

Д. т. н. Г. Д. Семченко¹ (✉), к. т. н. О. Н. Борисенко²,
В. В. Повшук¹, к. т. н. Д. А. Бражник¹, к. т. н. Л. А. Анголенко¹,
Ю. В. Пермяков¹, О. А. Васюк¹

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

² Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина

УДК 665.94:666.368

СТОЙКИЕ К ОКИСЛЕНИЮ НАНОУПРОЧНЕННЫЕ ПУ-ОГНЕУПОРЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ. Часть 2. Модифицирование фенолформальдегидных смол золями из алкоксида кремния*

Модифицирование ФФС золями алкоксида кремния разного состава приводит к образованию при коксовании ФФС углеродистых связок с разной структурой и наполнением ее полостей внедренными золями, что зависит от структуры синтезирующихся при гидролизе алкоксида кремния веществ. Использование ФФС, модифицированных золями алкоксида кремния, способствует улучшению физико-механических свойств. Более эффективно использование зольей со стехиометрическим количеством воды для гидролиза алкоксида кремния.

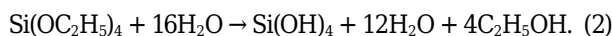
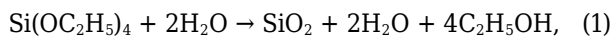
Ключевые слова: периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры, фенолформальдегидная смола (ФФС), модифицирование, золи алкоксида кремния, резитная структура.

Периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры применяются для создания большинства металлургических агрегатов [1, 2]. Для производства ПУ-огнеупоров в настоящее время используют фенолформальдегидные смолы (ФФС), в результате коксования которых образуется достаточно плотная и прочная углеродистая связка, придающая материалу необходимые эксплуатационные характеристики [3].

Проведенные исследования показали возможность улучшения эксплуатационных характеристик, а именно повышение прочности и плотности и снижение пористости ПУ-материалов за счет наноармирования углеродистых связок ПУ-огнеупоров [4, 5], в том числе путем модификации ФФС элементоорганическим соединением, компоненты которого являются прекурсорами синтезирующихся наночастиц [6]. Выбор модификаторов (элементоорганического соединения, а также зольей на его основе) и исследование их влияния на свойства ПУ-материалов в зависимости от технологических приемов введения в шихту представляет значительный практиче-

ский интерес. Ниже приведены результаты исследования влияния вида элементоорганического золя на свойства и структуру безобжиговых ПУ-огнеупоров на ФФС.

ПУ-образцы были изготовлены с использованием в качестве наполнителя спеченного периклаза, в качестве антиоксиданта — зеленого SiC; ФФС Bakelite марки FL 9831 модифицировали одинаковым количеством золя № 1 (ЭТС-32/80) и золя № 2 (ЭТС-32/60) (см. таблицу). Золи готовили путем гидролиза этилсиликата ЭТС-32 стехиометрическим (золь ЭТС-32/80) и большим количеством воды (ЭТС-32/60), используя катализатор гидролиза HNO_3 . Гидролиз проходил [7–9] соответственно по реакциям:



Внедрение в резитную структуру скоксованного связующего образовавшегося коллоидного кремнезема по реакции (1) и кремниевой кислоты по реакции (2), вероятно, будет происходить так, как показано на рис. 1. Однако сила связи поликремниевой кислоты будет иная, чем с кремнеземом, так как его структурная формула иная и он не может, вероятно, полностью встроиться в резитную структуру скоксованной смолы. Поэтому потери массы ФФС, модифицированной ЭТС-32/60, больше, чем смолы, модифицированной ЭТС-32/80 [7].

Использование модифицированной ФФС золем в количестве более 5 % приводит к пе-

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 9 за 2016 г.



Г. Д. Семченко
E-mail: sgd.ceram16@ukr.net

Составы шихт периклазоуглеродистых образцов на ФФС, модифицированной разными золями

Исходный материал	1	2	3	4	5	6	7
Спеченный периклаз фракции, мм:							
2–0,5	49	49	49	49	49	49	49
0,5–0	26	26	26	26	26	26	26
< 0,063	20	20	20	20	20	20	20
Графит	3	3	3	3	3	3	3
Антиоксидант — зеленый SiC	2	2	2	2	2	2	2
Уротропин	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Жидкая смола	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Сухая смола	2	2	2	2	2	2	2
Золь № 1 (ЭТС-32/80)	—	0,5	1	3	—	—	—
Золь № 2 (ЭТС-32/60)	—	—	—	—	0,5	1	3

реувлажнению массы, что делает процесс получения ПУ-огнеупоров нетехнологичным. Попадание в полости резитной структуры коллоидного кремнезема или поликремниевой кислоты при коксовании ФФС будет способствовать уменьшению структурной пористости образующейся углеродной связки. А образование углеродной системы при термообработке золя и взаимодействие атомарного углерода, образовавшегося из радикала ($-\text{CH}_3$), с монооксидом кремния (после восстановления SiO_2 в полостях этой структуры метаном и/или водородом) приводит [10] к синтезу нанокарбида кремния в них.

Задача настоящего исследования — выявление влияния модифицирования ФФС разными золями и армирования углеродной связки ПУ-материалов на их свойства и структуру. В таблице приведены составы ПУ-огнеупоров на ФФС, модифицированной разными золями. Более низкая открытая пористость $P_{\text{отк}}$, высокие предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ и кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$ (рис. 2) наблюдаются у образцов, изготовленных с применением золя № 1, которым модифицировали жидкую ФФС. Это объясняется тем, что для гидролиза золя № 1 было использовано меньшее количество воды, чем при гидролизе золя № 2. В результате гидролиза золя № 1 образуется гель SiO_2 цепочечной структуры, а при гидролизе золя № 2 — объемная структура поликремниевой кислоты, что объясняет более легкое попадание и встраивание цепочки $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ золя № 1 в полости резитной структуры ФФС в процессе ее карбонизации [11–14].

Анализ показывает (см. рис. 2, а), что снижение $P_{\text{отк}}$ при введении модификатора в виде золя № 2 наблюдается при увеличении его количества до 3 %, а при модифицировании ФФС золом № 1 резкое снижение $P_{\text{отк}}$ достигается при его введении в количестве 0,5 %. При этом $P_{\text{отк}}$ составляет соответственно 6 и 2 %, т. е. более высокое уплотнение достигается при введении в ФФС при ее модифицировании золя стехиометрического состава в малом количестве.

На прочность термообработанных образцов (см. рис. 2, б) модифицирование ФФС влияет положительно, особенно при модифицировании

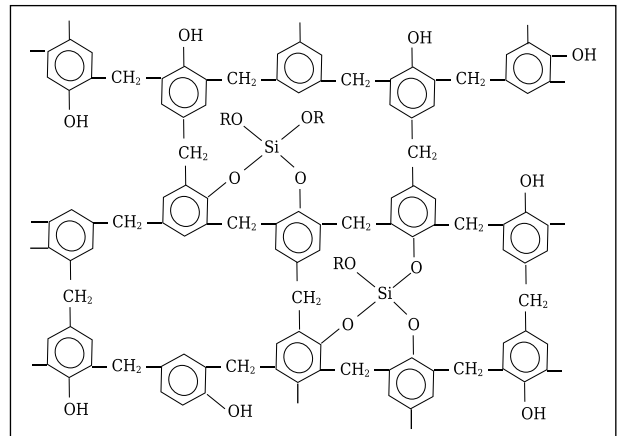


Рис. 1. Встраивание кремнийорганики в полости резитной структуры скоксованной ФФС

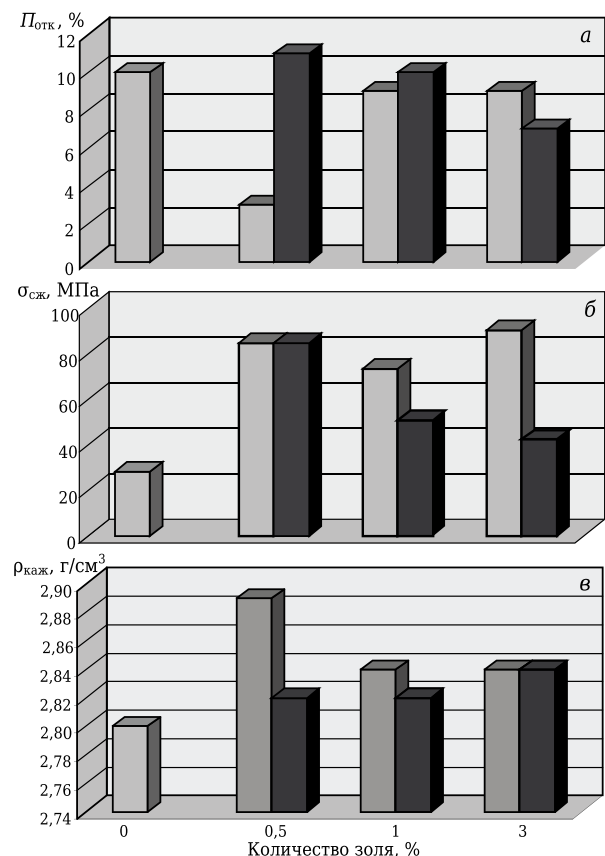


Рис. 2. Зависимости $P_{\text{отк}}$ (а), $\sigma_{\text{сж}}$ (б) и $\rho_{\text{каж}}$ (в) ПУ-образцов от количества золя в модифицированной ФФС: ▨ — золя № 1; ■ — золя № 2

ФФС небольшим количеством золя любого состава. С увеличением количества золя № 2 до 3 % $\sigma_{сж}$ образцов уменьшается вдвое, а при увеличении количества золя № 1 в ФФС практически не изменяется и составляет 80 МПа. Важно, что при одинаковом $\sigma_{сж}$ (80 МПа) ПУ-образцов с добавкой 0,5 % разного модификатора $\rho_{каж}$ выше (см. рис. 2, б) при использовании золя № 1. Так как $P_{отк}$ образцов с 0,5 % модификатора в виде золей № 1 и 2 разная, можно сделать предположение, что структурная пористость углеродной связки при использовании разных видов модификатора одинакова, а большее наполнение пор огнеупора углеродистой связкой достигается при модифицировании ФФС золом № 1, образующим при поликонденсации длинные цепочки из полисилоксановых связей, в отличие от объемных структур, которые образуются при поликонденсации поликремниевой кислоты (из золя № 2).

Были проведены петрографические исследования образцов на чистой ФФС и модифицированной разными золями (рис. 3). Петрографический анализ показал, что все образцы плотные, прочные, буровато-серой окраски. Образец на обычной ФФС (см. рис. 3, а) имеет неравномерно-зернистую брекчиевидную структуру. Выделяются угловатые и угловато-окатанные зерна (участки) наполнителя (спеченный периклаз) изометричной и неправильной формы размерами 0,1–0,2 мм, максимум 3 мм, и более тонкозернистая связка. Участки наполнителя

состоят из зерен периклаза изометричной, полигональной, реже округлой формы размерами от 20–80 до 40–200 мкм в различных участках. Зерна (кристаллы) периклаза плотно прилегают друг к другу и цементируются пленками силикатов (форстерита $2MgO \cdot SiO_2$, монтчеллита $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, редко $\beta-CaO \cdot SiO_2$). Количество силикатов в участках наполнителя варьируется от 1–2 до 5–7 %. Периклаз бесцветный, реже желтовато-буроватый ($N_g \sim 1,737/1,745$). Различаются вытянутые, прямые и изогнутые чешуйки графита шириной 20–80 мкм, максимум 100 мкм. Наблюдаются также округлые, овальные включения антиоксиданта $\alpha-SiC$ неправильной формы размерами 20–120, максимум 160 мкм.

В связующей массе наблюдаются периклаз — угловатые обломки зерен размерами 4–40 мкм, максимум 80 мкм, а также силикаты. Периклаз, силикаты, $\alpha-SiC$, графит, скоксованная связка цементируются желтовато-зеленоватыми, буровато-красноватыми, реже бесцветными пленками органического связующего, обволакивающего компоненты связки, создавая плотную текстуру. Распределение органической связки не всегда равномерное, можно наблюдать целые участки размером до 0,2 мкм, состоящие из желтовато-зеленоватой смолы. Контакты наполнителя — связка в большинстве случаев плотные; редкие трещины шириной 4–40 мкм, максимум 100 мкм, наблюдаются в связке и на контакте отдельных участков зерен наполнителя со связкой.

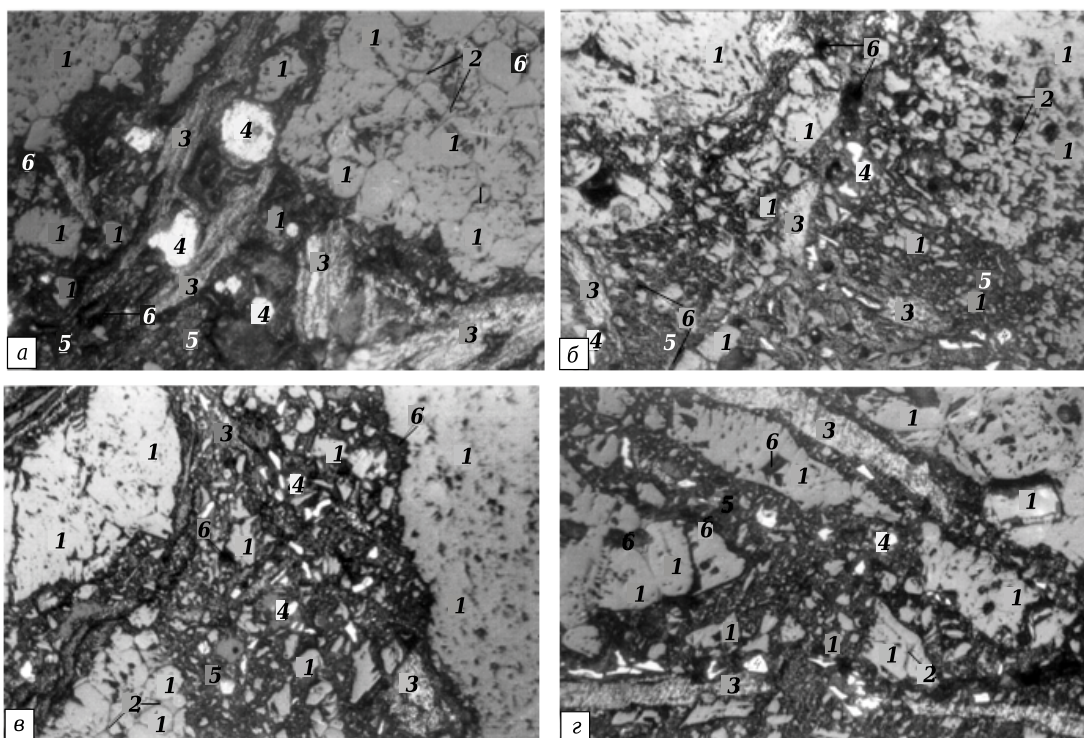


Рис. 3. Микроструктура образца на обычной ФФС (а) и на модифицированной ЭТС-32/80 ФФС в количестве 0,5 (б), 1,0 (в) и ЭТС-32/60 в количестве 0,5 % (г): 1 — спеченный периклаз; 2 — силикаты; 3 — графит; 4 — SiC; 5 — связующая масса; 6 — поры и трещины. $\times 12,5$

Поры изометрической и неправильной формы размерами 4–50 мкм, максимум 100 мкм, преимущественно закрытого типа наблюдаются в связке, редко в участках наполнителя.

Образец на ФФС, модифицированной 0,5 % золя ЭТС-32/80 (см. рис. 3, б), по фазовому составу и структуре похож на образец на обычной ФФС, но отличается от него наличием в связке угловатых обломков зерен α -SiC размерами 4–20 мкм, максимум 40 мкм, несколько более плотной текстурой связки — меньшим количеством пор. Поры размерами 4–40 мкм. Образец на ФФС, модифицированной 1,0 % золя ЭТС-32/80 (см. рис. 3, в), по составу и структуре похож на образцы на чистой ФФС и модифицированной 0,5 % золя ЭТС-32/80, но отличается от них большим количеством углеродистой связки, присутствием в связующей массе бесцветных стекловидных пленок, а также угловатых обломков размерами до 40 мкм, состоящих из бесцветного аморфного (изотропного) стекловидного вещества, более плотной текстурой углеродистой связки — меньшим количеством пор и трещин, а также меньшим размером трещин. Трещины единичные — шириной до 40 мкм, поры редкие размерами 4–20 мкм, максимум 40 мкм. Модифицирование ФФС 1 % золя ЭТС-32/80 лучше уплотняет материал, но появляются силикатные прослойки. Это указывает на то, что не весь кремнезем золя использован для синтеза наночастиц карбида кремния.

Образец на ФФС, модифицированной 0,5 % золя ЭТС-32/60 (см. рис. 3, г), по составу и структуре похож на образец на основе ФФС, моди-

фицированной 0,5 % золя ЭТС-32/80. В образце наблюдается также неравномерное распределение смолы. Установлено, что имеются участки (до 0,6 мкм), состоящие из органического смоляного связующего, что подтверждает ухудшение или отсутствие внедрения золя № 2 с объемной структурой в резинную структуру скоксованного смоляного связующего.

Таким образом, показано, что определяющим при модифицировании ФФС является строение кремнийорганического скелета золя, образующегося при гидролизе элементоорганического вещества разным количеством воды [15]. Для получения более плотной и прочной структуры безобжигового ПУ-материала на основе периклаза, в том числе спеченного, можно рекомендовать модифицирование ФФС золем № 1 — гидролизатом тетраэтоксисилана или этилсиликата стехиометрического состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали, что для модифицирования ФФС более пригоден золь стехиометрического состава, который может внедряться в резинную структуру скоксованной углеродистой связки из ФФС в количестве до 1 %, обеспечивая повышение живучести ФФС, хорошее распределение по поверхности периклазового наполнителя, повышение прочности безобжигового огнеупора, уплотнение углеродистой связки и создание более плотной и прочной структуры огнеупорного материала в эксплуатации.

Библиографический список

1. **Очагова, И. Г.** Периклазоуглеродистые огнеупоры для футеровки кислородных конвертеров, дуговых печей и агрегатов внепечной обработки стали / И. Г. Очагова // *Новости черной металлургии за рубежом*. — 1995. — № 1. — С. 137–149.
2. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров : справочное издание / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.
3. **Денисов, Д. Е.** Карбонизация фенолформальдегидного связующего на периклазовом наполнителе / Д. Е. Денисов, С. М. Эпштейн, А. А. Карявин [и др.] // *Огнеупоры*. — 1989. — № 4. — С. 1–4.
4. **Клиппель, У.** Наночастицы для улучшения связки огнеупоров MgO—C на основе углеродистой связки / У. Клиппель, Х. Анезирис // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2007. — № 1. — С. 17–21.
5. **Ширатан, Юзуке.** Применение наноструктурной матрицы в плитах шибберных затворов / Юзуке Ширатан, Томохиро Йотабун, Кенжи Чихара [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2006. — № 9. — С. 69–71.
6. **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 термообработ-

ке гелей / Г. Д. Семченко, А. В. Дуников, И. Н. Опрышко [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1999. — № 10. — С. 8–15.

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

8. **Семченко, Г. Д.** Принципы и перспективы применения этилсиликатных связок в производстве огнеупоров / Г. Д. Семченко // *Научные и практические результаты в технологии и службе огнеупоров : сборник научных трудов*. — 1996. — С. 189–196.

9. **Семченко, Г. Д.** Часть 1. Получение связующего для керамического производства золь-гель методом. 2. Получение этилсиликатных связующих и их модифицирование / Г. Д. Семченко // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1999. — № 3. — С. 21–24.

10. **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. Опрышко [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1999. — № 10. — С. 8–15.

11. **Слепченко, О. Н.** Исследование взаимодействия модифицирующей добавки кремнийорганики с компонентами смоляного связующего / *О. Н. Слепченко, Г. Д. Семченко, Т. В. Соловей* [и др.] // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». — 2005. — № 27. — С. 51–56.

12. **Борисенко, О. Н.** Исследование взаимодействия фенолформальдегидной смолы с модификаторами при производстве периклазоуглеродистых материалов / *О. Н. Борисенко* // Химические проблемы современности : четвертая Всеукраинская конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 16–18 марта 2010 г. : тезисы докл. — Донецк : Ноулидж, 2010. — С. 176.

13. **Борисенко, О. Н.** Влияние фенолформальдегидной смолы отечественного и импортного производства на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / *О. Н. Борисенко, М. А. Чиркина, Г. Д. Семченко* [и др.] // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». — 2007. — № 26. — С. 128–133.

14. **Семченко, Г. Д.** Разработка конкурентоспособной импортозамещающей технологии производства периклазоуглеродистых огнеупоров в Украине / *Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, В. В. Повшук* // Новейшие достижения в области импортозамещения и производства строительных материалов и перспективы их развития : междунар. науч.-техн. конф. 25–27 ноября 2009 г. : материалы конференции. — Минск : БГТУ, 2009. — С. 225–228.

15. **Слепченко, О. Н.** Исследование влияния вида кремнийорганического золя на свойства безобжиговых магнезиальноуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / *О. Н. Слепченко, А. А. Майборода, Г. Д. Семченко* // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». — 2005. — № 51. — С. 113–118. ■

Получено 22.06.16

© Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко,
В. В. Повшук, Д. А. Бражник, Л. А. Анголенко,
Ю. В. Пермяков, О. А. Васюк, 2016 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
 - Наноматериалы 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