

*Г.Д. СЕМЧЕНКО*, д-р техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
*Л.А. АНГОЛЕНКО*, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
*А.С. КАТЮХА*, инж., НТУ «ХПИ»,  
*С.В. РОСТОВСКАЯ*, инж., НТУ «ХПИ»,  
*Н.Ю. КОБЕЦ*, мл. научн. сотр., НТУ «ХПИ»

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПОЗИЦИЯХ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiC – C – ВОЛОКНО – ПЛАСТИФИКАТОРЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ ДО 1000 °С**

Исследованы физико-химические процессы при термообработке композиций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiC – C – волокно с разными пластификаторами. Установлено подобие и различие в интенсивности термодеструкции волокна в композиции при использовании разных пластификаторов и при введении разного количества волокна. Установлено, что на процессы потери массы большее влияние оказывает количество введенного в массы волокна, а физико-химические процессы превращения ВГЦ перекрывают термические эффекты процессов, происходящие при нагревании волокна и пластифицирующих добавок. Среди экзотермических эффектов превалирует эффект превращения волокна и термодеструкции геля в интервале температур 300 – 400 °С при малом количестве волокна в массах.

**Ключевые слова:** гель, волокно, пластификатор, термодеструкция, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, C.

**Постановка проблемы.** Материалы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiC – C широко применяются в металлургической промышленности в виде готовых изделий и неформованных огнеупоров для изготовления футеровок тепловых агрегатов. В композиции Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiC – C можно вводить различное количество SiC и графита в зависимости от назначения материала и требований к его стойкости. С целью защиты графита от окисления в массы вводятся антиоксиданты, среди которых наиболее эффективным является Si.

В настоящее время на металлургические предприятия поставляются материалы композиции Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiC – C с разными технологическими добавками, которые предназначены не только для защиты графита от окисления, но и улучшающие их удобоукладываемость и способствующие интенсификации процесса сушки и спекания набивных футеровок из этих бетонных масс.

Для улучшения удобоукладываемости бетонов можно использовать пластификаторы и фибру.

Для повышения плотности материалов на основе алюмосиликатных на-

полнителей разных фракций и цементной суспензии в состав шихт вводят различные пластификаторы, в том числе, глину, триполифосфат натрия, С-3 и др. Для обеспечения легкоукладываемости масс при выполнении футеровочных работ и более высокой плотности футеровки большое внимание уделяют именно введению пластификаторов и их влиянию на растекание шамотных масс. Именно их использование при разработке технологии неформованных огнеупоров, в том числе композиции  $Al_2O_3 - SiC - C$ , должно приводить к улучшению укладываемости бетона, повышению его плотности и эксплуатационных характеристик материала. Каждая добавка оказывает свое влияние на физико-химические процессы как при твердении масс на цементном вяжущем, так и в процессе взаимодействия его с различными компонентами шихты.

**Цель данной работы** – исследовать физико-химические процессы в композициях  $Al_2O_3 - SiC - C$  с различными технологическими добавками.

**Содержание исследований.** Физико-химические процессы в композициях  $Al_2O_3 - SiC - C$  с введением различного количества МЦ волокна и различных пластифицирующих добавок при нагревании исследовали методом ДТА на приборе ОД 102 М системы Паулик, Паулик и Эрдей при нагревании композиций с добавками от комнатной температуры до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . До нагревания массы твердели на воздухе.

Зависимость показателя предела прочности при сжатии в разные сроки твердения показана на рис. 1.

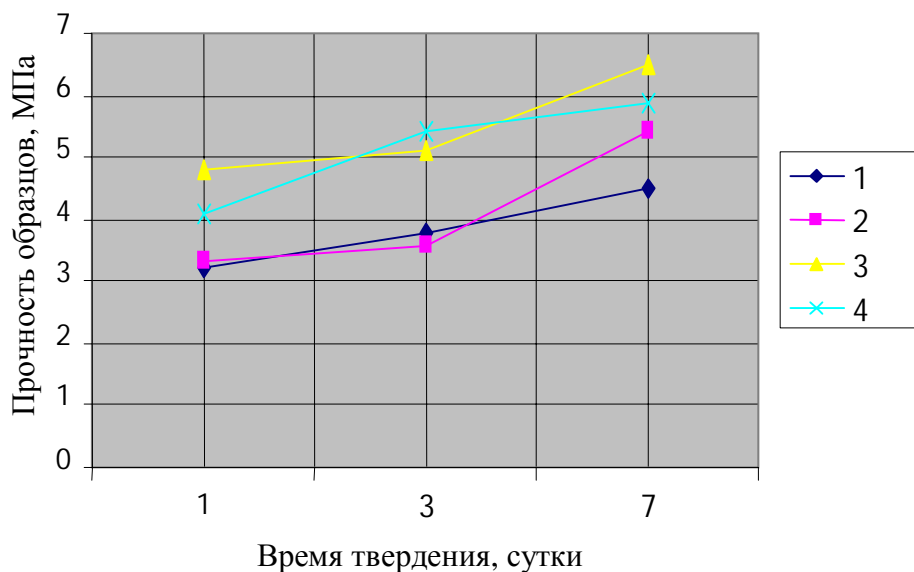


Рис. 1 – Зависимость прочности образцов от времени твердения и времени смешивания мелкодисперсной части наполнителя с термопластом ТП-12

Как видно из рис. 1, прочность твердеющей массы увеличивается со временем твердения и зависит от введения добавки пластификатора ТП-12. С увеличением времени смешивания компонентов с пластификатором и волокном прочность исследуемых масс увеличивается на 25 – 30 %. Для улучшения растекаемости можно вводить разное количество волокна.

Самотведающие низкоцементные корундовые массы на вяжущем Gorkal –70 с добавкой МЦ волокна для улучшения растекаемости массы нагревали до 1000 °С. Физико-химические превращения при нагревании масс изучали с помощью метода ДТА.

Термодеструкция волокна протекает обычно в узкой области температур 250 – 350 °С и сопровождается интенсивным уменьшением массы волокна и его усадкой, на месте волокна образуются открытые поры. В результате термодеструкции МЦ волокна образуются летучие соединения ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  и углеводороды), а также левоглюкозинат, смолы и углеродный остаток. При термодеструкции сначала проходит дегидратация волокон, а затем деполимеризация целлюлозы, более глубокий распад образующихся промежуточных продуктов (альдегидов, кетонов, кислот и др.) и образование углеводородных полимеров [1 – 9].

Механизм термодеструкции целлюлозы включает 2 основные стадии: дегидратацию и последующий разрыв связей  $C - O$  между кольцами. Разрыв колец по связям  $C - O$  происходит с выделением  $CO_2$ ,  $CO$  и  $H_2O$ , а разрыв самих связей  $C - O$ , не входящих в кольца, приводит к образованию левоглюкозинового и гидроксилсодержащих осколков.

На термодеструкцию целлюлозы вероятно влияют минеральные составляющие и примеси композиции  $Al_2O_3 - SiC - C$ . Кривые ДТА масс с добавкой 1 та 3 % МЦ волокна представлены на рис. 2. На кривых ДТА отмечены два эндоэффекта при 80 °С и 530 °С, которые соответственно отвечают за обезвоживание цементного вяжущего и разложение  $Ca(OH)_2$ . Экзоэффекты при 360 °С та 460 °С отвечают за термодеструкцию МЦ волокна и окисление его осколков. Потери массы корундового бетона с добавкой МЦ волокна практически одинаковы при введении 1 та 3 % МЦ волокна и составляют соответственно 7,3 и 7,5 %.

Дегидратация является основной реакцией при термодеструкции целлюлозы, протекает обычно в интервале 200 – 280 °С, но на кривых ДТА композиции  $Al_2O_3 - SiC - C$  с 1 или 3 % МЦ волокна практически незаметна. Процессы, происходящие при нагревании цемента перекрывают эффект процессов

термодеструкции волокна. При введении меньшего количества волокна эти эффекты еще менее заметны.

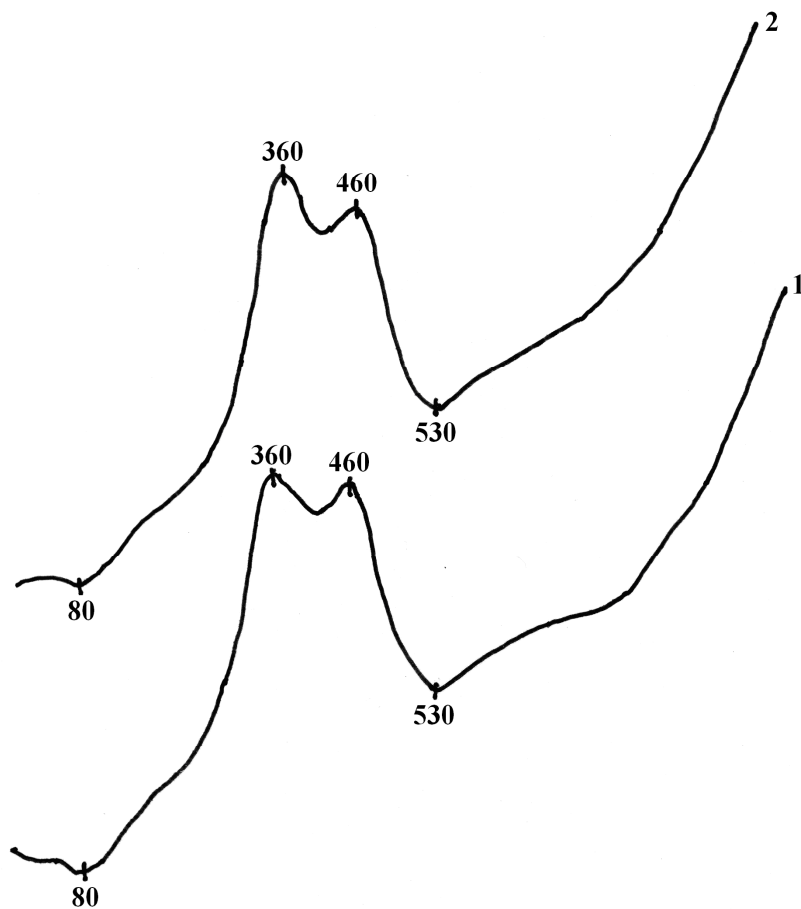


Рис. 2 – Кривые ДТА корундовых масс с добавкой МЦ волокна: 1 – 3 % МЦ волокна; 2 – 1 % МЦ волокна.

Далее проводили исследования физико-химических процессов при нагревании бетонных масс с малыми добавками МЦ волокна и пластификаторов. Кривые ДТА масс с добавкой 0,1 та 0,5 % МЦ волокна представлены на рис. 3. На кривых ДТА выявлено два эндоэффекта при 80 и 530 °С, которые соответственно отвечают за обезвоживание цементного вяжущего и разложение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Экзоэффекты при 360 °С и 460 °С отвечают за термодеструкцию МЦ волокна и окисление осколков. Потери массы корундового бетона с добавкой МЦ волокна практически одинаковые при введении 0,1 и 0,5 % МЦ волокна и составляют 7,3 и 7,5 % соответственно.

Анализ исследований показывает, что введение в состав шихты огнеупорной корундовой массы органического МЦ волокна с разными пластификаторами по-разному влияет на качественные показатели термообработанных

образцов. Так, при введении 0,1 %, 0,3 % и 0,5 % МЦ волокна совместно с пластификатором ТПФ уменьшает прочность материала, а введение в качестве пластификатора Термопласта приводит к улучшению физико-механических свойств материала. Установлено, что наиболее оптимальным можно считать состав шихты № 6, в котором содержится МЦ волокно в количестве 0,3 % и 1 % Термопласта (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристика составов экспериментальных шихт

Экспериментальные шихты		
Компонент шихты	Фракционный состав, мм	Количество, %
Корунд плавленный	3,0 – 2,5	16
	1,25	12
Электрокорунд	1,25 – 0,63	6
	0,315	5
Карбид кремния	1,25 – 0,63	6
	0,63 – 0,315	5
	< 0,315	25
Глина ДН-2	0,315	12,5
Цемент «Gorkal-70»	< 0,315	12,5
Кремний	< 0,63	1
Графит	< 0,63	1
Волокно МЦ	–	0,1 – 0,5
ЭТС – 40	–	1
Триполифосфат Na	> 0,315	1
Термопласт	–	1

Оптимальный состав шихты использовали в дальнейших исследованиях. Была проведена термообработка образцов при температуре 800 °С и обжиг при температуре 1450 °С (выдержка 2 часа).

Сравнивая кривые ДТА на рис. 3, можно сделать следующие выводы: ТП и гель ЭТС-40 оказывают подобное влияние на физико-химические процессы в корундовых массах на ВГЦ.

При использовании ТПФ (1 %) на кривой ДТА эндотермический эффект при 530 °С, ответственный за разложение остатков  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в цементе, сопровождается незначительными потерями, которые составляют 0,9 %. Общие потери после термообработки массы при 1000 °С составляют 8 %.

Когда в массу вводят 1 % ЭТС-40 (рис.4), потери массы при нагревании бетона до 100 °С составляют 6,3 %, потери массы при 530 °С также возрас тают на 0,9 %, а общин потери после нагревания – 8,1 %.

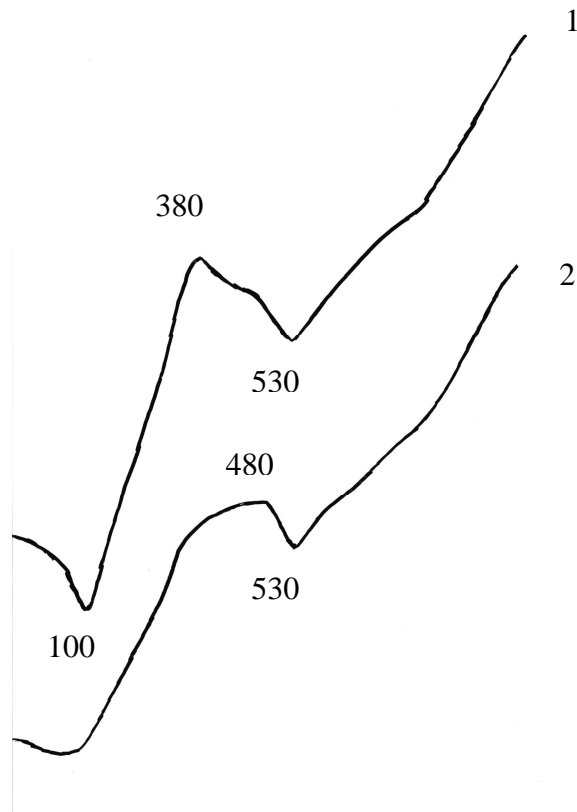


Рис. 3 – Кривые ДТА композиций  $Al_2O_3 - SiC - C$  с добавкой 0,1 % волокна на ВГЦ с добавкой: 1– 1 % ТП, 2 – 1 % ЭТС-40.

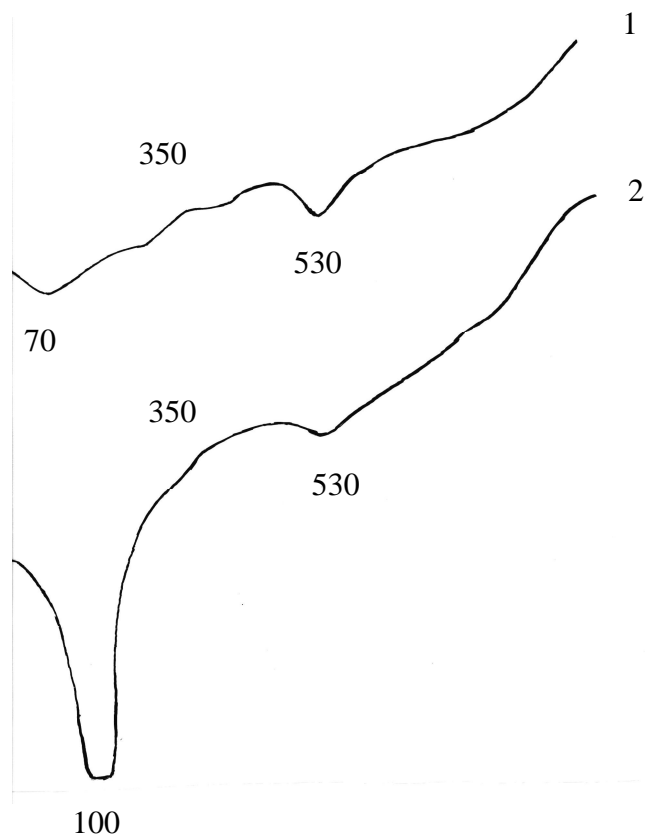


Рис. 4 – Кривые ДТА композиций  $Al_2O_3 - SiC - C$  на ВГЦ с: 0,1 % волокна и добавкой, %: 1 – ТПФ, 2 – ЭТС-40/76.

Небольшой экзоэффект на кривых ДТА при 350 °С отвечает термодеструкции волокна и термодеструкции геля.

Исследовали влияние большего количества волокна (рис. 5) на физико-химические процессы при нагревании бетонной массы, модифицированной 1 % ЭТС-40. Установлено, что потери масс одинаковые после термообработки при 1000 °С и составляют 2,2 %. Потери состоят из потерь от термодеструкции волокна (1 %) и потерь при разложении  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

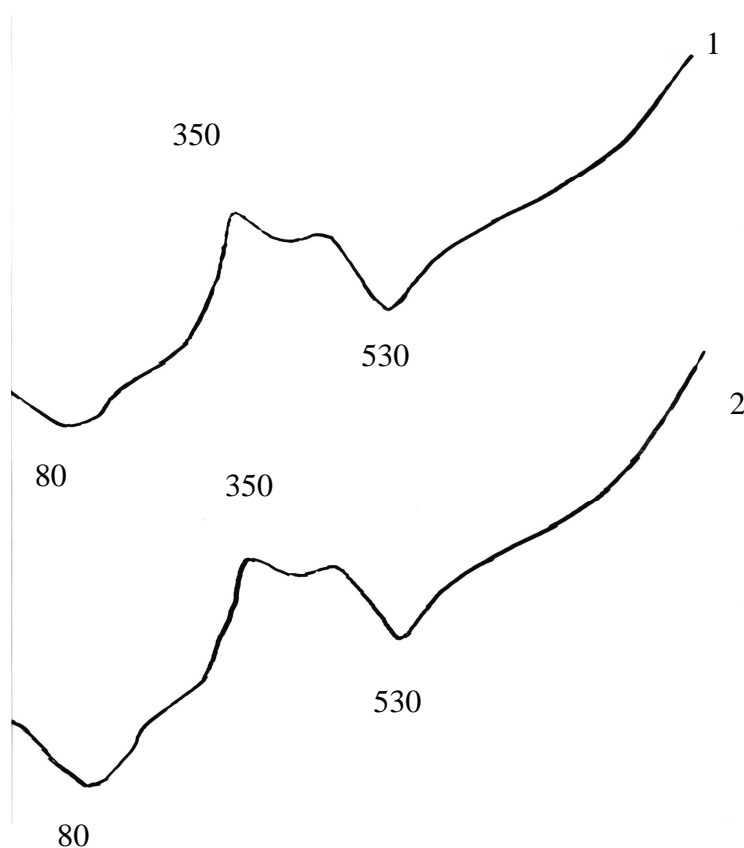


Рис. 5 – Кривые ДТА композиций  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$  с добавкой 1,0 % волокна без (1) и с 1% ЭТС-40 в качестве пластифицирующей добавки

Экзоэффект при 380 °С при использовании большего количества МЦ волокна увеличивается по сравнению с экзоэффектом на кривых ДТА с 0,1 % волокна, что можно объяснить термодеструкцией большего количества метилцеллюлозного волокна в этой массе.

Использование Термопласта вместо ТПФ практически не изменяет общую сумму потерь массы при нагревании. При введении 1 % ЭТС-40 вместе с Термопластом потери массы при термообработке снижаются на 20 % и составляют около 6 %. Причем, потери нарастают постепенно, начиная со 100 °С. Экзотермический эффект сдвигается в сторону более высоких

температур, что свидетельствует о трудности разложения Термопласта по сравнению с ТПФ.

**Выводы.** Таким образом, в результате исследований композиции  $Al_2O_3 - SiC - C$  на ВГЦ цементе с добавкой волокна и технологических пластифицирующих добавок установлено, что на процессы потери массы большее влияние оказывает количество волокна, физико-химические процессы превращения 3 % ВГЦ цемента перекрывают термические эффекты процессов, происходящих при нагревании волокна и пластифицирующих добавок. В целом, превалирует экзотермический эффект термодеструкции волокна и геля ЭТС 40/60 в интервале температур 300 – 400 °С при малом количестве введенного волокна.

**Список литературы:** 1. *Роговин З.А.* Химия целлюлозы / *З.А. Роговин.* – М.: Химия, 1972. – 520 с. 2. *Конкин А.А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / *А.А. Конкин.* – М.: Химия, 1974. – 372 с. 3. *Голова О.П.* Химические превращения целлюлозы при тепловом воздействии / *О.П. Голова* // Успехи химии. – 1976. – Том 44, № 8. – С. 1454 – 1474. 4. Целлюлоза и ее производные / под ред. *Н. Байкля, Л. Сегала*; [перевод с англ. под ред. *З.А. Роговина*]. – М.: Мир, 1974. – Том 2. – 1974. – 512 с. 5. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров / *С. Мадорский.* – М.: Мир, 1967. – 328 с. 6. *Кмррет О.* Сравнение термических свойств целлюлозных волокон методом газовой хроматографии / *О. Кмррет, А. Когерман* // Изв. АН ЭССР. – 1987. – Том 36, № 4. – (Серия: Химия). – С. 299 – 302. 7. *Кленкова П.И.* Структура и реакционная способность целлюлозы / *П.И. Кленкова.* – Л.: Наука, 1976. – 367 с. 8. *Лукс Р.В.* Термический анализ структурных модификаций целлюлозы / *Р.В. Лукс, Г.Е. Домбург, Г.П. Веверис* // Химия древесины. – 1989. – № 3. – С. 20 – 23. 9. *Baker R.P.* Thermal decomposition of cellulose / *R.P. Baker* // J. Therm. Anal. – 1975. – Vol. 8. – P. 163 – 173.

**Referens:** 1. *Rogovin Z.A.* Himija celljulozy / *Z.A. Rogovin.* – Moscow: Himija, 1972. – 520 s. 2. *Konkin A.A.* Uglerodnye i drugie zharostojkie voloknistye materialy / *A.A. Konkin.* – Moscow: Himija, 1974. – 372 s. 3. *Golova O.P.* Himicheskie prevrashhenija celljulozy pri teplovom vozdeystvii / *O.P. Golova* // Uspehi himii. – 1976. – Vol. 44, № 8. – S. 1454 – 1474. 4. Celljuloza i ee proizvodnye / pod red. *N. Bajklza, L. Segala*; [perevod s engl. pod red. *Z.A. Rogovina*]. – Moscow: Mir, 1974. – Vol. 2. – S. 327 – 360. 5. *Madorskij S.* Termicheskoe razlozhenie organicheskikh polimerov / *S. Madorskij.* – Moscow: Mir, 1967. – 328 s. 6. *Kmrret O.* Sravnenie termicheskikh svojstv celljuloznyh volokon metodom gazovoj hromatografii / *O. Kmrret, A. Kogerman* // Izv. AN JeSSR. – 1987. – Vol. 36, № 4. – S. 299 – 302. 7. *Klenkova P.I.* Struktura i reakcionnaja sposobnost' celljulozy / *P.I. Klenkova.* – Leningrad: Nauka, 1976. – 367 s. 8. *Luks R.V.* Termicheskij analiz strukturnyh modifikacij celljulozy / *R.V. Luks, G.E. Domburg, G.P. Veveris* // Himija drevesiny. – 1989. – № 3. – S. 20 – 23. 9. *Baker R.P.* Thermal decomposition of cellulose / *R. Baker P* // J. Therm. Anal. – 1975. – Vol. 8. – P. 163 – 173.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 10.07.14.*



**Физико-химические процессы в композициях  $Al_2O_3 - SiC - C$  – волокно – пластификаторы при нагревании до  $1000\text{ }^\circ C$  / Г.Д. СЕМЧЕНКО, Л.А. АНГОЛЕНКО, А.С. КАТЮХА, С.В. РОСТОВСКАЯ, Н.Ю. КОБЕЦ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 113 – 121. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.**

Досліджено фізико-хімічні процеси при термообробці композицій  $Al_2O_3 - SiC - C$  – волокно з різними пластифікаторами. Встановлено подібність і різниця інтенсивності процесів термодеструкції волокна в композиції при використанні різних пластифікаторів та при введенні різної кількості волокна. Встановлено, що на процеси втрати маси більший вплив здійснює кількість введеного в маси волокна, а фізико-хімічні процеси перетворення ВГЦ перебивають термічні ефекти процесів, що відбуваються при нагріванні волокна і пластифікуючих добавок. Серед екзотермічних ефектів превалує ефект перетворення волокна і термодеструкції гелю в інтервалі температур  $300 - 400\text{ }^\circ C$  при малій кількості волокна в масах.

**Ключові слова:** гель, волокно, пластифікатор, термодеструкція,  $Al_2O_3$ , SiC, C.

**Physical and chemical processes in compositions  $Al_2O_3 - SiC - C$  – fiber – plasticizing agents during heating to  $1000\text{ }^\circ C$  / G.D. SEMCHENKO, L.A. ANGOLENKO, A.S. KATYUKHA, S.V. ROSTOVSKAYA, N.Yu KOBETS // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 113 – 121. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.**

Physical and chemical processes occurring during heat treatment of  $Al_2O_3 - SiC - C$  – fiber compositions with different plasticizing agents have been investigated. Similarity and distinction in intensity of thermodestruction of fiber in composition has been established while using different plasticizing agents and introducing of different amount of fiber. It has been established that the amount of the fiber entered into masses has a greater impact on processes of loss of weight, and physical and chemical processes of transformation of high alumina cement block the thermal effects of processes occurring at heating of fiber and plasticizing additives. Among exothermic effects the effect of transformation of fiber and thermodestruction of gel in the range of temperatures of  $300 - 400\text{ }^\circ C$  prevails at small amount of fiber in masses.

**Keywords:** gel, fibre, plasticizer, thermal destruction,  $Al_2O_3$ , SiC, C.