

Г.Д. СЕМЧЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
Д.А. БРАЖНИК, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХП»,
В.В. ПОВШУК, асп., НТУ «ХП»,
І.М. РОЖКО, мол. наук. співроб., НТУ «ХП»,
О.Є. СТАРОЛАТ, наук. співроб., НТУ «ХП»

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ КОМПЛЕКСНОГО АНТИОКСИДАНТУ

В роботі представлено результати оптимізації комплексного антиоксиданту, який складається з Al, етилсилікату та оксалату нікелю, для захисту від окиснення графіту в периклазовуглецевих виробках. Встановлено залежність розподілу показників міцності зразків і відкритої поруватості від вмісту компонентів в складі комплексного антиоксиданту. Показано, що незалежно від співвідношення компонентів в складі комплексного антиоксиданту відкрита поруватість периклазовуглецевих вогнетривів після термообробки при 180 – 200 °С не перевищувала 17 %.

Ключові слова: антиоксидант, етилсилікат, периклаз, оксалат нікелю, оптимізація.

Вступ. Впровадження нових технологічних процесів в металургії суттєво пливає на стан вогнетривкої промисловості. Інтенсифікація технологічних процесів при виробництві та переробці сталі ставить вогнетривкі футерівки в більш жорстокі умови в процесі служби в металургійних агрегатах: конвертерах, ковшах, електропечах, установках піч-ковш тощо [1]. Проблеми підвищення якості металу, покращення техніко-економічних показників в металургійній промисловості пов'язано з рівнем виробництва та якості вогнетривких матеріалів [2]. У виробництві вогнетривких формованих вогнетривів намітилася тенденція зменшення випуску до мінімуму звичайних вогнетривів, зниження виробництва вогнетривів, в технології яких використовували пеки та кам'яновугільні смоли в якості зв'язок, зростає використання в металургії більш якісних оксидноуглецевих вогнетривів, в першу чергу периклазовуглецевих [1, 3], використання яких дозволило значно підвищити стійкість футерівок металургійних агрегатів за рахунок високих механічних, термічних та хімічних властивостей вогнетривів.

Введення нових комплексних антиоксидантів та армування наночастками вуглецевої зв'язки матриці периклазовуглецевих вогнетривів має підвищувати фізико-механічні та експлуатаційні якості вогнетривів. Зменшення окиснення вуглецю досягають шляхом використання в шихтах різних антиок-

© Г.Д. Семченко, Д.А. Бражник, В.В. Повшук, І.Н. Рожко, Е.Є. Старолат, 2015

сидантів [4 – 6], серед яких Mg, Si, Ni та Al, SiC тощо. Наявність антиоксидантів у зв'язці сприяє підвищенню шлакостійкості. Металеві порошки взаємодіють із вуглецевими матеріалами, поглинають кисень і формують щільну структуру виробів за рахунок утворення нових фаз [6].

Для отримання ультрадисперсних порошоків Ni обрана сіль щавлевої кислоти $H_2C_2O_4$ – оксалат нікелю ($NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$), що вводиться при модифікуванні фенолформальдегідної смоли ЕТС або ТЕОС, яка в процесі експлуатації периклазовуглецевого вогнетриву буде термічно розкладена.

Синтез [7] та введення прекурсорів нікельвміщуючого антиоксиданту до складу периклазовуглецевих вогнетривів разом із Al та ЕТС, виявлення їх впливу на властивості та структуру матеріалу та його шлакостійкість, оптимізація складу комплексного антиоксиданту представляє значний науковий та практичний інтерес.

Експериментальна частина. В якості прекурсорів антиоксиданту запропоновано використовувати органічні солі нікелю: по-перше, оксалат – сіль щавлевої кислоти. При розкладанні в процесі нагрівання оксалату нікелю утворюється Ni. Нами синтез оксалату нікелю здійснювався із розчину сульфату нікелю та щавлевої кислоти.

Можливість використання ЕТС, Al, синтезованої солі нікелю в якості антиоксиданту підтверджена в роботі [8]. Для виявлення більш ефективного співвідношення компонентів комплексного антиоксиданту було проведено багатофакторний експеримент планування складу комплексного антиоксиданту на шихті, склад якої включав, мас. %: периклаз – 95, графіт – 3, уротропін – 0,4, рідку фенолформальдегідну смолу – 4, порошкоподібну фенолформальдегідну смолу – 1. Фракційний склад периклазу вказано в роботі [9]. Термообробка зразків проводилася при температурі 180 °С. В таблиці 1 приведено склади шихтових композицій зі складовими комплексного антиоксиданту, що варіювалися в заданих межах, мас. %: Al – (1 – 1,5), ЕТС – (1 – 1,5) та оксалат нікелю – (0,5 – 1).

Таблиця 1 – Склади шихтових композицій с різним співвідношенням компонентів комплексного антиоксиданту: Al, ЕТС і оксалату Ni.

Добавка	Кількість компоненту в складі, %						
	1	2	3	4	5	6	7
Al	1,5	1	1	1,25	1	1,25	1,17
Оксалат Ni	0,5	0,5	1	0,5	0,75	0,75	0,66
ЕТС	1,0	1,5	1	1,25	1,25	1	1,17

Взаємозв'язок складу та властивостей досліджували, визначаючи нелінійну залежність властивостей з використанням спеціальної кубічної моделі. Така модель припускає постановку 7 експериментів (план експерименту з факторами в кодованому вигляді приведено в таблиці 2).

Таблиця 2 – План з експерименту в кодованому вигляді, де X означає перемінні значення межі міцності при стиску (МПа) та відкритої поруватості (%) для відповідного експерименту.

	Var1	Var2	Var3	Var4
1	0	0	1	X1
2	0	1	0	X2
3	1	0	0	X3
4	0	0,5	0,5	X4
5	0,5	0,5	0	X5
6	0,5	0	0,5	X6
7	0,33	0,33	0,33	X7

Властивості одержаних периклазовуглецевих зразків з використанням комплексним антиоксидантом представлено на рис. 1.

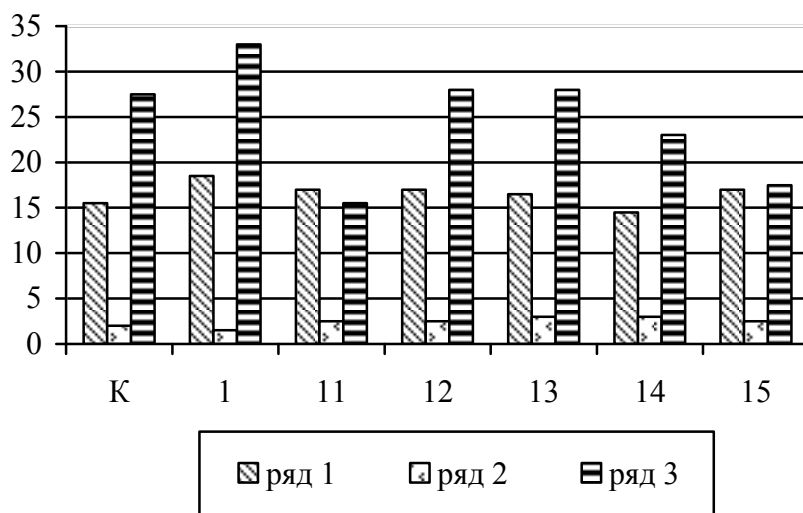


Рис. 1 – Гістограма відкритої поруватості, % (ряд 1), уявної щільності, г/см³ (ряд 2) та межі міцності при стиску, МПа (ряд 3), склади К, 1, 11 – 15 з використанням оксалату нікелю.

На рис. 2 представлено графічну інтерпретацію варіювання складів ком-

плексного антиоксиданту, на рис. 3 та рис. 4 показано результати одержаної залежності межі міцності при стиску, відкритої поруватості від кількості та співвідношення компонентів комплексного антиоксиданту: Al, ETC та солі оксалату нікелю.

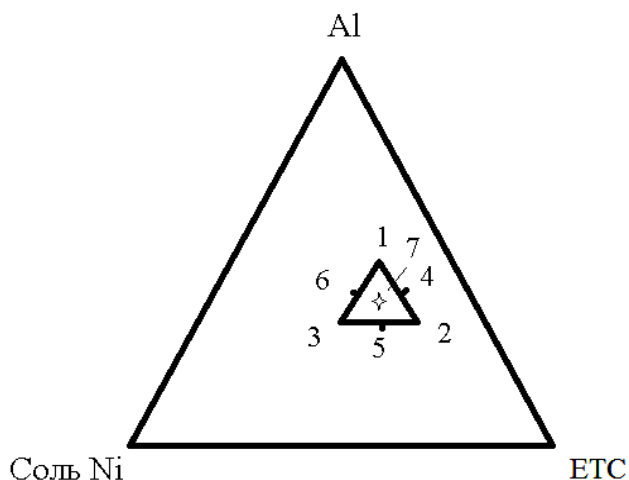


Рис. 2 – Графічна інтерпретація складу компонентів комплексного антиоксиданту (Al, оксалату Ni і ETC) в залежності від плану експерименту

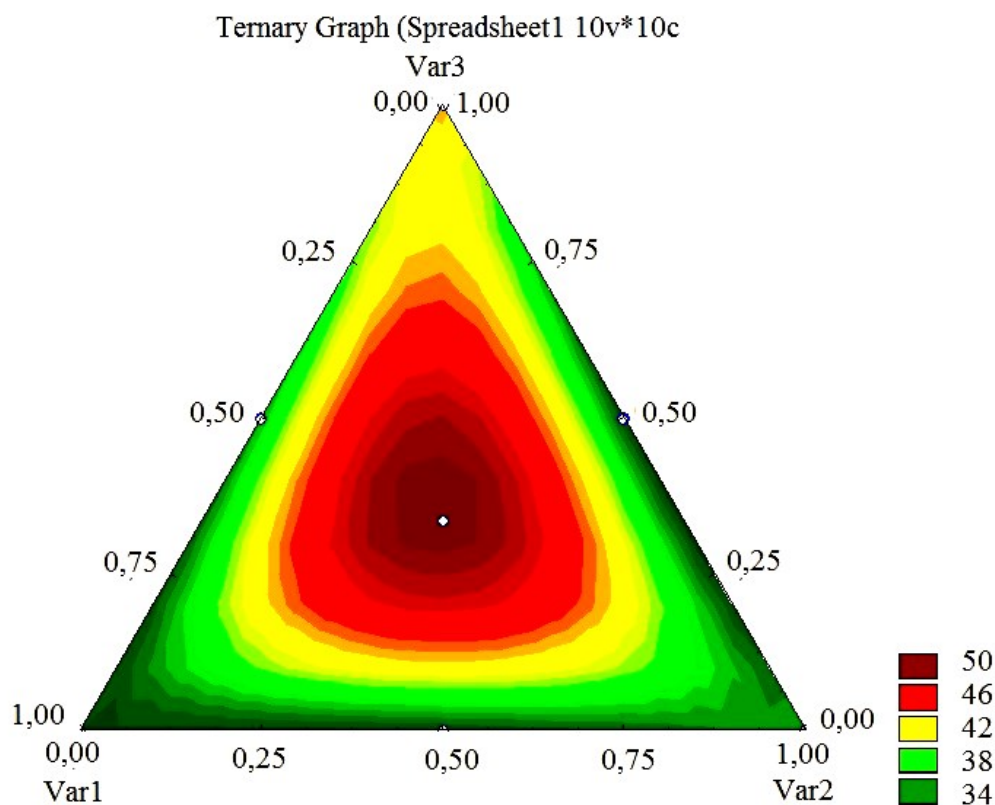


Рис. 3 – Залежність «склад комплексного антиоксиданту – межа міцності при стиску» (МПа)

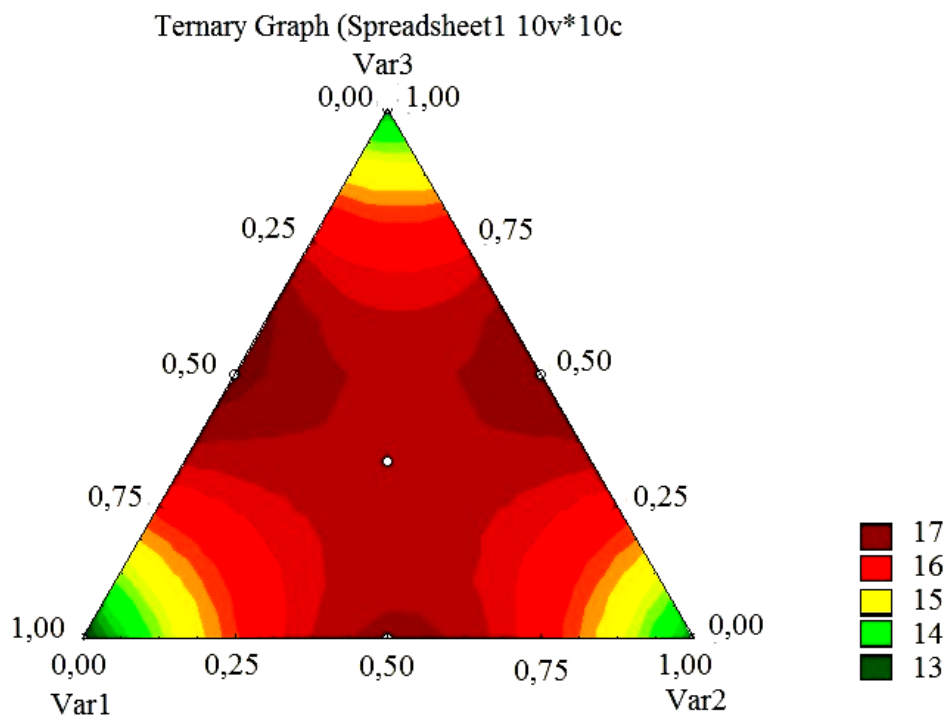


Рис. 4 – Залежність «склад комплексного антиоксиданту – відкрита поруватість» (%)

Одержані результати показують, що найвищими значеннями межі міцності характеризується центральна область трикутної діаграми рис. 3, а найменші – в лівому куті діаграми. Із рис. 4 видно, що найменшою відкритою поруватістю характеризуються нижні кути трикутної діаграми, а найбільшою – центральна її частина.

Висновок.

Виходячи з результатів представленого експерименту, можна визначити, що незалежно від співвідношення компонентів в складі комплексного модифікатора відкрита поруватість безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів не буде перевищувати 17 %.

Можливо досить висока поруватість є результатом відсутності фізико-хімічних перетворень осаду оксалату нікелю, в результаті яких мала видалитися органічна частина синтезованого прекурсору.

Список літератури: 1. *Кащеев И.Д.* Оксидноуглеродистые огнеупоры / *Кащеев И.Д.* – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 265 с. 2. *Стрелов К.К.* Теоретические основы технологии огнеупоров / *К.К. Стрелов, И.Д. Кащеев.* – М.: Metallurgy, 1996. – 608 с. 3. *Семченко Г.Д.* Углеродосодержащие модифицированные огнеупоры / [*Г.Д. Семченко, В.В. Повшук, Л.А. Анголенко, О.Н. Борисенко*]. – Х.: ЧП Олейникова Ю.В., 2009. – 258 с. 4. *Елютин В.П.* Взаимодействие окислов металлов с углеродом / *Елютин В.П.* – М.: Metallurgy, 1976. – 360 с. 5. *Очакова И.Г.* Влияние антиоксидан-

тов на свойства периклазоуглеродистых огнеупорных изделий / *И.Г. Очакова* // Новости черной металлургии за рубежом. – 1997. – № 2. – С. 146 – 152. **6.** *Федоров В.Б.* Углерод и его взаимодействие с металлами / *Федоров В.Б.* – М.: Металлургия, 1978. – 207 с. **7.** *Семченко Г.Д.* Виявлення співіснування Ni та NiO₃ з компонентами системи Ni – Mg – O – C / [*Г.Д. Семченко, Д.А. Бражник, В.В. Повшук та ін.*] // Вісник НТУ «ХПІ» – 2014. – № 52. – С. 105 – 112. **8.** *Бражник Д.А.* Использование никелевых антиоксидантов в составе периклазоуглеродистых огнеупоров / [*Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко, И.Н. Рожко и др.*] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53. – С. 9 – 13.

Bibliography (transliterated): **1.** *Kashheev I.D.* Oksidnouglerodistye ogneupory (Oxidecarbon refractories) / *Kashheev I.D.* – Moscow: Intermet Inzhiniring, 2000. – 265 p. (in Russian). **2.** *Strelov K.K.* Teoreticheskie osnovy tehnologii ogneuporov (Theoretical bases of refractories technology) / *K.K. Strelov, I.D. Kashheev.* – Moscow: Metallurgija, 1996. – 608 p. (in Russian). **3.** *Semchenko G.D.* Uglerosoderzhashhie modifitsirovannye ogneupory (Modify refractories consist of carbon) / [*G.D. Semchenko, V.V.Povshuk, L.A. Angolenko, O.N. Borisenko*]. – Kharkov: ChP Olejnikova Ju.V., 2009. – 258 p. (in Russian). **4.** *Eljutin V.P.* Vzaimodejstvie okislov metallov s uglerodom (Reacting the metal oxide with carbon) / *Eljutin V.P.* – Moscow: Metallurgija, 1976. – 360 p. (in Russian) **5** *Ochakova I.G.* Vlijanie antioksidantov na svojstva periklazouglerodistykh ogneupornykh izdelij (Effect of antioxidants on the properties of percalescarbon refractories) / *I.G. Ochakova* // Novosti chernoj metallurgii za rubezhom. – 1997. – № 2. – P. 146 – 152. (in Russian) **6.** *Fedorov V.B.* Uglerod i ego vzaimodejstvie s metallami (Carbon and its interaction with metals) / *Fedorov V.B.* – Moscow: Metallurgija, 1978. – 207 p. (in Russian). **7.** *Semchenko H.D.* Vyyavlennya spivisnuvannya Ni ta NiO₃ z komponentamy systemy Ni – Mg – O – C (Determination of coexistence of Ni and NiO₃ with components of system Ni – Mg – O – C) / [*G.D. Semchenko, D.A. Brazhnyk, V.V. Povshuk et all.*] // Visnyk NTU «KhPI» – 2014. – № 52. – P. 105 – 112. (in Ukrainian). **8** *Brazhnik D.A.* Ispol'zovanie nikelovykh antilksidantov v sostave periklazouglerodistykh ogneuporov (The use of nickel antioxidants in the composition of percales refractory) / [*D.A. Brazhnik, G.D. Semchenko, I.N. Rozhko et all*] // Visnyk NTU «HPI». – 2014. – № 53. – P. 9 – 13. (in Russian).

Надійшла (Received) 25.06.15