

Д. Т. Н. Г. Д. Семченко¹, К. Т. Н. И. Ю. Шутеева³, В. В. Повшук¹,
И. Н. Рожко¹, К. Т. Н. О. Н. Борисенко², К. Т. Н. Л. А. Анголенко¹ (✉),
Е. Е. Старолат¹, К. Т. Н. Ю. М. Шмыгарев¹, О. А. Васюк¹

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

² Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина

³ Аквастика, г. Харьков, Украина

УДК 665.94:666.368

СТОЙКИЕ К ОКИСЛЕНИЮ НАНОУПРОЧНЕННЫЕ ПУ-ОГНЕУПОРЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ. Часть 3. Эволюция создания органо-неорганических комплексов для низкотемпературного синтеза наночастиц дополнительных антиоксидантов и их эффективность*

Показано, что из органо-неорганического комплекса $(-CH_3)-(SiO_2)_n$, который создается при нагревании алкоксида кремния и термодеструкции гелей из него, при низких температурах синтезируются наночастицы SiC, который может быть использован в качестве антиоксиданта ПУ-огнеупоров. Предложено в составе ПУ-огнеупоров использовать ФФС, модифицированные алкоксидом кремния и золями на его основе, что дает возможность создавать органо-неорганический комплекс $(-CH_3)-(SiO_2)_n-C$ с большим содержанием углерода. Это увеличивает выход синтезирующегося в углеродистой связке SiC. Введение прекурсоров никеля (дополнительного антиоксиданта) приводит к созданию еще более сложного органо-неорганического комплекса. Использование комплекса $(-CH_3)-(SiO_2)_n-Ni(NiO)-C$ вместе с Al улучшает эксплуатационные характеристики ПУ-огнеупоров. Установлено повышение их стойкости к окислению при создании комплексного антиоксиданта $Al + SiC + Ni(NiO)$.

Ключевые слова: периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры, антиоксидант, фенолформальдегидная смола (ФФС), органо-неорганические комплексы $(-CH_3)-(SiO_2)_n$, $(SiO_2)_n-C$, $(-CH_3)-(SiO_2)_n-C$, $(-CH_3)-(SiO_2)_n-Ni(NiO)-C$.

В настоящее время в технологии специальных керамических материалов с улучшенными физико-механическими свойствами все большее значение приобретает золь-гель процесс — предвестник синтеза наночастиц, которые в зависимости от того, где образуются, самоармируют керамические матрицы или углеродистые связки, дисперсионно их упрочняют или заполняют пустоты и дефекты структуры материала, уплотняя его, повышают износостойкость разрабатываемых материалов.

Интерес к золь-гель технологии огнеупоров и специальных керамических материалов основан на том, что ее использование позволя-

ет обеспечить низкотемпературный синтез не только оксидов и соединений из них, но и бескислородных соединений, в том числе наночастиц β -SiC или α -Si₃N₄, самоармирование керамических матриц, дисперсионное упрочнение и уплотнение материала за счет создания специальных наноструктур или заполнения дефектов структуры нанонovoобразованиями. Способы интенсификации синтеза бескислородных соединений и повышение их выхода путем регулирования процесса науглероживания кластерной гелевой системы всегда представляет не только научный, но и практический интерес, особенно при изготовлении углеродсодержащих огнеупоров, в том числе периклазоуглеродистых (ПУ), для которых бескислородные соединения (карбиды металлов) могут использоваться наравне с металлическим алюминием в качестве антиоксидантов. Поэтому главная цель применения органо-неорганических комплексов в составе шихт ПУ-огнеупоров — повышение стойкости к окислению этих огнеупоров за счет усиления действия используемого обычно антиокси-

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 9 за 2016 г., часть 2 — в № 11 за 2016 г.



Л. А. Анголенко
E-mail: sgd.ceram16@ukr.net

данта Al путем введения в состав шихты незначительного количества наночастиц других антиоксидантов (например, SiC, который должен синтезироваться при низких температурах в результате использования элементов золь-гель процесса в технологии).

Теоретические аспекты низкотемпературного синтеза SiC рассматривались многими исследователями. В результате построения фазовых диаграмм состояния системы Si–O₂–C и триангуляции концентрационного треугольника Si–O₂–C при разных составах газовой среды были установлены [1–3] температурные интервалы сосуществования SiO₂ и C, SiO и C и показано, что низкотемпературный синтез SiC (~1430 °C) термодинамически возможен из SiO₂ и C, а при наличии SiO низкотемпературный синтез может быть осуществлен при значительно более низких температурах (<500 °C). Для неформованных и безобжиговых углеродсодержащих огнеупоров важно, чтобы синтез антиоксиданта SiC начинался при эксплуатации при незначительно высоких температурах для улучшения физико-механических свойств этих материалов и увеличения их стойкости в службе за счет самоармирования керамических матриц или углеродистых связок ультрадисперсными частицами синтезирующихся соединений или их наночастицами [4–9]. Размер синтезирующихся тугоплавких соединений зависит от размера прекурсора катиона, для размера частиц SiC важен размер углерода, который будет принимать участие в реакции. Использование для синтеза органических и неорганических прекурсоров углерода можно регулировать размер частиц синтезирующегося SiC.

В качестве связующего ПУ-огнеупоров ранее использовали каменноугольный пек, применение которого прекратилось из-за экологической опасности. При введении в шихты с пеком этилсиликатных золей наблюдался [10, 11] низкотем-

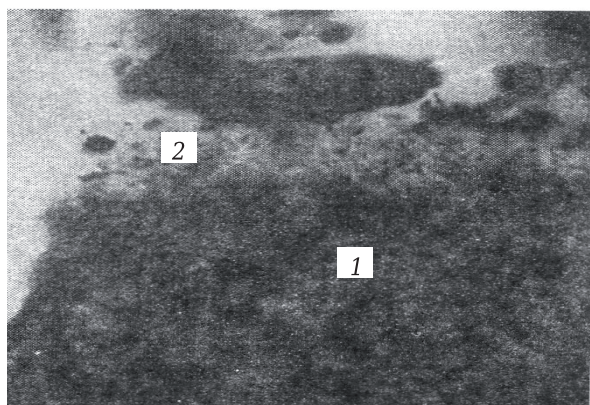


Рис. 1. Контакт золь-гель композиции с чешуйкой графита — диффузионные «мостики» в комплексе (SiO₂–C) в разрезе, нормальном по отношению к плоскости {0001} в иммерсии 1,489: 1 — графит; 2 — вторичный β-SiC. ×420. Свет проходящий

пературный синтез карбида кремния, но температура синтеза составляла 1430 °C, а размер кристаллов SiC достигал нескольких микрон. Недостатком использования золь-гель связующего в ПУ-огнеупорах с введением пека являлся также синтез силикатов с низкой температурой плавления при введении большого количества SiO₂ в шихту ПУ-огнеупоров, что нежелательно. На контакте графита с ультрадисперсным кремнеземом золь-гель композиций может синтезироваться ультрадисперсный β-SiC, что видно из рис. 1. Установлено [12–14], что температура образования SiC резко снижается только при его синтезе с участием монооксида кремния, а не кремнезема. Размер же частиц SiC зависит от размера прекурсора углерода. Синтез наночастиц SiC чаще осуществляется при протекании реакций на молекулярном уровне при использовании органических компонентов.

При снижении парциального давления SiO область сосуществования SiO и C на диаграммах состояния системы Si–O₂–C значительно увеличивается и начало реакции синтеза SiC из этих компонентов смещается в область более низких температур (рис. 2). Как видно из рис. 2, чем больше площадь сосуществования SiO и C, тем ниже температура начала синтеза SiC (точка A). Определяющим является парциальное давление монооксида кремния P_{SiO} в системе (рис. 3), но соотношение $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ также влияет на температуру начала образования SiC. Установлено, что при $P_{\text{SiO}} = 10^{-6}$ ат температура синтеза SiC из SiO и углерода составляет 1127 °C и ниже, при $P_{\text{SiO}} = 10^{-12}$ ат температура синтеза снижается до 727 °C, а при $P_{\text{SiO}} = 10^{-19}$ ат она равна 487 °C. Таким образом, если в системе Si–O₂–C одним из газовых компонентов среды является SiO, то начало реакции синтеза SiC снижается на несколько сотен градусов (200–1000 °C).

Проведенные термодинамические расчеты показывают, что в системе Si–O₂–C при существовании минимального количества монооксида кремния (10^{-19} ат) и даже в начале процесса окисления углерода ($P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 9 : 1$) синтез SiC возможен при очень низких температурах (<727–457 °C). Следовательно, при достаточно низких температурах при наличии заданной газовой среды можно ожидать образования зародышей SiC через синтез их при пиролизе тетраэтоксисилана, термообработке гелей или в процессе механохимического синтеза из алкоксида кремния при модифицировании тугоплавких наполнителей с его использованием. При этом должна образовываться устойчивая углеродная система в гелевом кластере из золь-гель композиций для обеспечения создания органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO})_n$ и осуществления взаимодействия углерода и монооксида кремния из него в нанореакторах. Именно создание нанореакторов для синтеза наночастиц тугоплавких бескислородных соедине-

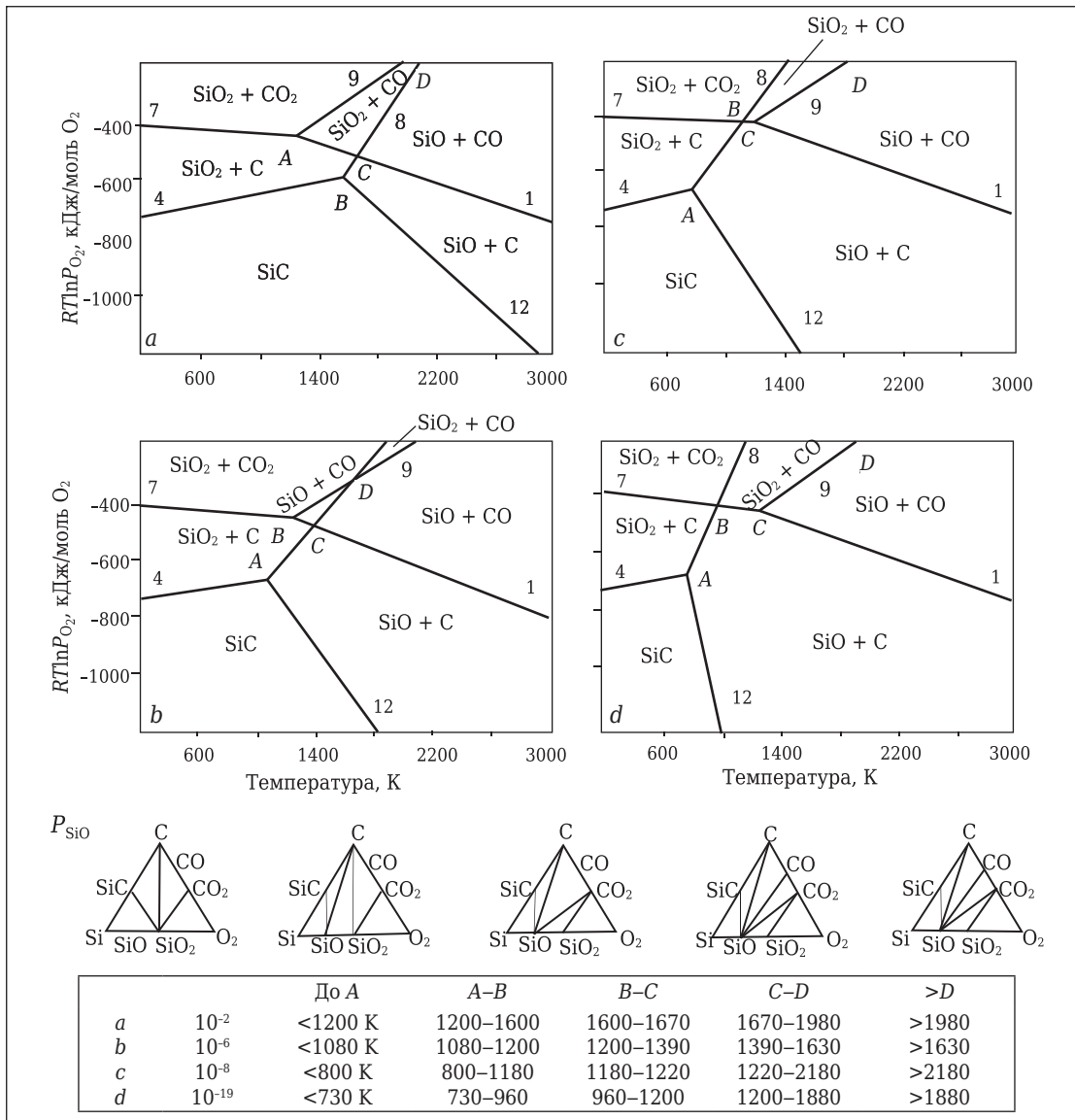
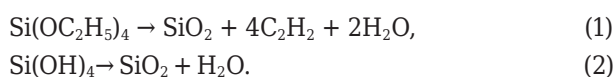


Рис. 2. Диаграммы состояния системы Si-O₂-C при $P_{CO}/P_{CO_2} = 9 : 1$ и P_{SiO_2} , равном 10^{-2} (a), 10^{-6} (b), 10^{-8} (c) и 10^{-19} ат (d), и триангуляция концентрационных треугольников Si-O₂-C

ний из компонентов органо-неорганических комплексов позволяет создавать нанопропроченные матрицы и углеродные связки для различных видов композиционных материалов и огнеупоров [15-21].

При коксовании модифицированной ФФС происходит пиролиз тетраэтоксисилана или этилсиликата с образованием ультрадисперсного кремнезема и углеродистой связки из кокса. Именно эти компоненты модифицированного связующего создают комплекс SiO₂-C и являются исходными веществами, из которых синтезируется SiC микронного размера, как и при взаимодействии пека с ультрадисперсным кремнеземом золь-гель композиции, который образуется при пиролизе тетраэтоксисилана или при термодеструкции геля:



Установлено, что для синтеза наночастиц SiC необходимы создание углеродной системы в кремнеземистом кластере

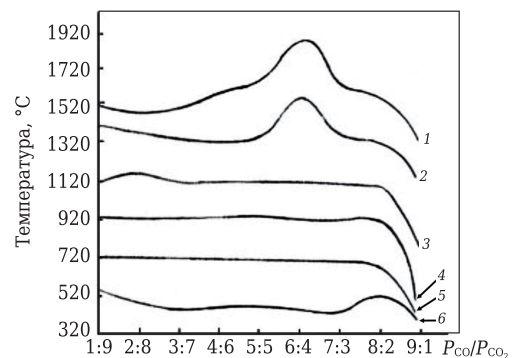
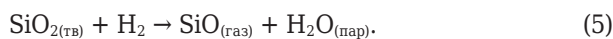
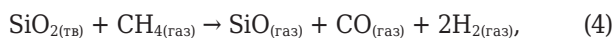


Рис. 3. Зависимость температуры начала образования SiC от P_{CO}/P_{CO_2} при P_{SiO_2} , равном 10^{-2} (1), 10^{-4} (2), 10^{-6} (3), 10^{-8} (4), 10^{-12} (5), 10^{-19} ат (6)

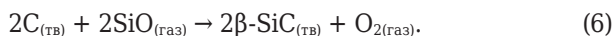
β -кристобалитовой структуры, который возникает в результате поликонденсации продуктов гидролиза алкоксида кремния и его производных, и образование органо-неорганических комплексов $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n$, компоненты которых будут являться прекурсорами углерода и монооксида кремния, необходимых для низкотемпературного синтеза тугоплавкого соединения. В качестве исходного вещества, образующего при термодеструкции радикал $(-\text{CH}_3)$ и SiO_2 , является элементоорганическое вещество — алкоксид кремния в виде как тетраэтоксисилана, так и его производных (этилсиликатов и золь на их основе). При термодеструкции всех перечисленных веществ образуется органо-неорганический комплекс $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n$ — источник атомарного углерода и монооксида кремния для низкотемпературного синтеза карбида кремния. Углерод образуется в результате рекомбинации радикала:



Восстановление ультрадисперсного SiO_2 до монооксида кремния проходит по реакциям



Синтез SiC осуществляется при этом по реакции



В результате стерических факторов при нагревании геля или при модифицировании порошков тугоплавких соединений алкоксидом кремния в пустотах гелевого кластера — нанореактора скапливаются компоненты, необходимые для синтеза SiC . Восстановительная среда в микрообъемах, точечное (локальное) повышение температуры и давления интенсифицируют низкотемпературный синтез SiC благодаря тому, что в микрообъемах уже присутствуют и подложка из углерода, и газообразный монооксид кремния. Количество синтезирующегося при этом SiC зависит от содержания кремнийорганического вещества. При использовании малого количества (от 1 до 3 %) элементоорганического вещества для модифицирования ФФС или порошков тугоплавких соединений при измельчении содержание синтезирующегося $\beta\text{-SiC}$ будет незначительным. Для увеличения содержания $\beta\text{-SiC}$ желательно пополнение количества углерода в реакционной смеси за счет создания органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n\text{-C}$, что осуществляется при коксовании модифицированной ФФС ТЭОС или зольем из него.

Совместное использование для модифицирования ФФС и углеродсодержащего компонента шихт ПУ-огнеупоров алкоксида кремния и золь приводит к образованию органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n\text{-C}$ подобно тому, как и при наполнении золь-гель композиций глицерином. Наполнение органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n$ углеродом из органических молекул способствует увеличению количества синтезированных наночастиц SiC , в среде азота — оксинитрида и нитрида кремния, а при появлении расплава — синтезу их нитевидных кристаллов, которые, армируя матрицы материалов, улучшают их физико-механические свойства [20, 21].

Увеличение выхода синтезирующихся бескислородных соединений при создании наполненных углеродом органических веществ комплексов $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n$ может быть подтверждено превращениями при нагревании геля, модифицированного глицерином [22, 23]. ДТА-кривая (рис. 4) геля ЭТС-32/60, модифицированного глицерином, при термообработке до 1500°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ имеет один небольшой эндотермический эффект при 130°C , соответствующий удалению остатков воды и спирта, и два больших экзотермических эффекта соответственно с максимумами при 360°C и в области $1250\text{--}1400^\circ\text{C}$. Последний экзотермический эффект ответственен за синтез соединений, так как выше 1150°C начинается прирост массы термообработанного геля. В области $1400\text{--}1450^\circ\text{C}$ масса увеличивается на 8 % несмотря на то, что при взаимодействии новооб-

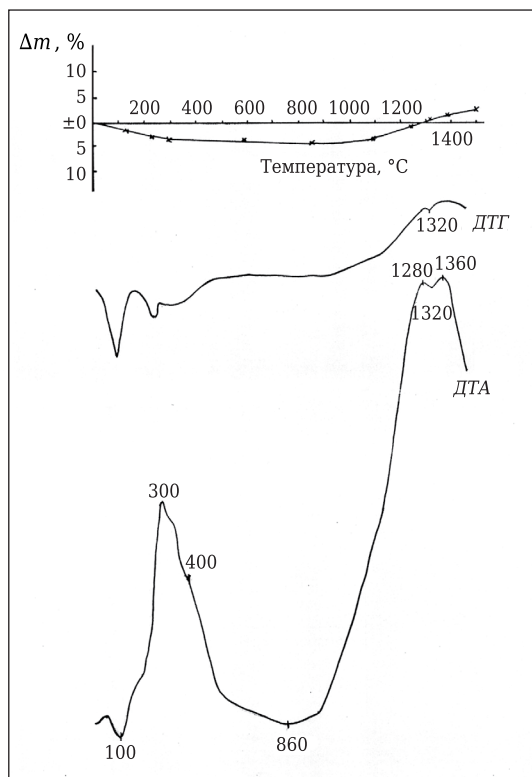


Рис. 4. ДТА- и ДТГ-кривые геля ЭТС 32/60, модифицированного глицерином, и изменение массы Δm при термообработке образовавшегося органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n\text{-C}$ со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$

разований с β -кristобалитом кремнеземистого кластера образуется расплав при 1320 °С. Образование расплава предохраняет углеродистые компоненты органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$ от окисления и тем самым способствует синтезу наночастиц и нановолокон карбида и нитрида кремния, особенно в случае использования связующего в шихтах бескислородных соединений, обжиг которых производится в азотной среде. ДТА производили в воздушной среде, следовательно, азотсодержащие соединения могли синтезироваться путем взаимодействия с азотом воздуха. Однако результаты рентгенофазового анализа (РФА) проб геля после термообработки не показали кроме β -кristобалита присутствие других новообразований ввиду их, вероятно, малого количества, с одной стороны, и малых размеров новообразований — с другой. Электронно-микроскопические исследования подтвердили образование и наночастиц, и нитевидных кристаллов [20].

Установлено, что модифицирование геля ЭТС 32/60 глицерином аморфизует кремнеземистый каркас. Образующиеся в структуре гелевого кластера связи $\text{O}-\text{Si}-\text{C}$ являются прообразом связи $\text{Si}-\text{C}$; создается возможность синтеза наноразмерных карбида кремния и нитрида кремния из наполненного углеродом глицерина комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$. Однако их синтез наблюдается при более высоких температурах, чем из комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$, образованного при термообработке чистого геля или при термодеструкции тетраэтоксисилана. Органо-неорганический комплекс $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$ в ПУ-огнеупорах на ФФС создается при модифицировании ФФС алкоксидом кремния или золями на его основе. Синтез SiC из этого комплекса происходит при температуре около 1000 °С [18, 19].

Для увеличения стойкости к окислению графита ПУ-огнеупоров вводят антиоксиданты, чаще всего металлический алюминий в виде пудры [24, 25], обычно в количестве 2–3 %. Для усиления его действия можно использовать и другие антиоксиданты в меньших количествах. Однако малые добавки трудно равномерно нанести на поверхность графита или распределить в шихте. Поэтому желательно прекурсор дополнительного антиоксиданта вводить при модифицировании компонентов шихты ПУ-огнеупора — например, на поверхность графита наносить в виде золь-гель композиций с введением в их состав неорганических или органических прекурсоров нужного антиоксиданта.

Предложено создавать органо-неорганические комплексы $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$ и $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{Ni}(\text{NiO})-\text{C}$ при модифицировании компонентов шихты ПУ-огнеупоров (например, графит). Для этого предложено [26, 27] использовать золь на основе гидролизатов этилсиликата, в которых для гидролиза применяют растворы

неорганических солей никеля, а также золь-гель композиции с введенным органическим прекурсором никеля или смесь органического прекурсора никеля с элементоорганическим веществом, которое используется для создания комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$ модификации ФФС.

Синтезирующиеся дополнительные антиоксиданты SiC и $\text{Ni}(\text{NiO})$ вместе с основным антиоксидантом Al обеспечивают надежную защиту от окисления графита в течение большего времени. Так, если при наличии органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$ в ПУ-огнеупоре с антиоксидантом Al (рис. 5) после испытаний на шлакоустойчивость размер пика углерода составлял 25–30 отн. ед., то при наличии в ПУ-огнеупоре органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{Ni}(\text{NiO})-\text{C}$ размер пика (рис. 6) практически равен 100 отн. ед., т. е. графит не окислился. Это происходит благодаря созданию вокруг чешуек графита плотного слоя из наночастиц Ni и SiC , которые, как видно по результатам РФА, окисляются, выполняя свою роль антиоксидантов. При этом при окислении SiC образуется кремнезем, который вступает в реакцию с периклазовым наполнителем и CaO шлака с образованием монтичеллита, пики которого появляются на дифрактограмме слоя ПУ-огнеупора на контакте со шлаком после испытаний на шлакоустойчивость (см. рис. 6, б). Для исследований использовали основной шлак

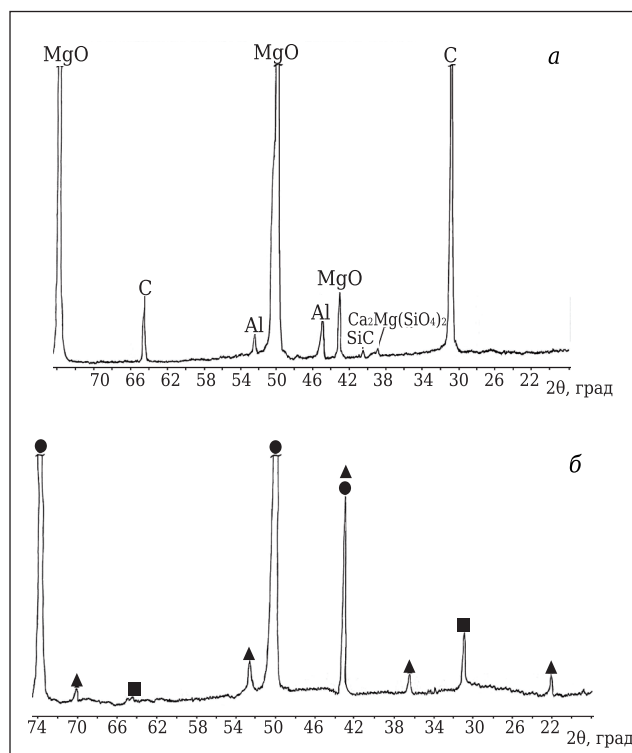


Рис. 5. Дифрактограмма ПУ-огнеупора с Al и примененным для модификации органо-неорганическим комплексом $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$, термообработанного при 1000 °С, до (а) и после испытаний (б) на шлакоустойчивость при 1400 °С: ● — MgO ; ■ — C ; ▲ — MgAl_2O_4

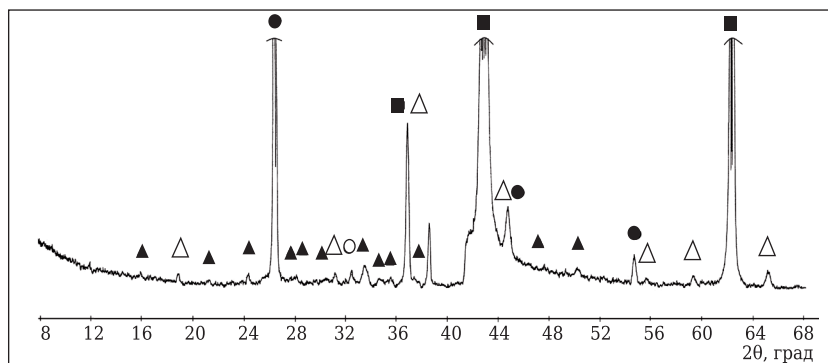


Рис. 6. Дифрактограмма ПУ-огнеупора с Al и примененным для модификации органо-неорганическим комплексом $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{Ni}(\text{NiO})-\text{C}$ после испытаний на шлакоустойчивость при 1400 °С: ■ — MgO; ● — C; Δ — MgAl_2O_4 ; ▲ — CaMgSiO_4 (монтичеллит); ○ — MgCO_3 (возможно)

следующего состава, мас. %: SiO_2 38,63, Al_2O_3 7,54, CaO 46,84, MgO 4,46, MnO 0,31, FeO 0,37, S 1,85, CaO/ SiO_2 1,21.

ПУ-огнеупоры с введенными органо-неорганическими комплексами и антиоксидантом Al после нагревания футеровки до 1000 °С будут содержать комплексный антиоксидант Al + SiC или Al + SiC + Ni(NiO). Синтез SiC подтверждают данные РФА (см. рис. 5, а). При нагревании до 1400 °С происходит не только взаимодействие с компонентами шлака, но и окисление антиоксидантов и графита. При окис-

лении Al синтезируется огнеупорное соединение MgAl_2O_4 с увеличением в объеме, при окислении SiC образуется ультрадисперсный SiO_2 , никель превращается в оксид, но из-за весьма малого его содержания РФА он не выявлен.

Следовательно, установлено, что при использовании органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$ вместе с антиоксидантом Al окисление графита происходит более интенсивно, чем при использовании органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{Ni}(\text{NiO})-\text{C}$ со-

вместно с антиоксидантом Al. Пики графита (см. рис. 6) более интенсивные, чем на рис. 5, б, что подтверждает большую эффективность комплексного антиоксиданта Al + SiC + Ni(NiO) для защиты графита от окисления при взаимодействии со шлаком, несмотря на то что при взаимодействии со шлаком образуется монтичеллит (в незначительном количестве).

Вокруг чешуек графита появляется плотный слой углеродистой связки, нанопропроченной наночастицами SiC с частицами Ni(NiO), возможно, с оплавившимся монтичеллитом, что предохраняет графит от дальнейшего окисления определенное время и увеличивает стойкость ПУ-огнеупора к воздействию металла и шлака, так как на поверхности футеровки теплового агрегата образуется также не смачивающаяся шлаком пленка (рис. 7). Поскольку после термообработки вышеуказанных органо-неорганических комплексов рыхлость образующихся каркасов, вероятно, будет неидентичной, они по-разному могут влиять на уплотнение углеродистой связки ПУ-огнеупоров и их физико-механические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание органо-неорганических комплексов, основу которых составляет $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$, способствует синтезу наночастиц SiC при низких температурах термообработки. Наполнение этого комплекса углеродом увеличивает количество синтезированных наночастиц. Использование для модифицирования ФФС и графита ПУ-огнеупоров алкоксида кремния также приводит к созданию комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$ с повышенным содержанием углерода после коксования модифицированной ФФС при 180–220 °С. Благодаря наличию атомарного углерода кроме кокса в углеродистой связке при термообработке в процессе эксплуатации уже при 1000 °С присутствует синтезированный из разных прекурсоров углерода SiC, в том числе в виде наночастиц из атомарного угле-

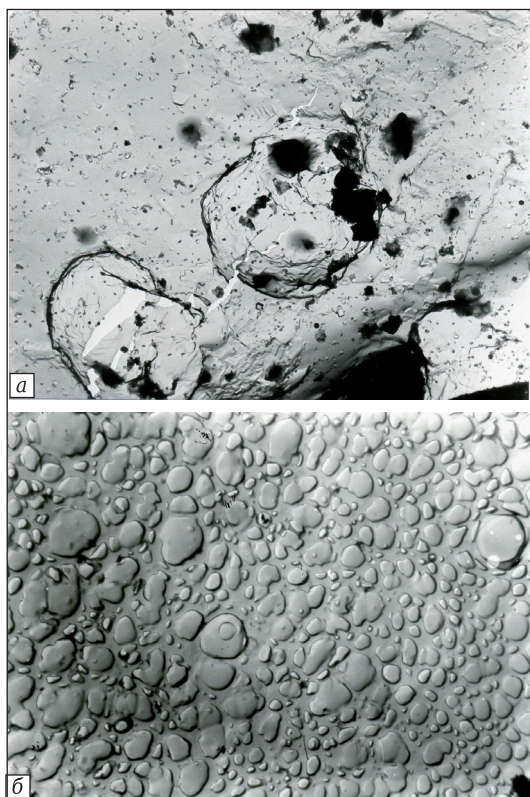


Рис. 7. Поверхность ПУ-огнеупора на модифицированной ФФС до (а) и после соприкосновения со шлаком (б), сопровождающегося образованием на ней несмачивающейся пленки

рода, источником которого является радикал $(-\text{CH}_3)$. Для усиления действия антиоксиданта Al в ПУ-огнеупорах предложено создавать органо-неорганические комплексы сложного состава $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{Ni}(\text{NiO})-\text{C}$, способствующие одновременно синтезу дополнительных антиоксидантов в виде наночастиц, которые самоармируют углеродистую связку и улучшают не только физико-механические свойства ПУ-огнеупора, но и его стойкость к окислению. Это подтверждено результатами петрографического анализа и РФА.

Библиографический список

1. **Семченко, Г. Д.** Механохимическое инициирование синтеза SiC // Теория и практика процессов измельчения и разделения. Ч. 2 / Г. Д. Семченко, В. В. Калинин, О. Т. Николов, Е. Е. Старолат. — Одесса : ОГМА, 1995. — С. 41–48.
2. **Семченко, Г. Д.** Создание композиционных материалов с использованием золь-гель процесса для синтеза карбида кремния / Г. Д. Семченко // Сб. науч. трудов Ин-та химии. Сыктывкар : УрО РАН, 1997. — С. 3–12.
3. **Семченко, Г. Д.** Термодинамическое исследование возможности низкотемпературного синтеза SiC в системе $\text{Si}-\text{O}_2-\text{C}$ / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, М. А. Куценко [и др.] // Современные проблемы термодинамики и теплофизики : всероссийская конференция, 1–3 декабря 2009 г. : тезисы докладов. — Новосибирск, 2009. — С. 187.
4. **Fuiwara, Y.** Разработка периклазоуглеродистых изделий с применением нанотехнологии / Y. Fuiwara, K. Takanaga Nariba // Новости черной металлургии за рубежом. — 2005. — № 1. — С. 71.
5. **Борисенко, О. Н.** Создание нанопропроченной углеродистой связки для повышения стойкости к окислению периклазоуглеродистых огнеупоров / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко, В. В. Повшук // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 71–75.
6. **Семченко, Г. Д.** Периклазоуглеродистые огнеупоры повышенной стойкости на нанопропроченной связке / Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, В. В. Повшук // Вестник НТУ ХПИ. — 2012. — № 59. — С. 102–109.
7. **Очагова, И. Г.** Новейшие тенденции в технологии огнеупоров для кислородных конвертеров в Японии / И. Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. — 2005. — № 3. — С. 73–75.
8. **Серова, Л. В.** Влияние процессов шпинеле- и карбидообразования на формирование структуры оксидоуглеродистых огнеупоров : тезисы Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (22–23 апреля 2010 г. Москва) / Л. В. Серова, И. Д. Кащеев, Е. В. Чудинова // Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 58.
9. **Мацуи, Т.** Характеристики и использование магнетиальноуглеродистых изделий, полученных с применением наночастиц / Т. Мацуи, К. Гото, Я. Ямада [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 12. — С. 61–64.
10. **Семченко, Г. Д.** Физико-химические процессы, происходящие при нагревании пека и его смесей с этилсиликатом / Г. Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 4. — С. 14–18.
11. **Семченко, Г. Д.** Магнетиально-углеродистые материалы с улучшенными физико-химическими свойствами / Г. Д. Семченко, Л. Г. Калинин // Тез. докл. Всес. конф. «Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении». Ч. 2. Химия и технология передовой керамики. — Белгород : БТИСМ, 1989. — С. 91.
12. **Семченко, Г. Д.** Самоорганизация структур на наноуровне — основа низкотемпературного синтеза соединений золь-гель и механохимическими методами / Г. Д. Семченко // Вестник НТУ ХПИ. — 2001. — № 18. — С. 9–14.
13. **Семченко, Г. Д.** Часть II. Теоретические основы низкотемпературного синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. 3. Фазообразование при горячем прессовании модифицированных порошков карбида кремния и их смесей со спекающими добавками, структура и свойства материалов / Г. Д. Семченко, И. Н. Опришко, Л. А. Анголенко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 16–24.
14. **Семченко, Г. Д.** Часть II. Теоретические основы низкотемпературного синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. 1. Физико-химические основы низкотемпературного синтеза SiC при термообработке гелей / Г. Д. Семченко, А. В. Дуников, И. Н. Опришко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 10. — С. 8–15.
15. **Пат. 46180 Украина, МПК⁹ C 04 B 35/565, B 28 B 1/00.** Способ создания нанореактора для синтеза SiC / Семченко Г. Д., Борисенко О. М., Муха А. А., Куценко М. О. ; заявитель и патентообладатель НТУ «Харьковский политехнический институт». — № u200906470 ; заявл. 22.06.09 ; опубл. 10.12.09, Бюл. № 23.
16. **Пат. 50391 Украина, МПК C 04 B 35/56.** Способ синтеза наночастиц $\beta\text{-SiC}$ / Семченко Г. Д., Рожко И. М., Шутеева И. Ю., Куценко М. О., Старолат Е. Е. ; заявитель и патентообладатель НТУ «Харьковский политехнический институт». — № u200911876 ; заявл. 20.11.09 ; опубл. 10.06.10, Бюл. № 11.
17. **Семченко, Г. Д.** Создание углеродной системы в гелях из этилсиликата в технологических процессах керамики и огнеупоров / Г. Д. Семченко, И. Н. Опришко, И. Ю. Шутеева [и др.] // Вестник НТУ ХПИ. — 2001. — № 19. — С. 23–26.
18. **Семченко, Г. Д.** Создание нанореакторов для синтеза наноразмерных бескислородных соединений / Г. Д. Семченко, И. Н. Опришко, О. Н. Борисенко [и др.] // Вестник Национального технического университета «ХПИ» : сборник научных трудов: тематический выпуск «Химия, химическая технология и экология». — 2008. — № 38. — С. 162–166.
19. **Семченко, Г. Д.** Создание нанопропроченной углеродистой связки для повышения стойкости к окислению периклазоуглеродистых огнеупоров / Г. Д. Семченко, О. М. Борисенко, В. В. Повшук // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 71–75.
20. **Семченко, Г. Д.** Синтез нитевидных кристаллов $\beta\text{-SiC}$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ из золь-гель композиций / Г. Д. Семченко, Е. Е. Старолат, Н. П. Дьяконенко // Стекло и керамика. — 1997. — № 6. — С. 21–24.
21. **Семченко, Г. Д.** Влияние предварительной термообработки геля ЭТС-32 – глицерин на физико-химические процессы при его обжиге до 1500 °C / Г. Д. Семченко, Е. Е. Старолат, О. Н. Борисенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2012. — № 9. — С. 8–14.

22. **Семченко Г. Д.** Процесс наполнения углеродсодержащим компонентом гелевой кластерной системы, образованной из продуктов гидролиза этилсиликата большим количеством воды / Г. Д. Семченко, Е. Е. Старолат // УХЖ. — 2001. — № 12. — С. 78–82.

23. **Семченко, Г. Д.** Структура и процесс превращения гелей при термообработке, создание углеродных кластеров в гелевых кластерах / Г. Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 7. — С. 6–14.

24. **Кащеев, И. Д.** Взаимодействие алюминия с компонентами периклазоуглеродистых изделий / И. Д. Кащеев, Л. В. Серова // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 118–120.

Kashcheev, I. D. Interaction between aluminum and periclase-carbon components / I. D. Kashcheev, L. V. Serova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 125–127.

25. **Очагова, И. Г.** Влияние антиоксидантов на свойства периклазоуглеродистых изделий / И. Г. Очагова //

Новости черной металлургии за рубежом. — 1997. — № 2. — С. 146–152.

26. **Пат. 101537 Украина, МПК С 04 В 22/06 (2006.01).** Способ получения прекурсора антиоксиданта NiO / Семченко Г. Д., Бражник Д. А., Повшук В. В., Рожко И. Н., Старолат Е. Е. ; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ». — № u2014 12861 ; заявл. 01.12.14 ; опубл. 25.09.15, Бюл. № 18.

27. **Пат. 103093 Украина, МПК С 04 В 22/06 (2006.01).** Способ получения прекурсора антиоксиданта оксида никеля / Семченко Г. Д., Повшук В. В., Рожко И. Н., Старолат Е. Е. ; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ». — № u201412860 ; заявл. 10.12.15 ; опубл. 10.12.15, Бюл. № 23. ■

Получено 21.05.16

© Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, В. В. Повшук, И. Н. Рожко, О. Н. Борисенко, Л. А. Анголенко,

Е. Е. Старолат, Ю. М. Шмыгарев, О. А. Васюк, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Международная специализированная выставка
ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ. ИНВЕСТИЦИИ
(HI-TECH)

14–16 марта 2017 г.

Экспофорум, Санкт-Петербург



ПЕТЕРБУРГСКАЯ
ТЕХНИЧЕСКАЯ
ЯРМАРКА

Международная выставка-конгресс «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (HI-TECH) — одно из первых мероприятий России в области продвижения высоких технологий, инноваций и инвестиционных проектов в научно-технической сфере. Выставка-конгресс способствует эффективному взаимодействию научных организаций и потенциальных инвесторов. Традиционно основными экспонентами являются государственные научные центры, научно-исследовательские институты, вузы, промышленные предприятия, технопарки и региональные экспозиции, которые демонстрируют свои инновационные достижения.

Тематические разделы выставки

- Специализированный раздел: НАНОТЕХНОЛОГИИ
 - Нanomатериалы и нанотехнологии
 - Оборудование, технологии, оснастка для производства наноматериалов
 - Применение нанотехнологий и наноматериалов
- ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
- ИННОВАЦИИ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
 - Машиностроение
 - Металлургия
 - Литейное производство
 - Автомобилестроение
 - Энергетика и энергосбережение
 - Химия и новые материалы
- ИНВЕСТИЦИИ

По вопросам участия в выставке обращаться:

Ирина Степанычева

Тел./факс: +7 (812) 320-80-94

E-mail: port@restec.ru