

Д. Т. Н. Г. Д. Семченко¹ (✉), В. В. Повшук¹, Е. Е. Старолат¹,
К. Т. Н. О. Н. Борисенко²

¹ *Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина*

² *Харьковский национальный экономический университет,
г. Харьков, Украина*

УДК 666.762.32.022.69.017:620.169.1

СВОЙСТВА ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ С РАЗНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ГРАФИТА В ШИХТЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОДИФИКАТОРОВ ЖИДКОЙ ФФС И ГРАФИТА

Представлены результаты исследования влияния введения в шихту периклазоуглеродистых (ПУ) огнеупоров на основе плавленного периклаза с разным количеством графита модифицированных ФФС и графита. Для модифицирования ФФС использовали ЭТС-40, для модифицирования графита – золь на основе гидролизата из ЭТС-40 и 20 %-ного раствора NiCl₂. Предложены технологическая схема изготовления ПУ-огнеупоров с комплексным модифицированием компонентов, а также состав шихты с 15–20 % графита, показавшей достаточно высокую шлакоустойчивость.

Ключевые слова: ПУ-огнеупоры, технологическая схема, модифицирование, фенолоформальдегидная смола (ФФС), графит, шлакоустойчивость.

Периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры за последние годы получили широкое распространение. Ведущая роль в разработке, изготовлении и применении ПУ-материалов принадлежит японским фирмам «Kyushu Refractories Co. Ltd», «Shinagava Refractories Co. Ltd» и «Kurosaki Refractories Co. Ltd». Кроме того, разрабатывают составы, технологии, изучают свойства, анализируют практическое применение австрийские фирмы «Radex» и «Veitscher Magnesitwerke AG», объединенные в настоящее время в фирму «Veitsch-Radex», а также фирмы «Didier-Werke AG» (Германия), «Steetley Refractories» и «GR-Stein Refractories» (Англия), «Nuova Sirma» (Италия), «Dewis Refractories» и «General Refractories» (США), «Mayerton Refractories» (Китай), Группа «Магнезит» (Россия). Информации о создании и использовании комплексных антиоксидантов не обнаружено.

Металлурги Украины используют в основном импортные огнеупоры, так как отечественное производство ПУ-огнеупоров маломощное из-за отсутствия местного магнезиального сырья. Но в Украине небезуспешно занимаются разработкой и производством как фенолоформальдегидных смол (ФФС), так и ПУ-огнеупоров с их использованием.

В черной металлургии футеровки состава MgO–C на углеродистой связке отличаются высокой эффективностью, имеют высокие показатели механических, термических и химических свойств. Это позволяет использовать ПУ-огнеупоры для футеровки конвертеров, элект-

рических дуговых печей и сталеразливочных ковшей [1–3], в процессах ковшевой металлургии из-за совместимости со шлаками низкой и высокой основности для футеровки шлакового пояса металлургических агрегатов [4, 5]. В зоне шлакового пояса происходит интенсивное изнашивание футеровки вследствие химического взаимодействия шлаков с огнеупором, поэтому в этой зоне используют ПУ-огнеупоры на основе плавленного или спеченного периклаза, а не магнезита, причем с малым количеством в шихте графита.

В кислородных конвертерах, в которых выплавляется более 72 % мирового производства стали, рабочий слой футеровки выполняют из ПУ-огнеупоров. При этом для разных зон футеровки используют разное количество графита, повышающего шлакоустойчивость огнеупора при одновременном ухудшении его свойств из-за окисления углерода кислородом. Футеровка разных зон конвертера может быть представлена следующим образом:

- зона загрузки, которая подвергается значительным механическим нагрузкам при высокой температуре, футеруется изделиями из плавленного периклаза чистотой не менее 98 % MgO с содержанием 5–12 % графита;
- в зоне верхнего конуса применяют материалы на основе плавленного периклаза из сырья, содержащего 96–97 % MgO и 10–12 % графита;
- зона цапф, которая наименее защищена шлаковым гарнисажем и интенсивно подвергается окислению и эрозии, футеруется ПУ-огнеупорами, содержащими 14–18 % графита;
- футеровка сливной части и зоны ванны металла выполняется из близких по составу мате-



Г. Д. Семченко
E-mail: sgd.ceram@mail.ru

риалов на основе плавленного периклаза с 96–97 % MgO и содержанием графита до 14 %;

- рабочий слой футеровки дна выполняется обычно из огнеупоров на основе спеченного периклаза с 10–12 % графита;

- зона загрузки шлака выполняется из ПУ-огнеупоров, содержащих до 22 % графита;

- шлаковая зона, которая подвергается значительному окислению, футеруется ПУ-огнеупорами с незначительным содержанием углерода (до 3 %);

- зона сталевыпускного отверстия футеруется ПУ-огнеупорами с 15–20 % графита.

Окисление графита ухудшает эксплуатационные свойства ПУ-изделий, снижает срок службы футеровки агрегата. Разработка и опробование новых антиоксидантов [6, 7] для защиты ПУ-огнеупоров от окисления, изучение влияния антиоксидантов на окисление ПУ-материала с разным количеством графита в шихте представляет большой практический интерес.

Разработана технология производства ПУ-огнеупоров с высокой стойкостью к окислению и воздействию шлака с применением антиоксиданта Al и ФФС, модифицированной элементоорганическими веществами кремния, что позволило улучшить физико-механические свойства огнеупора за счет образования самоармированной нанопропрочненной углеродистой связки при коксовании модифицированной смолы. При этом из образовавшегося органо-неорганического комплекса $(-CH_3)-(SiO_2)_n$ в углеродистой матрице связующего синтезируются наночастицы SiC [8]. Для улучшения формовочных свойств масс ПУ-огнеупоров на ФФС первоначально было предложено [9] жидкую ФФС модифицировать ТЭОС или ЭТС-32. Модифицирование позволяло улучшить формовочные свойства масс благодаря повышению текучести жидкой ФФС при модифицировании кремнийорганикой в связи с «прививкой» ее молекул к поверхности ФФС [10]. После термообработки скокованной углеродистой связки из ФФС, модифицированной элементоорганическим веществом, в том числе ТЭОС или ЭТС, в процессе службы огнеупора начиная с 1000 °C образуется β -SiC (рис. 1), который также является антиоксидантом.

При создании комплексного антиоксиданта Al- β -SiC-Ni (NiO) кроме ЭТС в состав ПУ-огнеупора дополнительно вводили модификатор графита в виде золь-гель композиции, полученной путем гидролиза ЭТС-40 [11] раствором неорганической соли NiCl₂. Использование разных неорганических солей при гидролизе идентично. Как видно из рис. 1, б, синтезированный SiC сохраняется в процессе термообработки безобжигового ПУ-огнеупора и будет выполнять роль антиоксиданта в процессе службы футеровки из этого материала.

Материал состава MgO-C, созданный на основе периклаза, углерода и ФФС, модифициро-

ванной ТЭОС, после термообработки при 180 °C обладает высокими прочностными характеристиками. Упрочнение происходит за счет самоармирования скокованной углеродистой связки MgO-C-композиции наночастицами β -SiC. Синтезирующиеся в процессе службы огнеупора наночастицы β -SiC из модифицированной ФФС обеспечивают также увеличение высокотемпературной прочности и шлакоустойчивости материала, уменьшают окисление благодаря присутствию в нем дополнительного антиоксиданта в виде наночастиц SiC. Шлак не смачивает образующуюся на контакте с ним пленку, армированную наночастицами. Самый большой эффект модифицирования ФФС — создание несмачивающейся пленки на поверхности футеровки из разработанного материала. Введение в состав шихты ПУ-огнеупоров различных антиоксидантов повышает их эффективность именно при использовании модифицированной ФФС. Однако важно найти способ введения дополнительных антиоксидантов, например прекурсоров никеля, в шихту для нанесения на поверхность графита, так как снижение окисления ПУ-огнеупоров в службе все еще остается важной проблемой.

Известно, что действие основного антиоксиданта усиливается при его совместном введении с другими антиоксидантами. Предложено [12, 13] создать комплексный антиоксидант из разных прекурсоров никельсодержащего компонента вместе с золь-гель

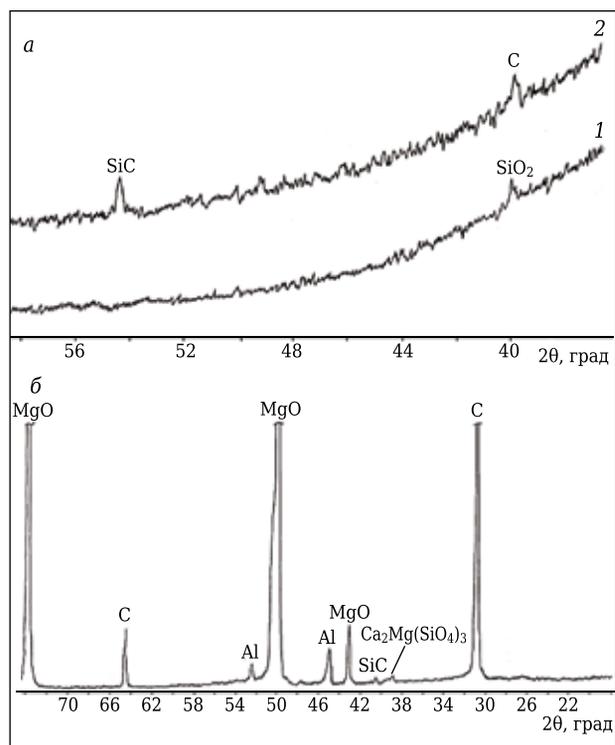


Рис. 1. Рентгенограммы ФФС, модифицированной ЭТС-40 (а), после термообработки при 180–200 (1) и 1000 °C (2), и шихты ПУ-огнеупоров после обжига на воздухе при 1000 °C (б)

композицией. В качестве прекурсоров опробованы неорганические и органические соли никеля.

В настоящей статье приведены результаты исследования влияния количества графита в шихте ПУ-огнеупоров на модифицирование графита золь-гель композицией с неорганическими солями никеля. Установлено, что соляная и серная соли никеля

идентично влияют не только на гидролиз этилсиликата, но и на свойства образцов, изготовленных с использованием графита, модифицированного золь-гель композициями с этими солями никеля. Для модифицирования графита предложено использовать смеси гидролизата ЭТС-40 + неорганическая соль никеля в количестве 0,25–1,75 %.

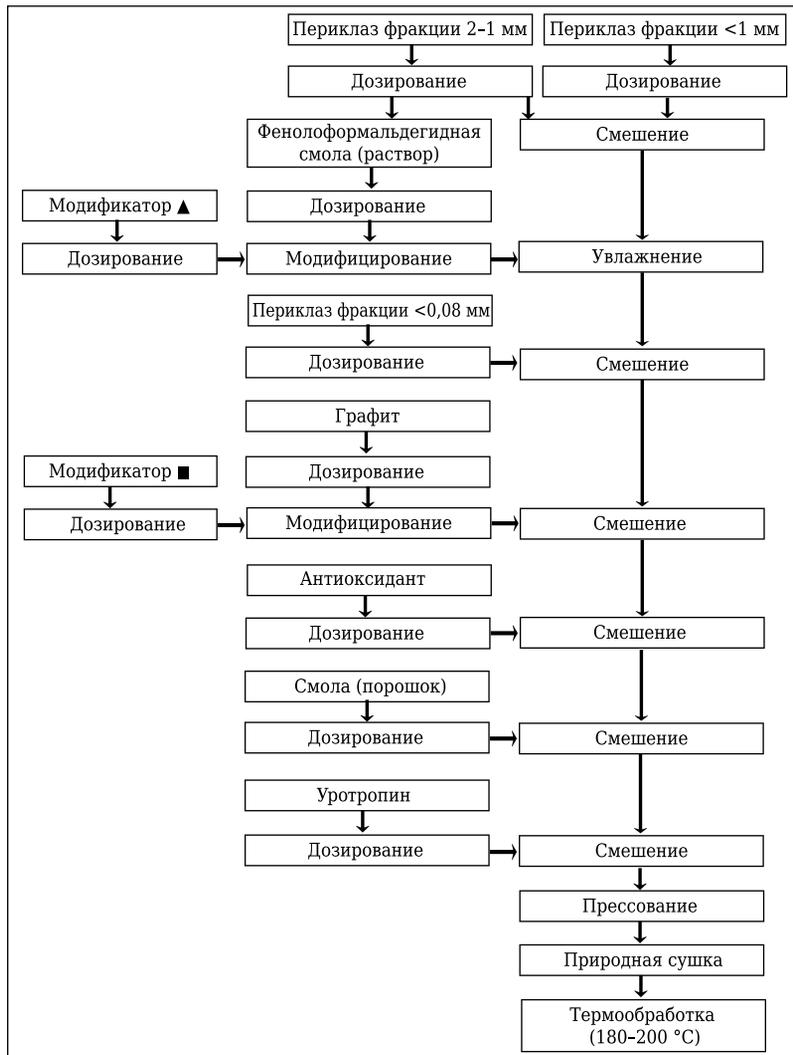


Рис. 2. Технологическая схема производства ПУ-огнеупоров с модифицирующими добавками ЭТС-40 (▲) и ЭТС-40/80 + неорганическая соль никеля (■)

Исследовали влияние количества графита в шихте ПУ-огнеупоров на их физико-механические свойства и шлакоустойчивость. Для изготовления образцов ПУ-огнеупоров использовали плавный периклаз и добавку чешуйчатого графита в количестве от 5 до 20 %. Технологическая схема изготовления ПУ-образцов показана на рис. 2. Свойства ПУ-образцов с графитом, модифицированным разным количеством золь-гель композиции с никельсодержащим неорганическим прекурсором, термообработанных при 180 °С, приведены в табл. 1, а после термообработки при 1400 °С — в табл. 2.

При увеличении содержания графита в ПУ-образцах предел прочности при сжатии как сколованных при 180 °С, так и термообработанных при 1400 °С образцов уменьшается. Содержание графита влияет на открытую пористость и кажущуюся плотность образцов в меньшей степени, чем на их прочность. Более высокие показатели физико-механических свойств наблюдаются в образцах, содержащих графит, модифицированный 1,75 % ЭТС-40/80 (рис. 3). Более высокую прочность имеют образцы с содержанием 0,25 и 1,75 % никельсодержащего модификатора графита при его наименьшем содержании 5 % независимо от температуры термообработки. По-

Таблица 1. Свойства ПУ-образцов, термообработанных при 180 °С, с разным содержанием модификатора графита ЭТС-40/80 (с 20 %-ным раствором NiCl₂)

Образец	Предел прочности при сжатии, МПа			Открытая пористость, %			Кажущаяся плотность, г/см ³		
	σ_1	σ_2	σ_{cp}	Π_1	Π_2	Π_{cp}	ρ_1	ρ_2	ρ_{cp}
<i>Образцы с содержанием ЭТС-40/80 0,25 %</i>									
1	34,0	29,0	31,5	14,8	15,1	14,95	2,72	2,69	2,71
2	25,0	21,0	23,0	13,8	13,3	13,55	2,68	2,65	2,67
3	22,0	22,0	22,0	15,1	13,5	14,3	2,61	2,67	2,64
4	21,0	21,0	21,0	12,5	12,7	12,6	2,62	2,63	2,625
<i>Образцы с содержанием ЭТС-40/80 1,75 %</i>									
5	40,0	39,0	39,5	14,0	13,7	13,85	2,71	2,72	2,72
6	27,0	26,0	26,5	13,3	13,8	13,55	2,66	2,66	2,66
7	20,0	17,0	18,5	13,7	14,2	13,95	2,65	2,64	2,645
8	20,0	20,0	20,0	12,3	12,6	12,45	2,63	2,62	2,625

Таблица 2. Свойства ПУ-образцов, термообработанных при 1400 °С, с разным содержанием модификатора графита ЭТС-40/80 (с 20 %-ным раствором NiCl₂)

Образец	Предел прочности при сжатии, МПа			Открытая пористость, %			Кажущаяся плотность, г/см ³		
	σ_1	σ_2	σ_{cp}	Π_1	Π_2	Π_{cp}	ρ_1	ρ_2	ρ_{cp}
<i>Образцы с содержанием ЭТС-40/80 0,25 %</i>									
1	10,0	11,0	10,5	22,3	22,9	22,6	2,64	2,61	2,63
2	8,0	8,0	8,0	24,0	22,7	23,35	2,57	2,59	2,58
3	9,0	8,0	8,5	23,0	23,0	23,0	2,53	2,55	2,54
4	10,0	9,0	9,5	22,0	22,0	22,0	2,56	2,56	2,56
<i>Образцы с содержанием ЭТС-40/80 1,75 %</i>									
5	14,0	15,0	14,5	22,2	22,9	22,55	2,64	2,62	2,63
6	9,0	9,0	9,0	23,6	24,2	23,9	2,57	2,55	2,56
7	9,0	8,0	8,5	21,0	22,2	21,6	2,57	2,56	2,565
8	11,0	10,0	10,5	22,3	22,2	22,25	2,54	2,55	2,545

сле термообработки при 1400 °С более высокие показатели прочности у образцов с 15–20 % графита.

Была исследована шлакоустойчивость ПУ-образцов с разным содержанием в шихте модифицированного графита. В образцах по центру были сделаны отверстия, в которые был засыпан основной шлак следующего состава, мас. %: SiO₂ 38,63, Al₂O₃ 7,54, CaO 46,84, MgO 4,46, MnO 0,31, FeO 0,37, S 1,85; CaO/SiO₂ = 1,21. Образцы были термообработаны при 1400 °С и после охлаждения разрезаны перпендикулярно поверхности контакта огнеупор – шлак (рис. 4). При содержании модифицирующей добавки золь + NiCl₂ 0,25 % наибольшая шлакоустойчивость у образца с 10 %

графита в шихте, при содержании 1,75 % модифицирующей добавки — у образца с 20 % графита.

Следовательно, при использовании неорганической соли для создания комплексного антиоксиданта Al-β-SiC-Ni (NiO) совместно с золом в шихту вводится очень малое количество никельсодержащего прекурсора антиоксиданта никеля. Установлено, что с увеличением количества графита в составе ПУ-огнеупоров для повышения их шлакоустойчивости желательнее использовать большее количество модифицирующей добавки золь + NiCl₂. У всех образцов наблюдается одинаковое незначительное проникновение шлака в огнеупор, приблизительно на 1–2 мм. Шлак во всех образцах остается на поверхности отверстия в виде спеченного конгломерата. Установлено, что с увеличением в шихте количества графита, модифицированного золом с неорганической солью никеля, уменьшения проникновения шлака в огнеупор не наблюдается, так как уплотнения углеродистой связки при использовании золя с неорганическими солями не происходит. При модифицировании графита чистым золом пористость ПУ-материала после термообработки при 180 °С достигает 9,9 % [13], что ниже, чем при использовании золя с неорганической солью, что надо учитывать при выборе рационального метода защиты от окисления.

Для футеровки, например, выпускного отверстия конвертера можно рекомендовать шихту с со-

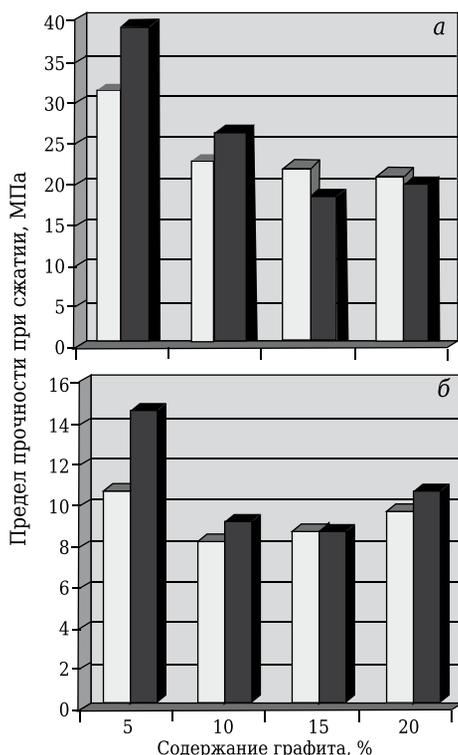


Рис. 3. Предел прочности при сжатии ПУ-образцов с разным содержанием в шихте графита и его никельсодержащего модификатора после термообработки при 180 (а) и 1400 °С (б): □ — количество модификатора 0,25 %; ■ — то же 1,75 %

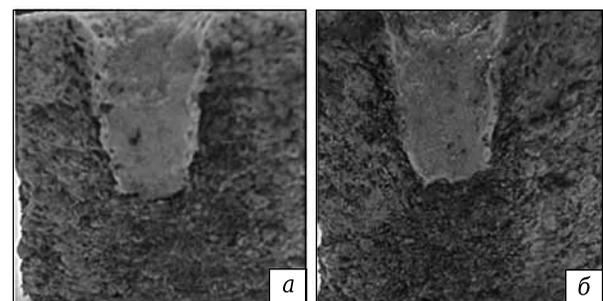


Рис. 4. Шлакоустойчивость ПУ-образцов с модификатором графита ЭТС-40/80 (с 20 %-ным раствором NiCl₂) в количестве 0,25 (а) и 1,75 % (б) при содержании графита в шихте 10 (а) и 20 мас. % (б)

держанием графита 15–20 %, модифицированного 1,75 % ЭТС-40/80 (с 20 %-ным раствором NiCl_2), при введении жидкой ФФС, модифицированной 1,0–1,5 % ЭТС-40, при использовании вместе с 1–2 % антиоксиданта Al. Состав шихты, мас. %, приведен ниже:

Плавленый периклаз (2–1, <1 и <0,08 мм).....	100
Добавки (сверх 100 %):	
Al (пудра).....	1–2
уротропин.....	0,3
ФФС:	
жидкая.....	4,0
порошкообразная.....	2,0
модификатор:	
ФФС (ЭТС-40).....	1,0–1,5
графита (ЭТС-40/80 с раствором NiCl_2).....	1,75
графит.....	15,0–20,0

Свойства и шлакоустойчивость огнеупора из такой шихты соответствуют требованиям.

Таким образом, при использовании неорганической соли для создания комплексного антиок-

сиданта Al– β -SiC–Ni (NiO) вводили незначительное количество добавки никельсодержащего прекурсора антиоксиданта никеля совместно с золом. Установлено, что с увеличением количества графита для повышения шлакоустойчивости ПУ-огнеупоров желательнее использовать большее количество модифицирующей добавки золь + NiCl_2 . При использовании разного количества графита в шихте ПУ-огнеупоров при модифицировании ФФС 1,0–1,5 % ЭТС-40 и графита добавкой золь + NiCl_2 получены материалы пористостью не менее 12,5 %, которая увеличивается при нагревании до 1400 °С из-за окисления графита до 21,6–22,3 % независимо от его количества в шихте и содержания никельсодержащего прекурсора антиоксиданта в виде неорганической соли в золе. Несмотря на это, шлакоустойчивость образцов с 10 и 15–20 % графита в шихте достаточно высокая, проникновение шлака в материал не превышало 1–2 мкм при испытании в течение 2 ч.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров : справ. изд. / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.
2. **Мальков, М. А.** Огнеупоры для черной металлургии / М. А. Мальков // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 10. — С. 39–41.
3. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справ. изд. / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интернет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
4. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интернет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
5. **Аксельрод, Л. М.** Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 106–119.
6. **Варламова, Г. В.** Использование антиоксидантов в составе магнезиальных углеродсодержащих огнеупорных материалов / Г. В. Варламова, Г. А. Лысова, С. И. Боровик // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Математика, физика, химия. — 2005. — № 2 (42). — С. 137–145.
7. **Очагова, И. Г.** Влияние антиоксидантов на свойства периклазоуглеродистых огнеупорных изделий / И. Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. — 1997. — № 2. — С. 146–152.
8. **Семченко, Г. Д.** Синтез β -SiC из органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$ в процессе службы периклазоуглеродистых огнеупоров на модифицированной кремнийорганикой фенолформальдегидной смоле / Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, В. В. Повшук // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье : тез. докл. XXIII междунар. науч.-практ. конф., 20–22 мая 2015 г., Харьков. — Харьков : Планета-Принт, 2013. — С. 212.

9. **Семченко, Г. Д.** Создание нанореакторов для синтеза наноразмерных бескислородных соединений / Г. Д. Семченко, И. Н. Опрышко, О. Н. Борисенко [и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». — 2008. — № 38. — С. 162–166.
10. **Слепченко, О. Н.** Исследование взаимодействия модифицирующей добавки кремнийорганики с компонентами смоляного связующего / О. Н. Слепченко, Г. Д. Семченко, Т. В. Соловей, А. А. Майборода // Вісник НТУ «ХПІ». — 2005. — № 27. — С. 51–56.
11. **Борисенко, О. Н.** Влияние солей никеля на процессы гидролиза этилсиликатных связующих для защиты графита от окисления в углеродсодержащих огнеупорах / О. Н. Борисенко // Сб. науч. работ ПАТ «УкрНИИО им. А. С. Бережного». — 2011. — № 111. — С. 47–51.
12. **Бражник, Д. А.** Моделирование фазовых реакций в системе Mg–Ni–C–O при разработке периклазоуглеродистых материалов / Д. А. Бражник, Г. Д. Семченко, В. В. Повшук // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье : тез. докл. XXIII междунар. науч.-практ. конф., 20–22 мая 2015 г., Харьков. — Харьков : Планета-Принт, 2015. — С. 202.
13. **Семченко, Г. Д.** Периклазоуглеродистые материалы повышенной стойкости к окислению и действию шлака / Г. Д. Семченко, В. В. Повшук // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум», 29 июня – 5 июля 2015 г., г. Улан-Удэ. В 2 ч. Ч. 1. — Улан-Удэ : БНЦ СО РАН, 2015. — С. 237, 238. ■

Получено 01.04.16

© Г. Д. Семченко, В. В. Повшук,
Е. Е. Старолат, О. Н. Борисенко, 2016 г.