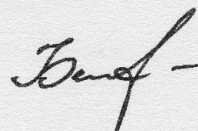


**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Борисенко Оксана Миколаївна



УДК 666.762

**БЕЗВИПАЛЮВАНІ ПЕРИКЛАЗОВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ
ПІДВИЩЕНОЇ СТІЙКОСТІ ДО ОКИСНЕННЯ**

спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків-2011

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Семченко Галина Дмитрівна,
Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут",
професор кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Геворкян Едвін Спартакович,
Українська державна академія
залізничного транспорту, м. Харків,
професор кафедри матеріалів та технології
виготовлення виробів транспортного призначення

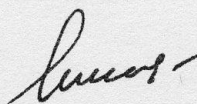
кандидат технічних наук
Чишкала Володимир Олексійович,
Харківський національний
університет ім. В.Н. Каразіна, м. Харків,
доцент кафедри матеріалів реакторобудування

Захист відбудеться «24» лютого 2011 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «21» січня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Основний асортимент вогнетривів, що ввозяться до України, представлено периклазохромітовими та периклазовуглецевими вогнетривами, що в першу чергу пов'язано з відсутністю периклазової сировини.

Введених на вітчизняних заводах вогнетривів потужностей для виробництва периклазовуглецевих матеріалів недостатньо для задоволення потреб металургійних підприємств. Розширення потужностей, за умови розробки конкурентоздатної технології з використанням золь-гель процесу для створення самармованої наночастинами вуглецевої зв'язки між зернами периклазу, що покращує властивості периклазовуглецевих матеріалів, надасть можливість задовольнити потреби вітчизняної металургії в периклазовуглецевих вогнетривах.

На сучасному етапі основною проблемою, яка виникає при виробництві периклазовуглецевих матеріалів, є окиснення вуглецю. Для захисту вуглецю від окиснення до складу вогнетриву вводять антиоксиданти та органічні зв'язуючі, які здатні ущільнювати периклазовуглецеві матеріали. В останні роки як зв'язуюче замість пеків використовують фенолформальдегідні смоли, які більш екологічно безпечні, ніж пеки, до складу яких входить бензопирен, що викликає онкологічні захворювання.

Таким чином, розробка складів мас та технології імпортозамінюючих безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів на термореактивному зв'язуючому з високими фізико-механічними властивостями та підвищеною стійкістю до окиснення та дії шлаків є актуальною задачею, яка визначила напрямок дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" у рамках фундаментальних держбюджетних НДР згідно плану МОН України «Розробка теоретичних основ самоорганізації структур та синтезу нанорозмірних новоутворень в матеріалах системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{C} - \text{SiC} - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{B}_4\text{C} - \text{BN}$ » (ДР № 0103U001529), «Розробка теоретичних основ синтезу нанорозмірних новоутворень в композиційних матеріалах із заданою структурою композицій $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{C} - \text{SiC} - \text{Si}_3\text{N}_4$ » (ДР № 0106U001506), «Розробка основ синтезу наночастинок в керамічних матрицях для дисипативного зміцнення композиційних матеріалів нанорозмірними новоутвореннями» (ДР № 0109U002413), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів. Здобувач була відповідальним виконавцем госпдоговірної науково-дослідної роботи «Розробка, удосконалення та дослідження властивостей вогнетривів» (ТОВ «ПО«Укрспецогнеупор-Експорт», м. Запоріжжя).

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є розробка складів мас та технології імпортозамінюючих безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів на термореактивному зв'язуючому з високими фізико-механічними властивостями та підвищеною стійкістю до окиснення і дії шлаків.

Для досягнення мети визначено такі задачі:

- дослідити систему $\text{Mg} - \text{O} - \text{C} - \text{Al}$ для встановлення фазових перетво-

рень периклазовуглецевих матеріалів у процесі служби;

- вивчити ефективність використання елементоорганічної речовини та золю на її основі, як модифікаторів фенолформальдегідної смоли та графіту, для підвищення міцності безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів та запропонувати механізм зміцнення вуглецевої зв'язки між зернами периклазу;
- розробити технологію безвипалюваних периклазовуглецевих матеріалів на модифікованих фенолформальдегідних смолах імпортного та вітчизняного виробництва при використанні різного виду периклазу як наповнювача;
- визначити фізико-механічні властивості периклазовуглецевих матеріалів, встановити вплив технологічних факторів на зв'язок «склад-структура-властивості» для розроблених матеріалів;
- розробити практичні рекомендації для подальшого використання розробленої технології.

Об'єкт дослідження – фазові та структурні перетворення в периклазовуглецевих матеріалах при термообробці та у процесі служби.

Предмет дослідження – закономірності впливу технологічних факторів на структуру, фізико-механічні властивості, стійкість до окиснення та дії шлаків модифікованих периклазовуглецевих матеріалів.

Методи дослідження: фізико-механічні, експлуатаційні властивості периклазовуглецевих матеріалів визначали згідно до діючих ДСТУ. При дослідженні вірогідності фазоутворення в матеріалах системи $Mg - O - C - Al$ у процесі їх експлуатації використовували термодинамічний метод дослідження. Структуру та фазовий склад периклазовуглецевих матеріалів визначали за допомогою рентгенофазового (ДРОН-3М) та петрографічного аналізів (поляризаційні мікроскопи МИН-8 та Nu-2E). Диференційно-термічним методом аналізу вивчали фізико-хімічні процеси, які відбуваються при термообробці сировинних сумішей до температури 1000 °С (ОД-103М). Шлакостійкість визначали тигельним методом. Для оптимізації технологічних параметрів використовували статистичні методи планування експерименту з використанням ЕОМ.

Наукова новизна отриманих результатів. Визначено закономірності та особливості впливу модифікуючих добавок елементоорганічного типу на структурнофазові перетворення периклазовуглецевих матеріалів при термообробці та у процесі служби, що стало підґрунтям для отримання вогнетривів підвищеної стійкості до окиснення та дії шлаку за рахунок створення ущільненої вуглецевої зв'язки між зернами периклазу, яка дисперсійнозміцнена наночастинами. При цьому вперше:

- здійснено тетраедрацію системи $Mg - O - C - Al$, що дало можливість визначати фази матеріалу, які утворюються у процесі служби периклазовуглецевих матеріалів;
- запропоновано механізм утворення нанореактора в пустотах резитної структури зкоксованої смоли та механізм синтезу наночастинок карбиду кремнію у вуглецевій матриці, який є антиоксидантом та додатково захищає вуглець зв'язки від окиснення;
- доведено можливість підвищення експлуатаційних характеристик безвипалюваних периклазовуглецевих матеріалів не тільки на плавленому, але й на

спеченому периклазі за рахунок використання модифікованої фенолформальдегідної смоли;

- встановлено, що підвищення стійкості до окиснення та дії шлаків відбувається за рахунок створення дисперсійнозміцненої структури вуглецевої зв'язки частинками карбїду кремнію та шпїнелї.

Практичне значення отриманих результатів. На основі розроблених наукових положень і отриманих експериментальних даних розроблено склади мас та технологічний процес виробництва периклазовуглецевих вогнетривів з високими експлуатаційними характеристиками, які захищено патентами на винаходи (Пат. 79197 України "Спосіб виготовлення магнезїальноуглецевого вогнетриву", Пат. 81490 України "Склад для виготовлення магнезїальноуглецевого вогнетриву") і мають істотне значення для створення імпортозамінюючої периклазовуглецевої продукції у вітчизняній галузі вогнетривів.

На основі результатів досліджень розроблено «Рекомендації з виготовлення периклазовуглецевих вогнетривів з підвищеними фізико-механічними властивостями та стійкістю до окиснення на вітчизняній фенолформальдегідній смолі», які прийнято до впровадження на ТОВ «ПО«Укрспецогнеупор-Експорт» (м. Запорїжжя). Розроблено технологічну інструкцію на типовий технологічний процес виготовлення модифікованих безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривких виробів для футерівки сталерозливних ковшів.

Результати досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла й емалей НТУ"ХП" і використано при викладанні курсу "Виробництво вогнетривів" за фахом 091606 "Хімічна технологія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів" та при виконанні дипломних науково-дослідних робіт.

Особистий внесок здобувача. Всі наукові результати, що викладено в дисертаційній роботі та винесено на захист, отримано здобувачем особисто. Серед них: аналіз літературних та патентних даних сучасного стану виробництва периклазовуглецевих вогнетривів, визначення напрямків, формулювання задач та методів досліджень, проведення теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень. Постановка фундаментальних досліджень, аналіз та обговорення отриманих результатів виконувалися здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи доповідались на: XIII, XIV, XV, XVI, XVII Міжнародних науково-технічних конференціях «Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения материалов» (м. Одеса, 2005 р., 2006 р., 2007 р., 2008 р., 2009 р.); Міжнародних науково-технічних конференціях «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (м. Харків, 2005 р., 2006 р., 2008 р., 2009 р.); VI Всеросійській студентській науково-практичній конференції «Химия и химическая технология в XXI веке» (м. Томськ, 2005 р.); «Международных конференциях огнеупорщиков и металлургов» (м. Москва, 2006 р., 2009 р., 2010 р.); науково-технічній конференції з міжнародною участю «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (м. Москва, 2007 р.); III Між-

народній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Химия и современные технологии» (м. Дніпропетровськ, 2007 р.); XVII Українській конференції з неорганічної хімії (м. Львів, 2008 р.); I Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (м. Харків, 2009 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Новейшие достижения в области импортозамещения и производстве строительных материалов и перспективы их развития» (м. Мінськ, 2009 р.); Всеросійській конференції, присвяченій 110-річчю з дня народження члена-кореспондента АН СРСР П.Г. Стрелкова «Современные проблемы термодинамики и теплофизики» (м. Новосибірськ, 2009 р.); четвертій Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2010 р.).

Публікації. Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 24 наукових працях, серед них: 1 монографія, 11 статей у наукових фахових виданнях, 2 патенти України на винахід, 1 патент України на корисну модель.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, додатків, списку літератури. Загальний обсяг дисертації становить 186 сторінок, з них: 48 рисунків за текстом; 4 рисунки на 4 окремих сторінках; 25 таблиць за текстом; 1 таблиця на 1 окремій сторінці; 4 додатки на 15 сторінках; список використаних джерел з 179 найменувань на 20 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичне значення роботи.

Перший розділ присвячено огляду стану виробництва периклазовуглецевих матеріалів за кордоном та в Україні. Проаналізовано науково-технічну інформацію щодо основних властивостей периклазовуглецевих виробів та технічних особливостей їх виготовлення. Розглянуто вимоги до периклазовуглецевих вогнетривів згідно до діючих стандартів.

Проаналізовано сучасний стан питання створення конкурентноздатних периклазовуглецевих матеріалів в Україні. Встановлено, що основною задачею є розробка технологій імпортозамінюючих периклазовуглецевих матеріалів, які б задовольнили потреби вітчизняних металургійних підприємств, з високими експлуатаційними характеристиками.

На основі аналізу літературних даних поставлено задачі, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети.

У другому розділі наведено характеристики сировинних матеріалів, обґрунтовано вибір методик досліджень, надано опис розрахункових методів досліджень, використаних у роботі.

Для виробництва безвипалюваних периклазовуглецевих зразків використовували такі сировинні матеріали: спечений периклаз, плавлений периклаз, гра-

фіт, антиоксиданти – алюмінієвий порошок і карбід кремнію, уротропін, порошкоподібну фенолформальдегідну смолу німецького виробництва, рідку фенолформальдегідну смолу 4-х видів: смолу німецького виробництва марки FL 9831, смоли українського виробництва марок СП 1001, СП 1001/2 і СП 1001/2-1. Як модифікатори було використано елементоорганічні речовини та золи на їх основі. Термообробку зразків проводили при температурі 180 – 200 °С протягом 10 год.

Властивості зразків вогнетривких матеріалів визначались за стандартними методиками: межа міцності при стисканні (ГОСТ 4071-94), уявна щільність та поруватість (ГОСТ 2409-95). Шлакостійкість визначали тигельним методом. Фізико-хімічні процеси, які відбуваються при термообробці сировинних сумішей визначали за допомогою методу диференціально-термічного аналізу на приборі ОД-103М. Визначення фазового складу матеріалу виконували за допомогою рентгенофазового (ДРОН-3М) методу аналізу. Мікроструктуру периклазовуглецевого матеріалу досліджували на шліфах та аншліфах за допомогою поляризаційних мікроскопів МИН-8 та Nu-2Е. Вивчення будови чотирикомпонентної системи виконували за допомогою сучасних методів дослідження багатоконпонентних систем. Оптимізацію технологічних параметрів проводили із залученням методів планування експерименту, а саме повного факторного.

У **третьому розділі** наведено результати теоретичних досліджень будови чотирьохкомпонентної системи $\text{Mg} - \text{O} - \text{C} - \text{Al}$ та процес взаємодії модифікаторів з фенолформальдегідною смолою.

Проведено тетраедрацію системи $\text{Mg} - \text{O} - \text{C} - \text{Al}$ (рис. 1).

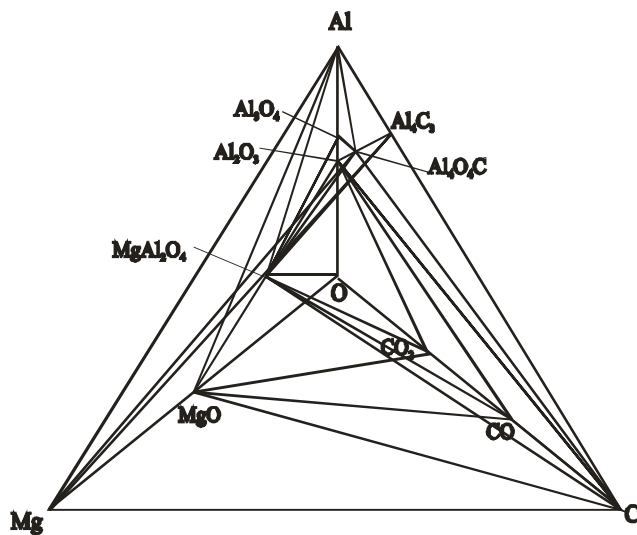


Рис. 1. Тетраедрація системи $\text{Mg} - \text{O} - \text{C} - \text{Al}$ в температурному інтервалі 1239 – 2000 К

Експлуатація периклазовуглецевих вогнетривів відбувається в окисному середовищі.

При використанні як антиоксиданту – 2 – 4 % алюмінію за результатами термодинамічних розрахунків, встановлено, що перспективними для технологічної розробки є склади які розташовані в тетраедрі $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{C} - \text{CO}$.

Встановлено процес взаємодії модифікаторів з фенолформальдегідною смолою та наведено приклад впровадження елементоорганічної речовини в порожнинах резитної структури конденсованої при 180 – 200 °С смоли при модифікуванні фенолформальде-

гідної смоли елементоорганічною речовиною (рис. 2).

Можливість взаємодії елементоорганічної речовини з групами OH^- смоли в порожнинах резитної структури призводить до зшивання полісилоксанових зв'язків $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ зі зв'язками $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ резитної структури, що викликає підвищення властивостей матеріалів на цих модифікованих смолах, у першу чергу, міцності.

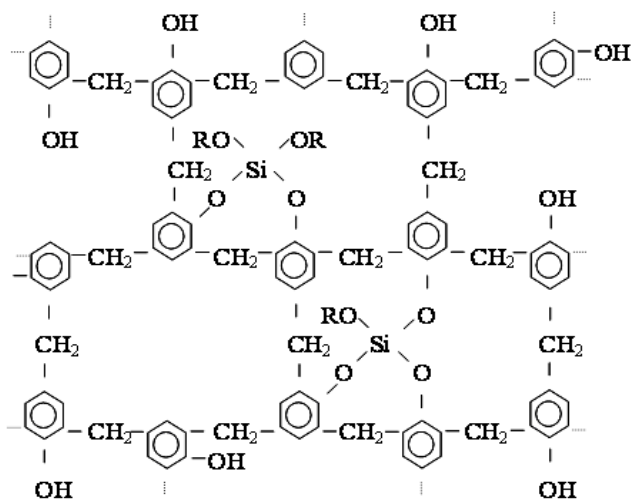


Рис. 2. Структурна формула модифікованої резитної структури фенолформальдегідної смоли

мообробці до 1000 °С зменшуються (рис. 3), що свідчить про підвищення вмісту вуглецю в модифікованих смолах.

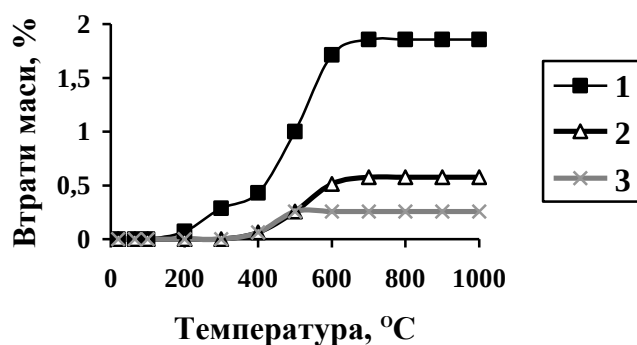


Рис. 3. Залежність втрати маси від температури для чистих та модифікованих фенолформальдегідних смол (наповнювач корунд):

1 – смола марки FL 9831, 2 – смола марки FL 9831, модифікована елементоорганічною сполукою, 3 – смола марки FL 9831, модифікована золем на основі елементоорганічної речовини

У цьому випадку порожнини резитної структури є нанореакторами для синтезу β -SiC із компонентів створеного клатрату. Елементоорганічна речовина в процесі карбонізації фенолформальдегідної смоли впроваджується в резитну структуру, яка утворюється при карбонізації смоли, та утворює хімічні зв'язки Si-C між елементоорганічною речовиною і продуктом карбонізації смоли, що і є прообразом майбутнього тетраедру SiC – антиоксиданту, який синтезується в нанореакторі.

Встановлено, що при введенні модифікаторів втрати маси при тер-

Це пояснюється утворенням сполук впровадження елементоорганічної речовини в порожнинах резитної структури та синтезом β -SiC із компонентів композиції елементоорганічна речовина – фенолформальдегідна смола.

Четвертий розділ присвячено експериментальним дослідженням впливу різних технологічних факторів на властивості безвипалюваних модифікованих периклазовуглецевих матеріалів.

Рентгенографічно підтверджено синтез карбіду кремнію в процесі служби периклазовуглецевих вогнетривів.

Експериментально встановлено можливість заміни рідкої фенолформальдегідної смоли марки FL 9831 при виробництві периклазовуглецевих вогнетривів ($P_{\text{відк}} - 15,7 \%$, $\rho_{\text{уяв}} - 2,7 \text{ г/см}^3$, $\sigma_{\text{ст}} - 26,0 \text{ МПа}$) на вітчизняну смолу марки СП 1001/2 з одержанням більш щільної структури матеріалів ($P_{\text{відк}} - 14,7 \%$, $\rho_{\text{уяв}} - 2,8 \text{ г/см}^3$, $\sigma_{\text{ст}} - 32,0 \text{ МПа}$).

Підтверджено можливість підвищення фізико-механічних властивостей периклазовуглецевих матеріалів при модифікуванні фенолформальдегідних смол різною кількістю елементоорганічної речовини (табл. 1).

Властивості периклазовуглецевих матеріалів
на модифікованій фенолформальдегідній смолі (ФФС)

Показники	№ складу											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Марка рідкої ФФС	СП 1001				FL 9831				СП 1001/2			
Кількість елементоорганічної речовини, мас. %	–	0,5	1,0	1,5	–	0,5	1,0	1,5	–	0,5	1,0	1,5
ρ , г/см ³	2,70	2,78	2,79	2,82	2,70	2,87	2,84	2,84	2,80	2,85	2,89	2,90
$P_{\text{відкр.}}$, %	16,2	13,9	14,3	13,1	15,7	9,8	10,9	9,0	14,7	10,5	7,3	7,0

Введення елементоорганічної речовини призводить до зниження відкритої поруватості та підвищенню міцності при стисканні (рис. 4) термооброблених зразків при 180 – 200 °С, що пояснюється кращим зшиванням компонентів матеріалу з модифікованим зв'язуючим.

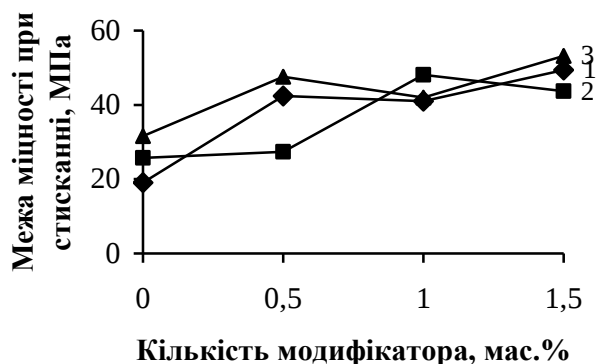


Рис. 4. Залежність межі міцності при стисканні від кількості модифікатора для периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 180 – 200 °С; вид ФФС:
1 – СП-1001, 2 – FL-9831, 3 – СП-1001/2

мальдегідних смол при температурі 620 – 645 °С (рис. 5), що робить процес експлуатації вогнетривів екологічно безпечнішим, і при цьому збільшується кількість скоксованого вуглецю в шихті, що обумовлює менші втрати маси при термообробці до 1000 °С периклазовуглецевих шихт на модифікованих смолах (рис. 6). При введенні модифікатора втрати маси при термообробці до 1000 °С зменшуються внаслідок додаткового захисту коксу, що утворюється в результаті карбонізації фенолформальдегідної смоли, від окиснення в результаті ущільнення вуглецевої зв'язки.

Встановлено, що модифікування фенолформальдегідної смоли та одного з компонентів шихти – графіту також призводить до підвищення міцності ($\sigma_{\text{ст}} > 80$ МПа), щільності ($\rho_{\text{уяв}} > 2,81$ г/см³) і зменшення поруватості ($P_{\text{від}} < 10$ %)

Органічна складова шихти не тільки контактує з зернами мінеральної частини вогнетриву, вона крім цього, проникає в макро- та мікротріщини, у відкриті пори та по площинам спайності мінерального наповнювача. Такий ефект досягається за рахунок модифікування фенолформальдегідної смоли елементоорганічною сполукою, яка підвищує текучість зв'язуючої маси.

Модифікування фенолформальдегідних смол елементоорганічною речовиною призводить до зменшення термодеструкції фенолформальдегідних смол.

периклазовуглецевих виробів, що обумовлюється кращим зшиванням компонентів матеріалу з модифікованою зв'язкою, а модифікування графіту поліпшує його адгезію до модифікованої фенолформальдегідної смоли, що додатково захищає його від окиснення, тим самим підвищуючи експлуатаційні властивості матеріалу.

Досліджено вплив кількості модифікаторів: елементоорганічної речовини ($Z_1 = 0,5 - 1,5 \%$), золю на її основі ($Z_2 = 0,25 - 0,75 \%$) та фенолформальдегідної смоли СП 1001/2 ($Z_3 = 3,0 - 4,0 \%$) на характеристики міцності периклазовуглецевих матеріалів, при використанні як наповнювача плавленого (y_1), так і спеченого (y_2) периклазу, за допомогою повного факторного експерименту, та отримано такі залежності:

$$y_1 = 50,9 - 6,7 \cdot Z_2 + 8,1 \cdot Z_3 - 1,9 \cdot Z_1 Z_2 + 3,3 \cdot Z_1 Z_3 - 1,0 \cdot Z_2 Z_3 - 1,9 \cdot Z_1 Z_2 Z_3,$$

$$y_2 = 49,8 + 5,1 \cdot Z_1 - 4,8 \cdot Z_2 + 7,3 \cdot Z_3 + 3,5 \cdot Z_1 Z_3 - 1,2 \cdot Z_2 Z_3 - 3,4 \cdot Z_1 Z_2 Z_3.$$

Встановлено, що оптимальна кількість елементоорганічної речовини, золю та фенолформальдегідної смоли, що вводять до периклазовуглецевих матеріалів при використанні як наповнювача плавленого, так і спеченого периклазу становить, мас. %: 1,5, 0,25, 4 відповідно, підтверджує можливість підвищення міцності вогнетривів на модифікованій елементоорганічною речовиною фенолформальдегідній смолі.

Досліджено вплив різних антиоксидантів (Al та SiC) на фізико-механічні властивості периклазовуглецевих матеріалів при модифікуванні фенолформальдегідної смоли СП 1001/2-1 та графіту. Встановлено, що дрібнодисперсний карбід кремнію, який введено до складу шихти, важко рівномірно розподілити, в результаті чого не досягаються ті показники властивостей, як при самоармуванні зв'язуючої маси нанорозмірним карбідом кремнію.

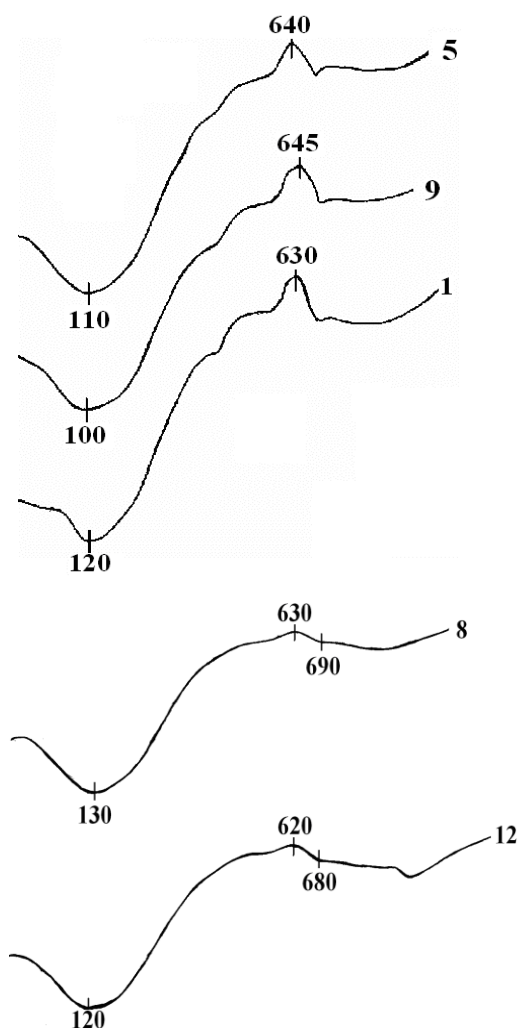


Рис. 5. ДТА криві периклазовуглецевих зразків (відповідно до табл. 1)

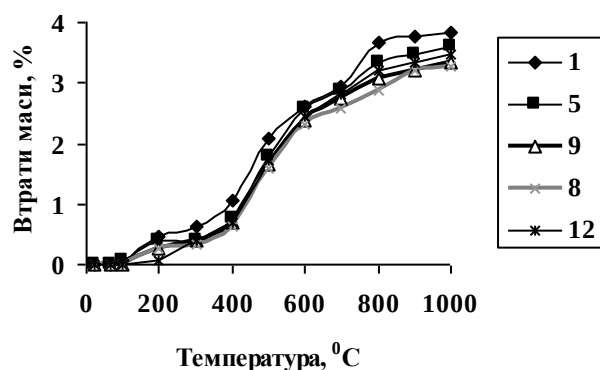


Рис. 6. Залежність втрати маси від температури (відповідно до табл. 1)

Використання елементоорганічної речовини і золю на її основі призводить до підвищення експлуатаційної надійності розроблених вогнетривів, що досягається за рахунок армування вуглецевої зв'язки між зернами MgO і графітом

наночастинками β -SiC в результаті фізико-хімічних перетворень компонентів шихти в процесі експлуатації. Для синтезу β -SiC джерелом вуглецю є вуглець коксового залишку фенолформальдегідної смоли і атомарний вуглець радикалів $(-\text{CH}_3)$ модифікаторів: $2(-\text{CH}_3) \rightarrow 2\text{C} + 3\text{H}_2$, а джерелом SiO, що утворюється за реакцією: $\text{SiO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{H}_2\text{O}$, є елементоорганічна речовина.

При конденсації фенолформальдегідної смоли при температурі 180 – 200 °C утворюється «резитна» структура смоляної зв'язки, при цьому в середині структури залишаються вільні групи -ОН, які взаємодіють з елементоорганічним модифікатором, як було розглянуто в розділі 3. При температурі 765 °C утворюються зародки нанорозмірного β -SiC, і синтез частинок карбіду кремнію продовжується в службі периклазовуглецевих виробів за реакцією $\text{SiO} + 2\text{C} \rightarrow \beta\text{-SiC} + \text{CO}$. Фазовий склад периклазовуглецевих матеріалів на рідкій фенолформальдегідній смолі FL 9831, термооброблених при 1000 °C, наведено на рис. 7.

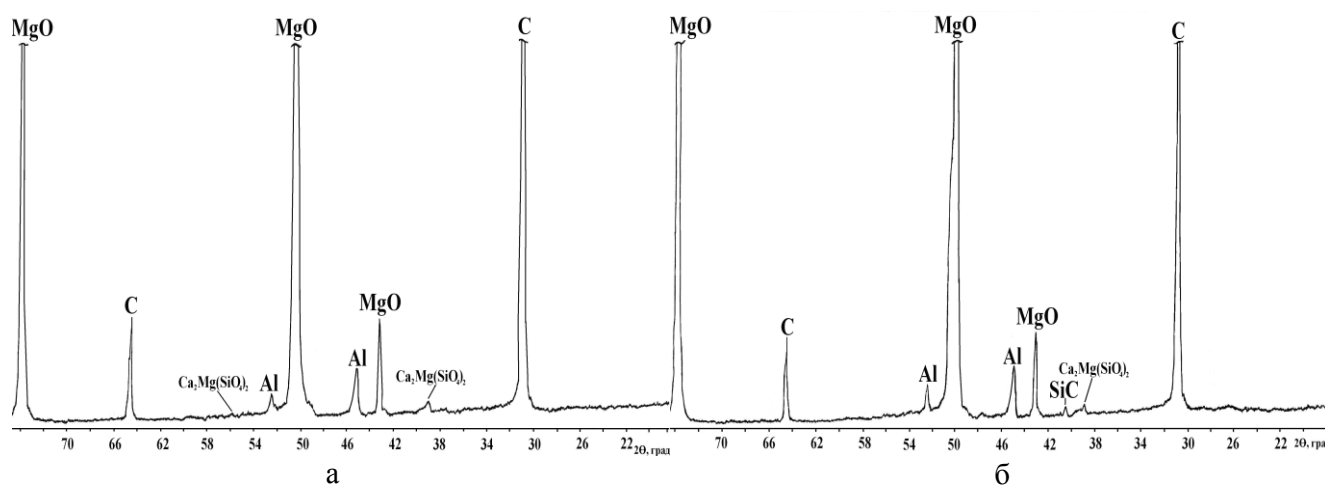


Рис. 7. Рентгенограми зразків, термооброблених при температурі 1000 °C:
а – без модифікаторів, б – з модифікаторами

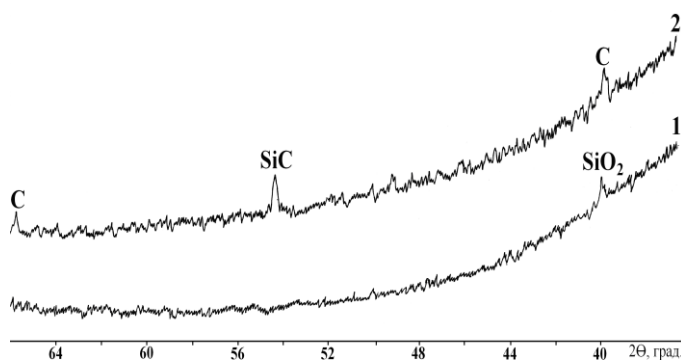


Рис. 8. Рентгенограми модифікованої фенолформальдегідної смоли марки СП 1001/2-1, термообробленої при 180 – 200 °C (1) і 1000 °C (2)

Встановлено, що модифікована елементоорганічною речовиною фенолформальдегідна смола СП 1001/2-1, у наслідок термообробки при температурі 180 – 200 °C є рентгеноаморфною і містить SiO_2 із елементоорганічної сполуки (рис. 8). При 1000 °C – містить вуглець, що утворився з фенолформальдегідної смоли у результаті її карбонізації, і карбід кремнію, що і підтверджує синтез карбіду кремнію з компонентів смоляних зв'язок і модифікаторів у процесі експлуатації розроблених периклазовуглецевих вогнетривів.

Утворені нанорозмірні наночастинки β -SiC, з одного боку ущільнюють вуглецеву зв'язку та підвищують міцність матеріалу в результаті армування вуглецевої зв'язки, а з іншого боку карбід кремнію може служити додатковим ан-

тиоксидантом, сприяючи підвищенню стійкості в службі до окиснення графіту розроблених периклазовуглецевих матеріалів.

В результаті проведених досліджень розроблено технологічну схему виробництва безвипалюваних периклазовуглецевих матеріалів на модифікованій фенолформальдегідній смолі (рис. 9).

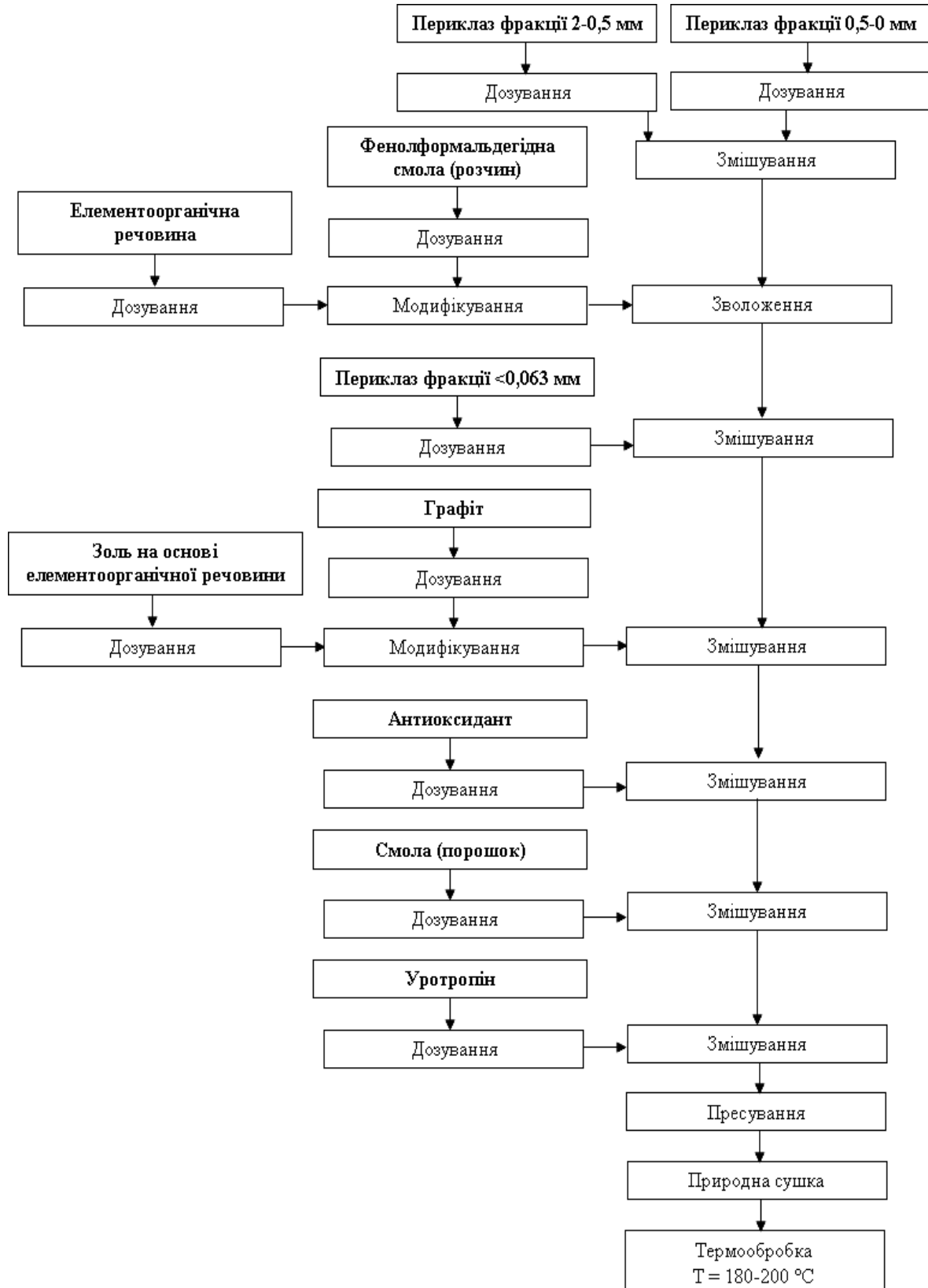


Рис. 9. Технологічна схема виробництва безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів

Встановлено, що при використанні модифікаторів можливо замінити плавлений периклаз на більш дешевий – спечений – при збереженні високих експлуатаційних характеристик (табл. 2) периклазовуглецевих вогнетривів на модифікованій фенолформальдегінній смолі.

Таблиця 2

Фізико-механічні показники периклазовуглецевих матеріалів в залежності від виду периклазового наповнювача

Показники	№ складу			
	13	14 (оптимальний)	15	16 (оптимальний)
Вид периклазу	плавлений		спечений	
П _{відкр} , %	12,2	8,0	14,5	8,1
$\rho_{уяв}$, г/см ³	2,77	2,85	2,69	2,81
$\sigma_{ст}$, МПа	37	75	34	81

Мікроструктура зразків як при використанні плавленого (склад № 13 – без модифікаторів і 14 – при використанні модифікаторів), так і спеченого периклазу (склад № 15 – без модифікаторів і № 16 – при використанні модифікаторів) є щільною і міцною, що доводить можливість використання в безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривах спеченого периклазу замість плавленого в шихтах з модифікованою фенолформальдегідною смолою.

Досліджено шлакостійкість периклазовуглецевих зразків (рис. 10).

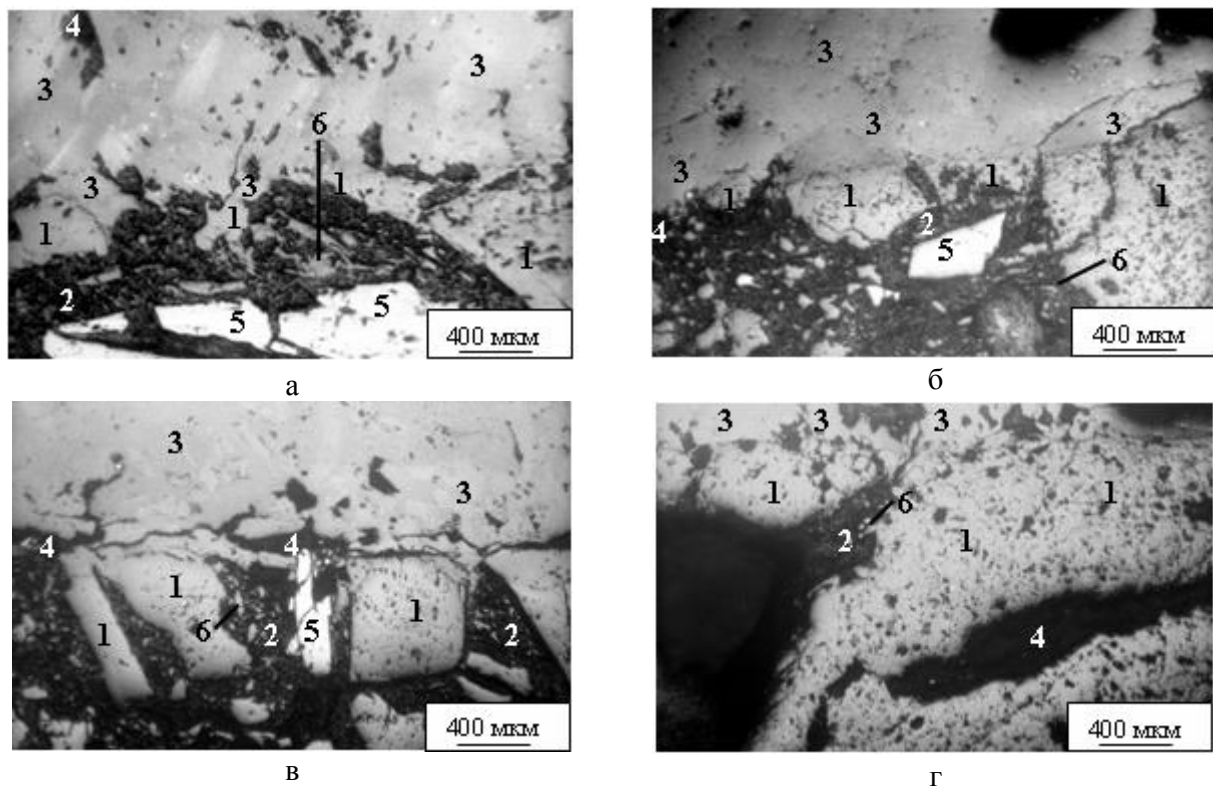


Рис. 10. Мікроструктура периклазовуглецевих зразків при взаємодії зі шлаком:

1 – периклаз, 2 – зв'язка, 3 – шлак, 4 – пори, 5 – графіт, 6 – шпінель;

а, в – плавлений периклаз, б, г – спечений периклаз; а, б – без використання модифікаторів;

в, г – при використанні модифікаторів

У всіх зразках візуально не спостерігається взаємодії шлаків з вогнетривом, шлак залишився в лунці у вигляді спеченого конгломерату.

Проникнення розплаву шлаку і взаємодія його з вогнетривом незалежно від виду периклазового наповнювача в шихті є незначною (відзначено невелику потужність робочих зон і невелику кількість новоутворень при взаємодії зі шлаком).

При введенні добавок, які модифікують, проникнення шлаку у вогнетрив зменшується. Це відбувається за рахунок утворення щільної плівки на контакті периклазовуглецевий вогнетрив – шлак у процесі служби (рис. 11), в якій синтезуються наночастинки карбіду кремнію із модифікованої зв'язки, що самоармують її, та MgAl_2O_4 у результаті взаємодії тонкомеленого MgO і алюмінію при дії температури в робочій зоні, синтез шпінелі також ущільнює структуру вогнетриву.

Плівка не змочується шлаком.

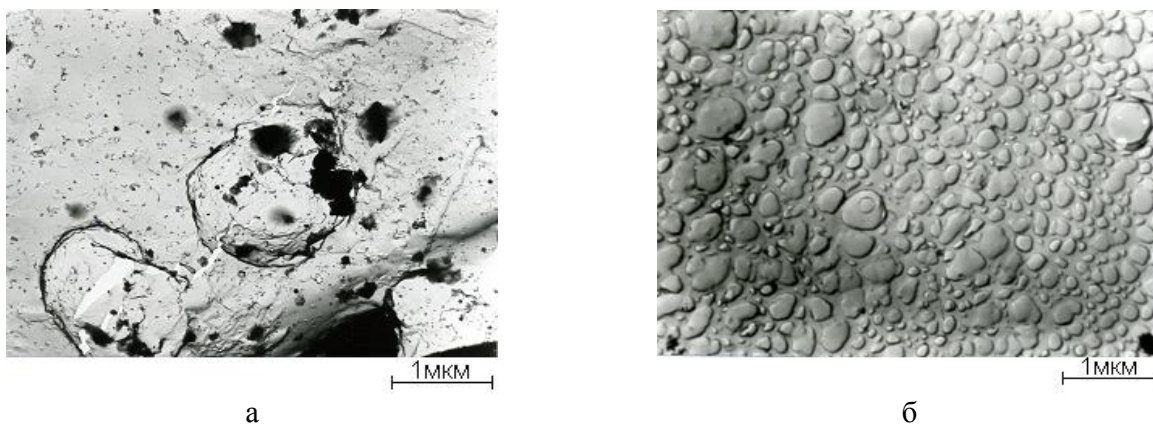


Рис. 11. Утворення плівки на контакті периклазовуглецевий вогнетрив – шлак у процесі служби:

а – поверхня вогнетриву над шлаком, б – на контакті зі шлаком

Рентгенофазовий аналіз незмінної зони зразка оптимального складу № 14 показав наявність таких фаз в матеріалі: MgO , C та MgAl_2O_4 , що підтверджує термодинамічні розрахунки.

У п'ятому розділі наведено дані щодо практичного використання результатів дисертаційної роботи. Ґрунтуючись на результатах наукових досліджень розроблена «Технологічна інструкція на типовий технологічний процес виготовлення модифікованих безвипалювальних периклазовуглецевих вогнетривких виробів».

У порівнянні з аналогами (табл. 3) розроблена технологія безвипалюваних модифікованих периклазовуглецевих вогнетривких виробів забезпечує:

- більш рівномірний розподіл фенолформальдегідної смоли в шихті;
- створення самоармованої наночастинками карбіду кремнію ущільненої вуглецевої зв'язки; зменшення кількості браку при формуванні;
- підвищення міцності термооброблених при температурі 180 – 200 °C виробів в 1,5 – 2 рази;
- зменшення витрат енергоресурсів;
- зниження собівартості виробів на 15 – 20 %.

Властивості периклазовуглецевих матеріалів

Країна	Фірма	Марка	Властивості		
			$\sigma_{ст}$, МПа	$P_{від}$, %	$\rho_{уяв}$, г/см ³
Австрія	Radex	PM 042	> 40	7,0	3,00
Китай	Mayerton	MSP-9712	40	6,0	3,00
Росія	Динур	ШПУ	45-60	8,0-10,0	2,90
	Комбінат «Магнезит»	ПУПК-6	> 40	8,0	–
Туреччина	Citozan Kuves	ZOO 2-y	60-80	9,0-12,0	2,90
Японія	Kurosaki Refractories	CMES	57	8,8	2,98
Розроблені матеріали		ПУ _{ПЛ}	75	8,0	2,85
		ПУ _{СП}	81	8,1	2,81

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичну задачу – розроблено склади мас та технологію імпортозамінюючих безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів на термореактивному зв'язуючому з високими фізико-механічними властивостями та підвищеною стійкістю до окиснення та дії шлаків.

За результатами роботи зроблено висновки:

1. Здійснено тетраедрацію системи $Mg - O - C - Al$, що дало можливість визначати фази матеріалу, які утворюються у процесі служби периклазовуглецевих матеріалів. Склади мас розробленого периклазовуглецевого матеріалу при температурах 1273 – 2000 К потрапляють в тетраedr $MgO - MgAl_2O_4 - C - CO$, що підтверджено петрографічним та рентгенофазовим аналізами.

2. Визначено ефективність використання елементоорганічної речовини і золю на її основі як модифікаторів фенолформальдегідної смоли та графіту на підвищення міцності безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів за рахунок дисперсійного зміцнення вуглецевої зв'язки між зернами периклазу. Запропоновано механізм утворення нанореактора в пустотах резитної структури скоксованої смоли для синтезу наночастинок карбіду кремнію із модифікаторів в вуглецевій матриці периклазовуглецевих матеріалів, синтез яких підтверджено рентгенографічно.

3. Розроблено склади мас та технологію безвипалюваних периклазовуглецевих матеріалів на модифікованій фенолформальдегідній смолі імпортного та вітчизняного виробництва при використанні різного виду периклазу як наповнювача. Встановлено можливість використання більш дешевого спеченого периклазу замість плавленого, при умові використання модифікованої елементоорганічною речовиною фенолформальдегідної смоли та модифікованого золю на основі елементоорганічної речовини графіту.

4. Визначено фізико-механічні властивості периклазовуглецевих матеріалів та встановлено оптимальні склади периклазовуглецевих матеріалів, в яких кількість фенолформальдегідної смоли, елементоорганічної речовини та золю на її основі відповідно дорівнює 4,0, 1,5 та 0,25 мас. %, незалежно від виду пе-

риклазового наповнювача.

5. Встановлено, що підвищення стійкості до окиснення та дії шлаків відбувається за рахунок утворення дисперсійнозміцненої частинками карбіду кремнію та шпінелі структури вуглецевої зв'язки. Показано можливість синтезу карбіду кремнію в процесі експлуатації периклазовуглецевих вогнетривів з елементів модифікованої елементоорганічною речовиною фенолформальдегідної смоли, що з одного боку підвищує міцність матеріалу в результаті ущільнення та самоармування вуглецевої зв'язки наночастинками, а з іншого боку синтезований нанорозмірний карбід кремнію служить антиоксидантом, сприяючи підвищенню стійкості до окиснення розроблених периклазовуглецевих матеріалів в службі.

6. Розроблено технологічні параметри виробництва безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів та видано рекомендації для подальшого використання розробленої технології. Розроблену технологію прийнято до впровадження на ТОВ «ПО«Укрспецогнеупор-Експорт» (м. Запоріжжя). Результати роботи використовуються в навчальних курсах при викладанні курсу "Виробництво вогнетривів" за фахом 091606 "Хімічна технологія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів" на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла й емалей НТУ"ХП" та при виконанні дипломних науково-дослідних робіт.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Борисенко О.Н. Углеродсодержащие модифицированные огнеупоры / Г.Д. Семченко, В.В. Повшук, Л.А. Анголенко, О.Н. Борисенко. – Харьков: Олейникова Ю.В., 2009. – 258 с.

Здобувачем представлено результати впливу технологічних факторів на властивості розроблених периклазовуглецевих вогнетривів з використанням в технології елементів золь-гель процесу.

2. Слепченко О.Н. (Борисенко О.Н.). Исследование взаимодействия модифицирующей добавки кремнийорганики с компонентами смоляного связующего / О.Н. Слепченко (О.Н. Борисенко), Г.Д. Семченко, Т.В. Соловей, А.А. Майборода // Вісник НТУ«ХП». – 2005. – № 27. – С. 51 – 56.

Здобувачем проаналізовано механізм взаємодії модифікуючої добавки з фенолформальдегідною смолою.

3. Слепченко О.Н. (Борисенко О.Н.) Исследование влияния вида кремнийорганического золя на свойства безобжиговых магнезиальноуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / О.Н. Слепченко (О.Н. Борисенко), А.А. Майборода, Г.Д. Семченко // Вісник НТУ«ХП». – 2005. – № 51. – С. 113 – 118.

Здобувачем проаналізовано результати дослідження впливу виду кремнійорганічного золю на властивості магнезіальноуглецевих матеріалів.

4. Борисенко О.Н. Высокопрочные периклазоуглеродистые огнеупоры на фенолформальдегидной смоле с модифицированием различных компонентов шихты / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, М.А. Чиркина, И.В. Касимова // Новые огнеупоры. – 2006. – № 7. – С. 52 – 55.

Здобувачем запропоновано способи модифікування різних компонентів шихти.

5. Борисенко О.Н. Дисперсионное упрочнение и самоармирование керамической матрицы – залог повышения качества композиционных материалов и огнеупоров / Г.Д. Семченко, И.Н. Опышко, И.Ю. Шутеева, О.Н. Борисенко, Е.Е. Старолат, Л.А. Анголенко, М.А. Чиркина, М.А. Кущенко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 9. – С. 13 – 18.

Здобувачем досліджено використання золь-гель методу для підвищення міцності периклазовуглецевих вогнетривів на фенолформальдегідній смолі.

6. Борисенко О.Н. Влияние фенолформальдегидной смолы отечественного и импортного производства на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / О.Н. Борисенко, М.А. Чиркина, Г.Д. Семченко, А.А. Муха // Вісник НТУ«ХП». – 2007. – № 26. – С. 128 – 133.

Здобувачем досліджено вплив різних фенолформальдегідних смол на властивості периклазовуглецевих вогнетривів.

7. Борисенко О.Н. Влияние вида модификатора и периклазового заполнителя на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 7. – С. 11 – 15.

Здобувачем досліджено вплив різних модифікаторів на властивості периклазовуглецевих вогнетривів та зроблено висновки.

8. Борисенко О.Н. Оптимизация составов MgO – С огнеупоров на модифицированной фенолформальдегидной смоле / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, А.В. Шаталова, В.В. Повшук, А.А. Муха // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравелла, 2008. – № 108. – С. 49 – 53.

Здобувачем запропоновано межі варіювання технологічних факторів та проаналізовано отримані результати.

9. Борисенко О.Н. Создание нанореакторов для синтеза наноразмерных бескислородных соединений / Г.Д. Семченко, И.Н. Опышко, О.Н. Борисенко, Л.А. Анголенко, Е.Е. Старолат, И.Ю. Шутеева, М.А. Кущенко // Вісник НТУ«ХП». – 2008. – № 38. – С. 162 – 166.

Здобувачем досліджено створення нанореактора в пустотах фенолформальдегідної смоли.

10. Борисенко О.Н. Влияние вида антиоксиданта и способа модифицирования графита на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, А.А. Муха, В.В. Повшук, С.В. Тищенко, Н.Ю. Кобец, Р.А. Разго-няев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 9. – С. 3 – 6.

Здобувачем досліджено вплив виду антиоксиданту та способу модифікування графіту на властивості периклазовуглецевих матеріалів.

11. Борисенко О.Н. Оптимизация технологических параметров производства периклазоуглеродистых изделий на модифицированной фенолформальдегидной смоле / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, К.В. Лысак, В.В. Повшук // Вісник НТУ«ХП». – 2009. – № 25. – С. 127 – 131.

Здобувачем проведено розрахунок за ПФЕ та зроблено висновки.

12. Борисенко О.Н. Исследование влияния модификаторов на свойства пе-

риклазоуглеродистых огнеупоров / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, В.В. Повшук, Л.В. Руденко, В.В. Лапин, Д.А. Бражник // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела, 2009. – № 109. – С. 22 – 26.

Здобувачем досліджено вплив різних модифікаторів на властивості периклазовуглецевих вогнетривів.

13. Пат. 79197 України, МПК⁷ C04B 35/035, C04B 35/622, C04B 35/04, C04B 35/63. Спосіб виготовлення магнезіальноуглецевого вогнетриву / Семченко Г.Д., Слепченко О.М. (Борисенко О.М.), Соловей Т.В.; заявник та патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № а200509095; заявл. 26.09.05; опубл. 25.05.07, Бюл. № 7.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо досягнень в напрямку виробництва периклазовуглецевих матеріалів.

14. Пат. 81490 України, МПК⁷ C04B 35/04, C04B 35/035, C04B 35/63. Склад для виготовлення магнезіальноуглецевого вогнетриву / Семченко Г.Д., Слепченко О.М. (Борисенко О.М.); заявник та патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № а200511584; заявл. 05.12.05; опубл. 10.01.08, Бюл. № 1.

Здобувачем обґрунтовано раціональний склад шихти.

15. Пат. 46180 України, МПК⁹ C04B 35/565, B28B 1/00. Спосіб створення нанореактора для синтезу SiC / Семченко Г.Д., Борисенко О.М., Муха А.А., Кущенко М.О.; заявник та патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № u200906470; заявл. 22.06.09; опубл. 10.12.09, Бюл. № 23.

Здобувачем проведено патентний пошук та обґрунтовано спосіб створення нанореактора.

16. Слепченко О.Н. (Борисенко О.Н.). Повышение прочности безобжиговых магнезиальноуглеродистых огнеупоров / О.Н. Слепченко (О.Н. Борисенко), Г.Д. Семченко, Т.В. Соловей, С.В. Тищенко // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», Харьков, 26 – 27 апреля 2005 г. – Харьков: Каравелла, 2005. – С. 15 – 16.

Здобувачем проаналізовано можливості підвищення міцності периклазовуглецевих вогнетривів.

17. Борисенко О.Н. Улучшение физико-механических свойств безобжиговых периклазоуглеродистых огнеупоров / Г.Д. Семченко, О.Н. Борисенко, М.А. Чиркина, С.В. Тищенко // Новые огнеупоры: Тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов, Москва, 20 – 21 апреля 2006 г. – Москва: Интернет Инжиниринг, 2006. – № 4. – С. 53.

Здобувачем досліджено вплив різних технологічних факторів на властивості периклазовуглецевих вогнетривів.

18. Борисенко О.Н. Влияние элементов золь-гель технологии на свойства магнезиальноуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, И.В. Гасимова, М.А. Чиркина // Огнеупоры и

техническая керамика: Тез. докл. науч.-техн. конф. с междунар. участием «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», Москва, 27 – 29 сентября 2006 г. – Москва: Меттекс, 2007. – № 1. – С. 44 – 45.

Здобувачем досліджено можливість застосування золь-гель технологій при виробництві периклазовуглецевих матеріалів.

19. Борисенко О.Н. Принцип повышения прочности магнезиальноуглеродистых огнеупоров / О.Н. Борисенко, М.А. Чиркина, Г.Д. Семченко, А.А. Муха // Тез. доп. III Міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології», Дніпропетровськ, 22 – 24 травня 2007 р. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 183.

Здобувачем проаналізовані можливості підвищення міцності периклазовуглецевих матеріалів.

20. Борисенко О.Н. Шлакоустойчивость периклазоуглеродистых огнеупоров на модифицированной фенолформальдегидной смоле / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», Харьков, 23 – 24 апреля 2008 г. – Харьков: Каравелла, 2008. – С. 29 – 31.

Здобувачем досліджено вплив модифікаторів на шлакостійкість периклазовуглецевих матеріалів.

21. Борисенко О.Н. Разработка конкурентноспособной импортозамещающей технологии производства периклазоуглеродистых огнеупоров в Украине / Г.Д. Семченко, О.Н. Борисенко, В.В. Повшук // Материалы научн.-техн. конф. «Новейшие достижения в области импортозамещения и производстве строительных материалов и перспективы их развития», Минск, 25 – 27 ноября 2009 г. – Минск: БГТУ, 2009. – С. 225 – 228.

Здобувачем виконано дослідження та запропоновано технологію виготовлення периклазовуглецевих матеріалів.

22. Борисенко О.Н. Термодинамическая оценка фазообразований в системе $MgO - C - Al$ / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, Д.А. Бражник // Тез. докл. Всероссийской конференции, посвященной 110-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР П.Г. Стрелкова «Современные проблемы термодинамики и теплофизики», Новосибирск, 1 – 3 декабря 2009 г. – Новосибирск: ИХ СО РАН, 2009. – С. 57 – 58.

Здобувачем виконано термодинамічний аналіз системи $Mg - O - C - Al$.

23. Борисенко О.Н. Исследование взаимодействия фенолформальдегидной смолы с модификаторами при производстве периклазоуглеродистых материалов / О.Н. Борисенко // Тез. доп. четвертої Всеукраїнської конф. студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення», Донецьк, 16 – 18 березня 2010 р. – Донецьк: «Ноулідж», 2010. – С. 176.

24. Борисенко О.Н. Импортозамещающие безобжиговые периклазоуглеродистые материалы / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, В.В. Повшук // Новые огнеупоры: Тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов, Москва, 22 – 23 апреля 2010 г. – Москва: Интернет Инжиниринг, 2010. – № 4. – С. 43 – 44.

Здобувачем запропоновано оптимальні склади мас та вивчено шлакостій-

кість.

АНОТАЦІЇ

Борисенко О.М. Безвипалювані периклазовуглецеві матеріали підвищеної стійкості до окиснення. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2011 р.

Дисертацію присвячено розробці складів мас та технології імпортозаміюючих безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів на термореактивному зв'язуючому з високими фізико-механічними властивостями та підвищеною стійкістю до окиснення і дії шлаків за рахунок використання в технології елементів золь-гель процесу та Al антиоксиданту.

Вивчено будову та проведено тетраедрацію системи $Mg - O - C - Al$.

Досліджено вплив модифікаторів на експлуатаційні характеристики безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів на рідких фенолформальдегідних смолах різного виробництва. Встановлено, що використання модифікованої фенолформальдегідної смоли дозволяє одержати безвипалювані периклазовуглецеві матеріали з підвищеною міцністю не тільки на плавленому, але й на спекеному периклазі з підвищенням експлуатаційних характеристик. Досліджено вплив модифікаторів на шлакостійкість периклазовуглецевих матеріалів.

Встановлено синтез карбіду кремнію в процесі експлуатації периклазовуглецевих вогнетривів, що з одного боку підвищує міцність матеріалу в результаті самоармування матриці вуглецевої зв'язки наночастинками карбіду кремнію, а з іншого боку синтезований нанорозмірний β -SiC може служити антиоксидантом, сприяючи підвищенню стійкості до окиснення розроблених периклазовуглецевих матеріалів.

Розроблено склади мас та технологічну схему безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів на модифікованій фенолформальдегідній смолі.

Ключові слова: технологія вогнетривів, фазові рівноваги, безвипалювані периклазовуглецеві матеріали, антиоксидант, фенолформальдегідна смола, модифікатор, стійкість до окиснення.

Борисенко О.Н. Безобжиговые периклазоуглеродистые материалы повышенной стойкости к окислению. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2011 г.

Диссертация посвящена разработке составов масс и технологии импортозамещающих безобжиговых периклазоуглеродистых огнеупоров на термореактивном связующем с высокими физико-механическими свойствами и повышенной стойкостью к окислению и действию шлаков при использовании в технологии элементов золь-гель процесса и антиоксиданта Al.

Исследовано строение и проведена тетраэдрация системы $Mg - O - C - Al$.

Установлен процесс взаимодействия модификаторов с фенолформальдегидной смолой и предложен механизм синтеза карбида кремния. Элементоорганическое соединение в процессе карбонизации фенолформальдегидной смолы встраивается в резитную структуру, которая образуется при карбонизации смолы, и образует химические связи $Si-C$, что и является прообразом будущего тетраэдра SiC , который синтезируется в нанореакторе, которым являются пустоты резитной структуры.

Изучено влияние модификаторов на стойкость к окислению периклазоуглеродистых материалов. Установлено, что при введении элементоорганических соединений и золь на их основе потери массы при термообработке до $1000\text{ }^{\circ}C$ уменьшаются, что свидетельствует о повышении содержания углерода в модифицированных смолах и объясняет образование соединений внедрения модификаторов в резитной структуре и синтез карбида кремния. Для синтеза карбида кремния источником углерода является углерод коксового остатка фенолформальдегидной смолы и атомарный углерод радикалов ($-CH_3$) модификаторов, и источником SiO – элементоорганическое соединение и золь на его основе.

Установлено, что модифицирование фенолформальдегидной смолы элементоорганическим соединением, а также одновременное модифицирование фенолформальдегидной смолы элементоорганическим соединением и одного из компонента шихты золом на основе этого элементоорганического соединения, приводит к повышению физико-механических характеристик периклазоуглеродистых материалов, а именно повышению плотности, прочности и снижению открытой пористости, что повышает качество данных огнеупоров в службе.

Показано, что использование модифицированной фенолформальдегидной смолы дает возможность получить безобжиговые периклазоуглеродистые материалы с повышенной прочностью не только на плавном периклазе, но и на спеченном с повышением эксплуатационных характеристик.

Исследовано влияние модифицирующих добавок на шлакоустойчивость периклазоуглеродистых огнеупоров. Установлено, что проникновение расплава шлака и взаимодействие его с огнеупорами независимо от периклазового наполнителя незначительно (наблюдается небольшая мощность рабочих зон и незначительное количество новообразований). Стойкость к шлаку модифицированных периклазоуглеродистых огнеупоров повышается за счет образования плотной пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак в процессе службы, в которой синтезируются наночастицы карбида кремния и шпинели.

В процессе эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров установлен синтез карбида кремния из элементов элементоорганического соединения и фенолформальдегидной смолы, что с одной стороны повышает плотность и прочность материала в результате самоармирования углеродистой связки между зернами периклаза наночастицами $\beta-SiC$, а с другой стороны служит антиоксидантом, способствуя повышению стойкости к окислению разработанных периклазоуглеродистых материалов в процессе эксплуатации.

Разработаны составы масс и технологическая схема импортозамещающих безобжиговых периклазоуглеродистых материалов на модифицированной фе-

20

нолформальдегидной смоле. Технология принята к внедрению.

Ключевые слова: технология огнеупоров, фазовые равновесия, безобжиговые периклазоуглеродистые материалы, антиоксидант, фенолформальдегидная смола, модификатор, стойкость к окислению.

Borisenko O.N. Non-fired periclase-carbon materials of the raised stability to oxidation. Manuscript.

Thesis for Candidate of Technical Sciences degree on the specialty 05.17.11 – technology of hard-melting nonmetallic materials. – National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”, Kharkiv, 2011.

Dissertation is devoted to development of compositions of the masses and technology of import-substituting non-fired periclase-carbon refractories on the base of thermosetting binding with high physical-mechanical properties and increased stability to oxidation and the action of slag using the elements of sol-gel process and aluminium antioxidant.

It has been investigated the structure of $Mg - O - C - Al$ system and carried out its tetrahedriting.

The influence of modifiers action on operating characteristics of non-fired periclase-carbon refractories on the base of liquid phenol-formaldehyde resins has been studied. It is established that use of modified phenol-formaldehyde resin permits to receive non-fired periclase-carbon materials with high strength on the base of both melted and sintered periclase and increases the operating characteristics. The influence of modifier acting on slag resistance of periclase-carbon materials has been researched.

Is established the possibility of silicon carbide synthesis during the operation of periclase-carbon refractories, that increases the strength of material in result of self-reinforced of matrix by nanosized particles of silicon carbide, and on the other hand, the synthesized nanoscale β -SiC can serve as antioxidant, promoting to increase of stability to oxidation of developed periclase-carbon materials.

The composition and technological scheme of non-fired periclase-carbon refractory production on modified phenol-formaldehyde resins has been elaborated.

Key words: technology of refractory, phase balance, non-fired periclase-carbon materials, antioxidant, phenolformaldehyde resin, modifier, stability to oxidation.

Def-

Відповідальний за випуск
канд. техн. наук, проф. кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХПІ”
Федоренко О.Ю.

Підписано до друку 10.01.2011 р. Формат 60х84/16.
Папір офсетний. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.
Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Замовлення № 058749

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
