), щавелевую кислоту (ГОСТ 22180), воду техническую (ГОСТ 27332), соляную кислоту (ГОСТ 14261), ЭТС-40 (ГОСТ 26371), порошкообразную ФФС марки СФ-015, жидкую ФФС СП 1001/2-1 ТД «Украинские смолы» (ТУ



Д. А. Бражник
E-mail: dina-brazhnik@ukr.net

У 24.1-30634438.002:2003), графит ГЭ-1 (ГОСТ 7478), уротропин (содержание гексаметилен-тетрамина 97,4 %, никель хлористый по ГОСТ 4038). Синтез оксалатов никеля без/с цитратами аммония осуществляли по методике, описанной в публикации [6]. Образцы изготавливали методом, описанным в публикации [7], а минеральный и фракционный составы получаемых материалов подбирали по методике [8]. Подготовку связующего ЭТС 40/80 проводили по известной методике [9]. Материалы образцов исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН ЗМ, Fe-излучение).

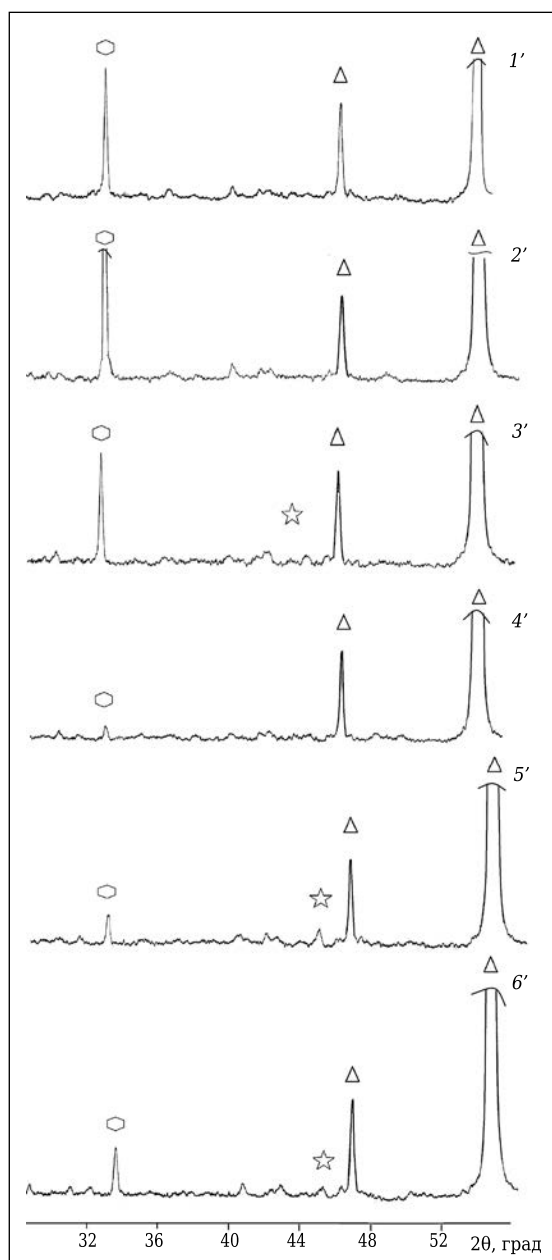


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ПУ-композиций составов 1'–6' с разными органо-неорганическими комплексами – модификаторами ФФС: Δ — MgO; ○ — C; ☆ — β-SiC

Влияние модифицирования ФФС исследовали на образцах, в состав которых вводили органо-неорганические добавки, приведенные ниже:

Компонент...	–	ЭТС-40	ЭТС 40/80	Оксалат никеля	ЭТС 40/80 + NiCl ₂	NiSO ₄
Состав.....	1'	2'	3'	4'	5'	6'
Количество модифицирующей добавки, мас. %...	–	0,5	1	0,5	1 + 0,5	0,5

В жидкую ФФС вводили компоненты органо-неорганических комплексов, а в образцы состава 4' модифицирующие добавки вводили как в ФФС, так и в графит (в количестве 50 мас. %). Образцы прессовали под давлением 100 МПа и термообработывали при 200 °С в течение 2 ч. Оценивали влияние различных модификаторов ФФС и их количества на физико-механические свойства образцов. Результаты РФА образцов составов 1'–6' показаны на рис. 1. Для прогнозирования фазового состава в условиях эксплуатации образцы дополнительно термообработывали при 1000 °С без изотермической выдержки.

Данные РФА образцов составов (1'–6'), включающих ФФС, модифицированную различными модификаторами, показали присутствие во всех пробах характеристических пиков MgO и отсутствие характеристических пиков Al или включающих его соединений (см. рис. 1), что, вероятно, обусловлено его малым количеством во всех пробах и высокой вероятностью улетучивания. Характеристический пик, соответствующий углероду, присутствует во всех пробах образцов. Высота пика наименьшая в образце состава 4' (см. рис. 1), в котором модифицирование ФФС осуществляли путем введения оксалата никеля. Наибольшая высота пиков наблюдается в образце состава 2' (см. рис. 1). Модифицирование жидкой ФФС в образце состава 2' проводили с помощью ЭТС-40. Отмечено, что в образцах составов 3', 5' и 6' (см. рис. 1) фиксируется появление характеристических пиков, соответствующих SiC. Высота пика SiC наибольшая в образце состава 5' (см. рис. 1), в котором модифицирование ФФС осуществляли одновременным введением ЭТС 40/80 и раствора NiCl₂. Наименьшая высота пика углерода соответствует образцу состава 3'; пик имеет размытый характер (см. рис. 1). Исходя из данных РФА, следует отметить, что введение Al в сырьевые шихты способствует присутствию углерода в материалах после термообработки при 1000 °С.

Модифицирование ФФС путем введения ЭТС-40 (элементоорганического вещества) является наиболее эффективным для защиты углерода в сравнении с другими модифицирующими добавками — органо-неорганическими комплексами, в частности гидролизированным ЭТС 40/80. Но при использовании связующего фиксируется присутствие β-SiC. По нашему мнению, гидро-

лизированный ЭТС 40/80 при полимеризации образует каркас, который способствует большему стягиванию составляющих резитную структуру ФФС, которая, в свою очередь, уже защищена от окисления углерода за счет введения активного антиоксиданта Al. Таким образом повышается реакционная активность дальнейшего формирования β -SiC в процессе одновременного сближения и уплотнения полимеризационной структуры геля и поликонденсационной резитной структуры ФФС и их взаимное проникновение. Образование β -SiC в образце состава 5' (см. рис. 1), который содержит NiCl_2 вместе с гидролизованным ЭТС 40/80 и, по данным РФА, обладает более выраженными характеристическими пиками, происходит, по-видимому, за счет большой реакционной способности углерода.

Составы образцов с варьируемым количеством (мас. %) разных модификаторов (органонеорганических комплексов), а также результаты физико-механических испытаний образцов (открытой пористости $P_{\text{отк}}$ и предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$) показаны на рис. 2–7. Как видно из рис. 2, образцы состава 6, в который входит NiSO_4 , являются наиболее прочными ($\sigma_{\text{сж}} = 56,3$ МПа). Исключение из образца состава 5 NiSO_4 приводит к уменьшению $\sigma_{\text{сж}}$ образца до 45,2 МПа; одновременно повышается его $P_{\text{отк}}$ от 17,9 % (состав 6) до 18,5 % (состав 5). А дополнительное исключение ЭТС-40 из образца состава K еще более снижает его $\sigma_{\text{сж}}$ (до 27,6 МПа). Сравнение показателей $\sigma_{\text{сж}}$ (33,9 и 42,4 МПа) образцов составов 1 и 2 (в составе 1 отсутствует уротропин) показало необходимость введения уротропина для создания условий, способствующих формированию резитной структуры ФФС при термообработке до 200 °C; при этом значения $P_{\text{отк}}$ образцов близки — 18,8 (состав 1) и 18,9 % (состав 3). Исходя из этого, присутствие ЭТС-40 совместно с NiSO_4 наиболее существенно влияет на формирование в материале резитной структуры ФФС и каркасной структуры SiO_2 , что способствует повышению прочности материала.

Как следует в целом из результатов физико-механических испытаний образцов, в состав которых вводили одновременно NiSO_4 и лимонную кислоту, их $\sigma_{\text{сж}}$ значительно ниже (см. рис. 3), чем у образцов, содержащих только NiSO_4 (см. рис. 2). Наиболее низкое значение $\sigma_{\text{сж}}$ наблюдается у образцов состава 3 (23,2 МПа); $P_{\text{отк}}$ при этом достигает 20,0 %. Введение до 0,15 мас. % щавелевой кислоты (состав 4) или до 1 мас. % ЭТС-40 (состав 7) позволяет повысить $\sigma_{\text{сж}}$ до 38,4 и 38,9 МПа соответственно. Одновременное увеличение содержания NiSO_4 до 0,15 мас. % и лимонной кислоты до 0,2 мас. % незначительно повышает $\sigma_{\text{сж}}$ до 33,4 МПа (состав 8). Полученные данные свидетельствуют об ухудшении прочностных характеристик образцов при одновременном введении лимонной кислоты и NiSO_4 в процессе модифицирования ФФС, что, возможно, связано с вероятным влиянием

лимонной кислоты как диспергатора и ее расклинивающего действия при формировании каркаса резитной структуры ФФС.

На рис. 4 показаны результаты физико-механических испытаний образцов, в состав которых одновременно вводили NiSO_4 и щавелевую кислоту. У этих образцов наблюдается более низкое значение $\sigma_{\text{сж}}$ по сравнению с $\sigma_{\text{сж}}$ образцов, содержащих лимонную кислоту и без нее, т. е. в присутствии только NiSO_4 (см. рис. 3). Наибольшим $\sigma_{\text{сж}}$ характеризуются образцы составов K без NiSO_4 (27,6 МПа) и 12 с 0,15 мас. % NiSO_4 и 0,3 мас. % щавелевой кислоты (27,6 и 27,8 МПа соот-

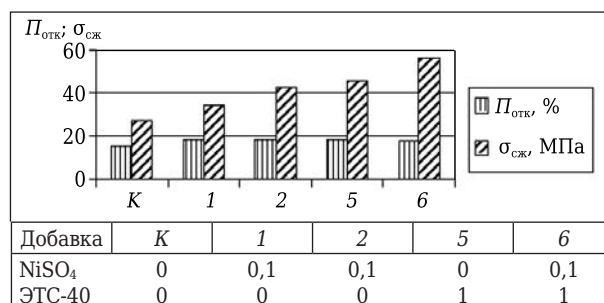


Рис. 2. Результаты физико-механических испытаний образцов составов 1, 2, 3 и 6 с модифицирующими добавками ФФС (NiSO_4 и ЭТС-40); K — контрольный образец без модификатора



Рис. 3. Результаты физико-механических испытаний образцов составов 3, 4, 7 и 8 с модифицирующими добавками ФФС (NiSO_4 , ЭТС-40, лимонная кислота и оксалат аммония)



Рис. 4. Результаты физико-механических испытаний образцов составов 11, 12, 14 и 15 с модифицирующими добавками ФФС (NiSO_4 , ЭТС-40 и щавелевая кислота)



Рис. 5. Результаты физико-механических испытаний образцов составов 7, 12, 16 и 21 с модифицирующими добавками ФФС (соосажденная соль цитрата аммония и оксалата никеля и ЭТС-40); СК — контрольный образец без модификатора

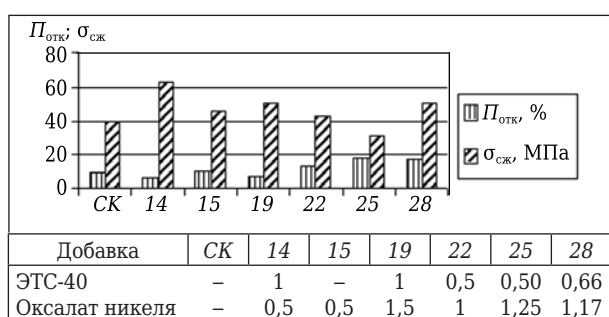


Рис. 6. Результаты физико-механических испытаний образцов составов СК, 14, 15, 19, 22, 25, 28 с модифицирующими добавками ФФС (оксалат никеля и ЭТС-40)

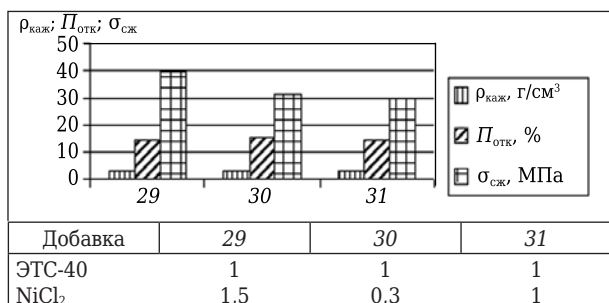


Рис. 7. Результаты физико-механических испытаний образцов составов 29–30 с модифицирующими добавками ФФС (ЭТС-40 и NiCl₂)

ответственно). Увеличение содержания вводимого NiSO₄ до 0,1 мас. % приводит к незначительному повышению σ_{CJ} до 22,8 МПа (состав 14), а уменьшение содержания щавелевой кислоты до 0,15 мас. % уменьшает σ_{CJ} до 15,7 МПа. Одновременное введение 1 мас. % ЭТС-40 и 0,3 мас. % оксалата аммония (состав 15) мало влияет на увеличение σ_{CJ} (17,5 МПа), что свидетельствует о большей эффективности влияния щавелевой кислоты как диспергатора в сравнении с модифицирующим действием ЭТС-40, способствующего уплотнению резитной структуры ФФС.

Сравнение физико-механических характеристик образцов с использованием предварительно синтезированных солей никеля — окса-

лата никеля с/без цитрата аммония (рис. 5, 6) при модифицировании ФФС прекурсорами этих солей (щавелевой, лимонной кислоты, NiSO₄ и оксалата аммония) выявило (см. рис. 2–4) улучшение сочетания показателей σ_{CJ} и P_{OTK} при использовании предварительного синтеза органо-неорганических комплексов. Результаты физико-механических испытаний образцов составов СК, 7, 12, 16 и 21 показаны на рис. 5. Как видно из рис. 5, одновременное введение цитрата аммония и оксалата никеля в количестве 0,2 мас. % (состав 16) практически не влияет на значение σ_{CJ} без их использования (состав СК, 39,57 и 39,5 МПа соответственно). Увеличение содержания цитрата аммония и оксалата никеля до 0,5 мас. % (состав 7) или введение в ФФС 1 мас. % ЭТС-40 (состав 21) позволяет достичь одинакового значения σ_{CJ} (45,2 МПа) при близких значениях P_{OTK} : 8,56 % для состава 7 и 8,32 % для состава 21. Наилучшее сочетание физико-механических свойств образцов достигается при использовании в качестве модификатора ФФС компонентов цитратов аммония и оксалата никеля (состав 12): σ_{CJ} = 58,77 МПа и P_{OTK} = 5,89 % (см. рис. 5).

Результаты физико-механических испытаний образцов составов СК, 14, 15, 19, 22, 25 и 28 показаны на рис. 6. Наилучшим сочетанием показателей σ_{CJ} и P_{OTK} характеризуются образцы состава 14: 62,2 МПа и 5,5 % соответственно (см. рис. 6). Увеличение содержания оксалата никеля от 0,5 до 1,5 мас. % при сохранении содержания 1 мас. % ЭТС-40 (состав 19) понижает σ_{CJ} образцов до 51 МПа и увеличивает их P_{OTK} до 7,5 %. Исключение из состава модификатора ФФС ЭТС-40 и снижение содержания оксалата никеля до 0,5 мас. % (состав 15) способствуют еще большему понижению σ_{CJ} образцов до 45 МПа и возрастанию их P_{OTK} до 10 %. Увеличение содержания оксалата никеля от 1 до 1,25 мас. % при одинаковом содержании ЭТС-40 (0,5 мас. %) в составах 22 и 25 показывает значительное снижение σ_{CJ} от 42,5 до 31 МПа соответственно (см. рис. 6). А незначительное увеличение содержания ЭТС-40 до 0,66 мас. % и уменьшение содержания оксалата никеля до 1,17 мас. % способствует увеличению σ_{CJ} образцов до 50,8 МПа (состав 28).

Проведенные исследования показывают целесообразность введения органических солей никеля с одновременным введением ЭТС-40 от 0,66 до 1 мас. % как модификатора ФФС. Введение ЭТС-40 в количестве 0,5 мас. % является малоэффективным. Оксалаты никеля, вводимые в количестве 0,5 мас. %, способствуют более эффективному формированию и упрочнению ПУ-материалов по сравнению с одновременным введением оксалата никеля и цитрата аммония в количестве 0,5 мас. %.

Исследовали одновременное введение ЭТС-40 и NiCl₂ в качестве модификатора ФФС. Результаты физико-механических испытаний образцов (ρ_{KAJ} —

кажущаяся плотность, рис. 7), показали, что для достижения наилучшего сочетания наибольшего значения $\sigma_{сж}$ и наименьшего значения $P_{отк}$ необходимо вводить 1,5 мас. % хлорида никеля при одинаковом количестве ЭТС — 1 мас. % (состав 29).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждено положительное влияние антиоксиданта Al для защиты углерода в ПУ-материалах. Модифицирование жидкой ФФС элементоорганическим веществом с одновременным введением в шихтовую смесь антиоксиданта Al наиболее эффективно для защиты углерода в случае необходимости большей степени его коксования. Однако в случае необходимости образования β -SiC в составе ПУ-материалов наиболее эффективно использование в качестве модификатора гидролизованного ЭТС 40/80. Введение дополнительного NiCl к гидролизованному ЭТС 40/80 способствует в большей степени фазообразованию β -SiC, но одновременно снижает содержание свободного углерода вследствие его потерь, идущих на образование β -SiC.

В результате проведенных исследований физико-механических характеристик ПУ-материалов установлена целесообразность

проведения предварительного синтеза органо-неорганических комплексов, а именно оксалатов никеля с/без цитрата аммония при модифицировании жидкой ФФС для достижения оптимального сочетания прочности и пористости.

Установлено, что наиболее эффективно одновременное модифицирование жидкой ФФС путем введения модификаторов также и в графит. Фазообразование β -SiC в связке прогнозирует улучшение прочностных характеристик разрабатываемых ПУ-материалов. При этом оптимальное количество вводимого ЭТС-40 должно варьироваться в пределах от 0,66 до 1 мас. %, что подтверждено результатами физико-механических испытаний.

Одновременное введение ФФС, ЭТС-40 и органо-неорганических комплексов в шихтовую смесь способствует увеличению их прочности после термообработки до 200 °С за счет создания каркасной резитной структуры ФФС во всем объеме материала, а также лучшему распределению частиц NiO, которые образуются при разложении органо-неорганических комплексов в результате повышения температуры. Это приводит к самоармированию структуры материала наночастицами Ni (NiO) и β -SiC и способствует формированию более плотной структуры в процессе эксплуатации.

Библиографический список

1. Аксельрод, Л. М. Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 106–119.
2. Kashcheev, I. D. Development of refractory production in the world and in Russia, new technologies / L. M. Akseľrod // Refract. Ind. Ceram. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 95–108.
3. Кашчев, И. Д. Исследование структуры и свойств графитов для производства огнеупоров. Часть 2. Свойства периклазо- и корундоуглеродистых огнеупоров при введении в их состав графитов различных производителей / И. Д. Кашчев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 17–21.
4. Kashcheev, I. D. Study of the structure and properties of graphites for refractory production. Part 2. Properties of periclase and corundum-graphite refractories with introduction into their composition of graphite from different producers / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, S. A. Pomortsev // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 22–26.
5. Кашчев, И. Д. Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров / И. Д. Кашчев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 18–20.
6. Kashcheev, I. D. Periclase-carbon refractory reinforcement with carbon fibers / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, S. A. Pomortsev // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 641–643.
7. Вислогужева, Э. А. Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на стойкость футеровки конвертеров / Э. А. Вислогужева, И. Д. Кашчев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 129–133.
8. Visloguzova, E. A. Analysis of the effect of periclase-carbon refractory quality on converter lining life / E. A. Visloguzova, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // Refract. Ind. Ceram. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 83–87.

5. Кашчев, И. Д. Влияние алюмомagneзиевого антиоксиданта на свойства периклазоуглеродистых изделий / И. Д. Кашчев, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 17–20.

6. Kashcheev, I. D. Effect of aluminum-magnesium antioxidant on periclase-carbon object properties / I. D. Kashcheev, S. A. Pomortsev // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 4. — P. 238–241.

7. Семченко, Г. Д. Синтез и превращения при нагревании органического прекурсора никельсодержащего антиоксиданта для периклазоуглеродистых огнеупоров / Г. Д. Семченко, Д. А. Бражник, В. В. Повшук [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 29–34.

8. Semchenko, G. D. Synthesis and conversion on peating of nickel-containing antioxidant organic precursor for periclase-carbon refractories / G. D. Semchenko, D. A. Brazhnik, V. V. Povshuk [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 33–37.

9. Патент 79197 Украина, НПК 7 С 04 В 35/035, С 04 В 35/622, С 04 В 35/04, С 03 В 35/63. Способ изготовления магнелиально-углеродистых огнеупоров / Семченко Г. Д., Слепченко О. Н., Соловей Т. В. — № а 2005 09045 ; заявл. 26.09.05 ; опубл. 25.05.07, Бюл. № 7.

10. Семченко, Г. Д. Нанопропрочненные периклазоуглеродистые огнеупоры / Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, В. В. Повшук. — Харьков : Радуга, 2012. — 128 с.

11. Семченко, Г. Д. Золь-гель композиции полифункционального назначения / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, А. Н. Бутенко [и др.]. — Харьков : Радуга, 2011. — 240 с. ■

Получено 01.08.18

© Д. А. Бражник, [Г. Д. Семченко], Г. Н. Шабанова, Е. Е. Старолат, И. Н. Рожко, Л. В. Руденко, 2019 г.