UDC 541.123.2-666.3

High-density ceramic materials based on silicon carbide with additions of aluminum nitride / *G.K. SAFARALIEV, SH.SH. SHABANOV, G.D. KARDASHOVA, R.R. AHMEDOV* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 104 – 112. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

Work is devoted to establishment of regularities of synthesis and technological aspects of formation of ceramic materials on the basis of carbide of silicon and aluminum nitride by a method of hot pressing, and also to research of its structural properties. Results of the phase analysis of a ceramic sample of SiC – AlN are given in work (70 % weight. SiC), the hot pressing received by a method when using technical carbide of silicon.

Keywords: silicon carbide, aluminum nitride, ceramic materials, hot pressing, agglomeration, structure, phase analysis.

УДК 666.762

Г.Д. СЕМЧЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
В.В. ПОВШУК, асп. НТУ «ХПІ»,
О.М. БОРИСЕНКО, канд. техн. наук, ст. препод., ХНЕУ, Харків,
О.Є. СТАРОЛАТ, наук. співроб., НТУ «ХПІ»

ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОГО МОДИФІКАТОРА НА ВЛАСТИВОСТІ ПЕРИКЛАЗОВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВМІСТОМ 15 – 20 % ГРАФІТУ

Вступ. Впровадження нових технологічних процесів в металургії суттєво впливає на стан вогнетривкої промисловості [1].

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-ківш тощо [2].

Проблеми підвищення якості металу, покращення техніко-економічних показників в металургійній промисловості пов’язано з рівнем виробництва та якості вогнетривких матеріалів [3].

У виробництві формованих вогнетривких виробів намітилася тенденція зменшення випуску до мінімуму звичайних вогнетривів, зниження виробництва матеріалів, в технології яких використовували пеки та кам’яновугільні

© Г.Д. Семченко, В.В. Повшук, О.М. Борисенко, О.Є. Старолат, 2014

смоли в якості зв'язок, зростає використання в металургії більш якісних оксидновуглецевих виробів, в першу чергу периклазовуглеглецевих [4, 5], використання яких дозволило значно підвищити стійкість футерівок металургійних агрегатів [6] за рахунок високих механічних, термічних та хімічних властивостей. Периклазовуглецеві вогнетриви мають велику перспективу широко використовуватися в металургії [7**]**.

В технологіях периклазовуглецевих вогнетривів важливим є розробка нових комплексних антиоксидантів та армування наночастками вуглецевої зв'язки периклазовуглецевої матриці для підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей вогнетривів.

Зменшення окиснення вуглецю досягають шляхом використання в шихтах різних антиоксидантів, серед яких Mg. Si, Ni та Al, SiC тощо **[**8].

Для зменшення окиснення вуглецю у вогневогнетриві можливо створення покриття поверхні частинок вуглецю захисними шарами [9] оксидів ($A1_2O_3$, SiO_2, TiO_2 і ZrO_2, NiO) або карбідів (SiC).

Синтез та введення прекурсорів ніколвміщуючого антиоксиданту до складу периклазовуглецевих вогнетривів разом із Al та SiC, виявлення їх впливу на властивості та структуру матеріалу і його шлакостійкість представляє значний науковий та практичний інтерес.

Поставлено задачу розробки нового технологічного процесу виготовлення нанозпрочнених периклазовуглецевих вогнетривів з використанням золь-гель процесу для виготовлення комплексного модифікатора графіта.

Мета даної роботи – виявлення впливу комбінованого модифікатора фенолформальдегідної смоли – розчину золю з добавкою хлориду ніколу – на властивості периклазовуглецевих вогнетривів при використанні в шихті значної кількості (15 – 20 %) графіту.

Експериментальна частина. Периклазовуглецеві вогнетриви виготовляли із плавленого периклазу марки ПУК (MgO 98,96 %) трьох фракцій, лускатого графіту марки ГЕ (ГОСТ 7478-75), антиоксиданту Al ПА4 (ГОСТ 6058-78), фенолформальдегідної смоли порошкоподібної марки FP 6227 та рідкої марки СП 1001/2-1(ТУ У 24.1-30634438.002.:2003), уротропіну (ГОСТ 1381-73) та ЕТС-40 (ГОСТ 25371-84) і розчину $NiCl_2$ (ГОСТ 4038-79) в якості модифікаторів рідкої смоли та графіту.

Склади шихт представлено в табл. 1.

Технологія виготовлення периклазовуглецевих зразків включає такі операції: зернисті фракції 2 – 1 і 1 – 0 мм периклазу покривали модифікова-

ною фенолформальдегідною смолою, потім додаваои вібропомел периклазу (< 0,08 мм), ретельно перемішуввали, додавали наступні компоненти шихти: модифікований графіт, антиоксидант, порошкоподібну смолу, уротропін і ще раз ретельно перемішували до утворення гомогенної суміші. Загальний час перемішування складав 30 хв.

Смолу модифікували 1 % ЕТС-40, графіт – гідролізатом ЕТС–40/80 із 20 % розчином $NiCl_2$.в мішалках. Графіт та гідролізат з 20 % р-ном $NiCl_2$ до шихти додавали згідно до плану повного факторного методу планування (табл. 2).

Зразки пресували на гідравлічному пресі П-125 при тиску 100 МПа. Після пресування зразки пров'ялювали 3 години. Термообробку зразків проводили в сушильній шафі при температурі 180 °С з витримкою 2 години за спеціальним режимом.

Таблиця 1 – Склади шихт периклазовуглецевих зразків

Компоненти в шихтах	Вміст компонентів, %, в шихтах				
	1	2	3	4	5
Плавлений периклаз фракції, мм:					
2 – 1	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0
1 – 0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
< 0,08	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Al пудра	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Уротропін	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Рідка ФФС марки FL 9831	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Порошкоподібна ФФС СП 1001 /2-1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Модифікатор (ЕТС–40)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Графіт	20,0	20,0	15,0	15,0	17,5
ЕТС 40/80 (з 20 % р-н $NiCl_2$)	1,75	0,25	1,75	0,25	1,0

Таблиця 2 – Рівень варіювання змінних компонентів шихти

Компоненти		min	max
X_1	Графіт	15	20
X_2	ЕТС 40/80 з $NiCl_2$	0,25	1,75

Результати та їх обговорення. Були визначені границя міцності при стисканні, відкрита поруватість, уявна щільність периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 180 ^oC (табл. 3).

Далі наведено матрицю планування ПФЕ (табл. 4) залежності «склад-межа міцності при стисканні» периклазовуглецевих зразків, де X_1 – графіт,

X_2 – комплексний модифікатор, $У_i$ –межа міцності зразків.

Таблиця 3 – Властивості периклазовуглецевих зразків термооброблених при температурі 180 °С

№ зразку	Міцність при стисненні, МПа			Відкрита поруватість, %			Щільність, г/см^3		
	σ_1	σ_2	$\sigma_{сер}$	$П_1$	$П_2$	$П_{сер}$	ρ_1	ρ_2	$\rho_{сер}$
1	20	20	20	12,3	12,6	12,45	2,63	2,62	2,625
2	22	22	22	12,5	12,7	12,6	2,62	2,63	2,625
3	20	17	18,5	13,7	14,1	13,9	2,65	2,64	2,645
4	22	21	21,5	15,1	13,5	14,3	2,61	2,67	2,64
5	21	14	17,5	12,2	11,5	11,85	2,63	2,66	2,645

Таблиця 4 – Матриця планування

N	X_0	X_1	X_2	X_1X_2	$У_1$	$У_2$	$У_{ср}$
1	+	+	+	+	20	20	20
2	+	+	–	–	22	22	22
3	+	–	+	–	20	17	18,5
4	+	–	–	+	22	21	21,5

Розрахункове значення критерію Фішера: $F_{роз} = 1,25/1,25 = 1$

Після перевірки адекватності отриманого рівняння за критерієм Фішера: $F_{табл}(f_{ад} = 2,\ f_0 = 4) = 6,94$, $F_{роз} < F_{табл}$, встановлено, що отримана модель адекватно описує процес.

Отримано рівняння регресії:

$$\overline{y}_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2,$$

де – $x_1 = \dfrac{z_1 - 20}{15}$, $x_2 = \dfrac{z_2 - 1,75}{0,25}$

Для залежності «склад – межа міцності при стисканні» периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 180 °С (рис. 1), отримано наступне рівняння регресії:

$$\overline{y}_{\text{міцність при Т = 180 °С}} = 29,25 - 5\,z_2$$

Аналіз рівняння показує, що при збільшенні кількості золь-гель композиції із добавкою хлориду ніколу, використаної для модифікування графіту,

міцність матеріалу при стисканні після нагрівання при 180 °С зменшується, що може бути пов'язано з підвищенням кількості виділеної води при термодеструкції золь-гель композиції.

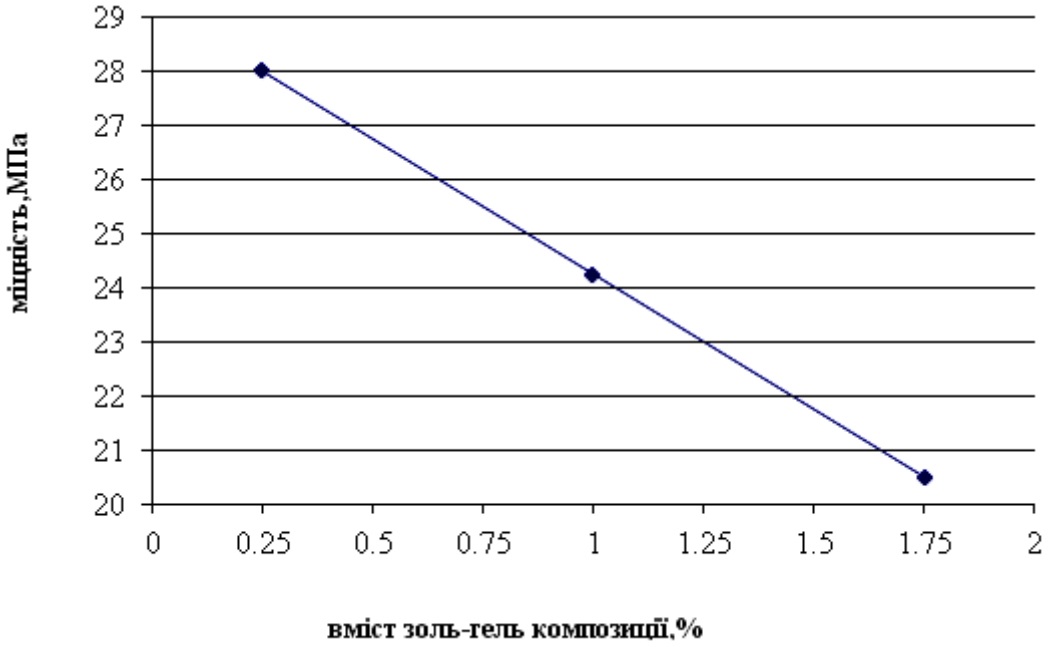

Рис. 1 – Залежність межі міцності при стисканні периклазовуглецевих вогнетривів, термооброблених при температурі 180 °С, від вмісту золь-гель композиції для модифікування графіту

Для залежності «склад – відкрита поруватість» периклазовуглецевих зразків (рис. 2), термооброблених при температурі 180 °С, отримано наступне рівняння регресії:

$$\overline{y}_{\text{поруватість при Т = 180 °С}} = 12{,}26 - 0{,}052z_1$$

Поруватість периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 180 °С при збільшенні вмісту графіту у масі з 15 до 20 % зменшується всього на 0,25 %.

Зміна кількості введеного графіту з 15 до 20 % не впливає на міцністні характеристики та поруватість периклазовуглецевих зразків, термооброблених при 180 °С, кількість введеного графіту і золь–гель композиції також не впливає на зміну уявної щільності периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 180 °С.

Введена комплексна золь–гель композиція на засаді гідролізату ЕТС-40 з розчином хлориду ніколу, як показали експерименти, не сприяла покра-

щенню міцністних характеристик периклазовуглецевих зразків при низькотемпературній термообробці

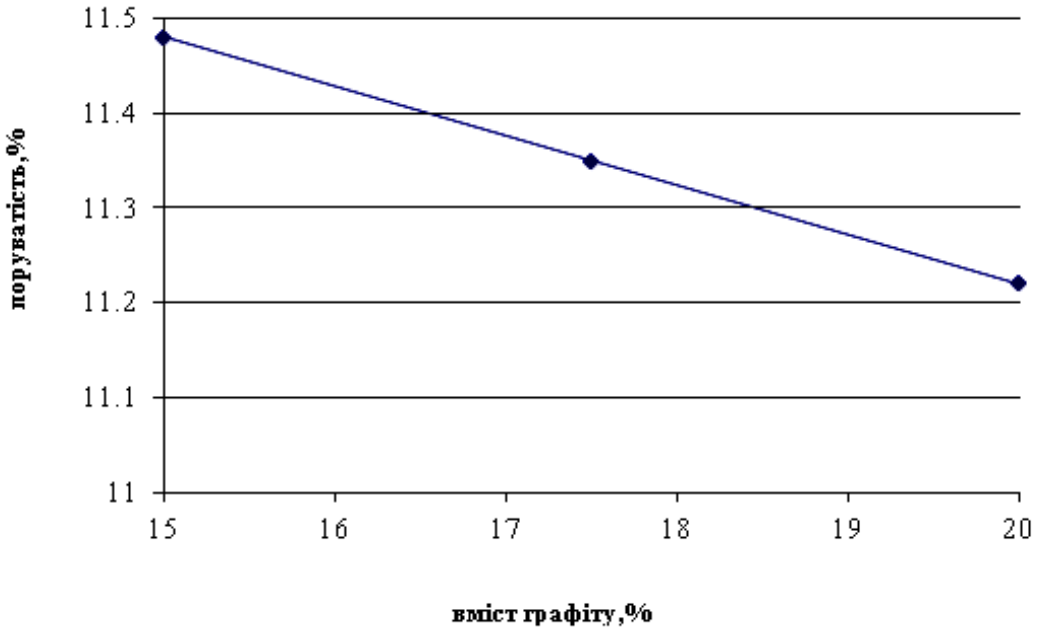

Рис. 2 – Залежність відкритої поруватості периклазовуглецевих вогнетривів, термооброблених при температурі 180 °С, від вмісту графіту, модифікованого ЕТС-40/80 + $NiCl_2$, в шихті

Властивості периклазовуглецевих зразків після випалу при 1400 °С представлено в табл. 5.

Таблиця 5 – Властивості периклазовуглецевих зразків, випалених при температурі 1400 °С

№	Міцність при стисненні, МПа			Відкрита поруватість, %			Уявна щільність, г/см^3		
	σ_1	σ_2	$\sigma_{сер}$	$П_1$	$П_2$	$П_{сер}$	ρ_1	ρ_2	$\rho_{сер}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	11	10	10,5	22,3	22,2	22,25	2,54	2,55	2,545
2	11	10	10,5	22	22	22	2,56	2,56	2,56
3	10	8	9	21	22,1	21,55	2,57	2,56	2,565
4	9	8	8,5	23	22,6	22,8	2,53	2,55	2,54
5	11	11	11	21,6	21,2	21,4	2,53	2,55	2,54

Для залежності «склад – межа міцності при стисканні» периклазовуглецевих зразків (рис. 3), випалених при температурі 1400 °С (отримано наступне рівняння регресії:

$$\overline{y}_{\text{міцність при Т = 1400 °С}} = 8{,}458 + 0{,}0583z_1$$

Аналіз рівняння показує, що при збільшенні кількості введеного графіту міцність зразків, термооброблених при 140 °С, при стисканні має збільшуватися, але експеримент показує, що маємо незначний зріст міцності при збільшенні кількості графіту на 5 %: всього 0,5 МПа.

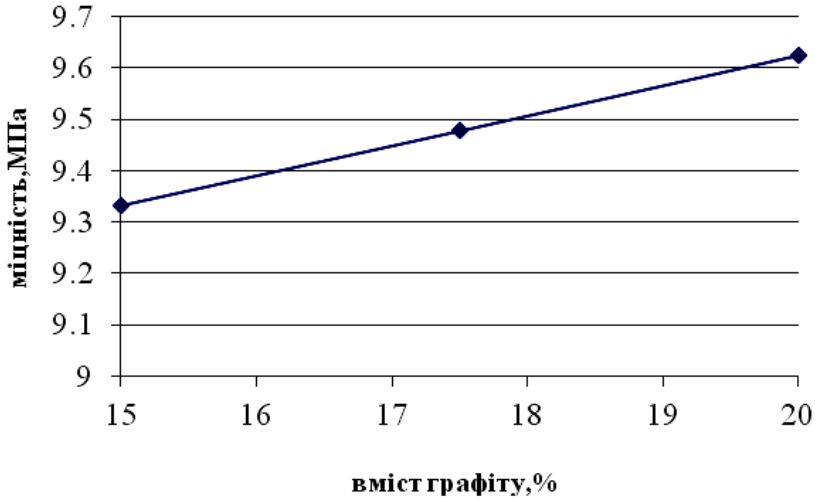

Рис. 3 – Залежність «склад – межа міцності при стисканні» периклазовуглецевих вогнетривів, термооброблених при температурі 1400 °С

Для залежності «склад – відкрита поруватість» периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 1400 °С (рис. 4) отримані наступні рівняння регресії:

$$\overline{y}_{\text{поруватість при Т = 1400 °С}} = 25{,}65 - 0{,}175z_1 - 2z_2 + 0{,}1z_1z_2$$

Аналіз рівняння показує, що на поруватість периклазовуглецевих зразків, термооброблених при 1400 °С, впливають обидва компоненти: як графіт, так і золь–гель композиція.

При збільшенні кількості компонентів (графіту або золь–гель композиції) окремо, поруватість зменшується.

При взаємодії компонентів поруватість матеріалу має збільшуватися в процесі експлуатації при 1400 °С поруватість вогнетриву, як показали експерименти, збільшується, але незначно, з 20 – 21 % до 22,0 – 22,9 %.

Кількість введеного графіту і золь–гель композиції не впливає на зміну уявної щільності периклазовуглецевих зразків, випалених при температурі 1400 °С.

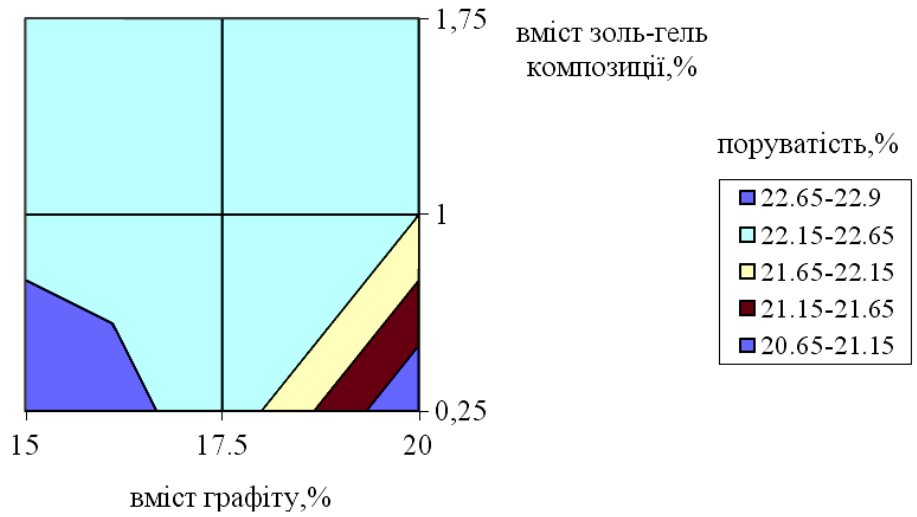

Рис. 4 – Залежність «склад – відкрита поруватість» периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі служби 1400 °С

Висновок.

Таким чином, в результаті експериментів встановлено, що при використанні в шихті периклазовуглецевих вогнетривів 15 – 20 % графіту та введенні комплексного модифікатора для захисту графіту на засаді гідролізату етилсилікату з добавкою розчину хлориду ніколу фізико-механічні властивості незначно підвищуються тільки після високотемпературного випалу.

При введенні в шихту 17,5 % графіту та 0,25 – 0,5 % золь-гель композиції поруватість може бути в межах 20,6 – 21,15 %.

При підвищенні вмісту графіту до 20 % при введенні золь-гель композиції в цій же кількості поруватість зростає до 22 %.

При підвищенні вмісту золь-гель композиції до 1,75 % незалежно від вмісту графіту (15 – 20 %) поруватість зростає незначно, не перевищуючи 23 %.

Модифікування графіту гідролізатом ЕТС-40/76 з використанням замість води розчину хлориду ніколу не приводить до бажаного зниження поруватості периклазовуглецевих вогнетривів при значній кількості (15 – 20 %) графіту в шихті.

Список літератури: **1**. *Аксельрод Л.М.* Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии / *Л.М. Аксельрод* // Новые огнеупоры. – 2011. – № 3. – С. 106 – 119. **2**. *Харахулах В.С.* Состояние сталелавильного производства на предприятих объединения «Металлургпром» и персектива его развития до 2015 г. / *В.С. Харахулах, В.В. Лесовой, В.М. Мельник* // Черная металургія. – 2010. – № 6. – С. 13 – 20. **3.** Огнеупорные материалы: справочник / Под ред. *Г. Роучка, Х. Вутинау*. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. – 392 с. **4.** *O'Doriscoll M.* Squeeze on fused magnesia supply & prices / *M. O'Doriscoll* // Industrial Minerals. – 2010. – № 7. – С. 21 – 23. **5.** *Кащеев И.Д.* Свойства и применение огнеупоров: справочное издание / *И.Д. Кащеев*. – М.: Теплотехник, 2004. – 352 с. **6.** *Кащеев И.Д.* Оксидноуглерордистые огнеупоры / *Кащеев И.Д.* – М.: «Ин-

термет Инжиниринг», 2000. – 265 с. **7**. *Zhang S.* Carbon containing casta-bles: current status and future prospects / *S. Zhang, W. Lee* // Brit. Cream. Trans. – 2002. – Vol. 101, Iss. 1. – P. 1 – 8. **8.** *Хорошавин Л.Б.* Магнезиальные огнеупоры: справ. изд. / *Л.Б. Хорошавин, В.А. Перепелицин, В.А. Кононов.* – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 576 с. **9**. *Сильвейра В.* Коллоидная обработка антиоксидантов для манипулирования микроструктурой в MgO – C кирпиче / *В. Сильвейра, Г. Фальк, Р. Клазен* // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 10. – С. 32 – 41.

References: 1. *Aksel'rod L.M.* Razvitie proizvodstva ogneuporov v mire i v Rossii, novye tehnologii / *L.M. Aksel'rod* // Novye ogneupory. – 2011. – № 3. – S.106 – 119. **2.** *Harahulah V.S.* Sostojanie stalelavil'nogo proizvodstva na predprijatih ob`edinenija «Metallurgprom» i persektiva ego razvitija do 2015 g. / *V.S. Harahulah, V.V. Lesovoj, V.M. Mel'nik* // Chernaja metallurgija. – 2010. – № 6. – S. 13 – 20. **3.** Ogneupornye materialy: spravochnik / Pod red. *G. Rouchka, H. Vutinau*. – Moscow: Intermet Inzhiniring, 2010. – 392 s. **4.** *O'Doriscoll M.* Squeeze on fused magnesia supply & prices / *M. O'Doriscoll* // Industrial Minerals. – 2010. – № 7. – S. 21 – 23. **5.** *Kashheev I.D.* Svojstva i primenenie ogneuporov: spravochnoe izdanie / *I.D. Kashheev*. – Moscow: Teplotehnik, 2004. – 352 s. **6.** *Kashheev I.D.* Oksidnouglerordistye ogneupory / *I.D. Kashheev*. – Moscow: «Intermet Inzhiniring», 2000. – 265 s. **7.** *Zhang S.* Carbon containing casta-bles: current status and future prospects / *S. Zhang, W. Lee* // Brit. Cream. Trans. – 2002. – Vol. 101, Iss. 1. – P. 1 – 8. **8.** *Horoshavin L.B.* Magnezial'nye ogneupory: sprav. izd. / *L.B. Horoshavin, V.A. Perepelicin, V.A. Kononov* . – Moscow: Intermet Inzhiniring, 2001. – 576 s. **9.** *Sil'vejra V.* Kolloidnaja obrabotka antioksidantov dlja manipulirovanija mikrostrukturoj v MgO – C kirpiche / *V. Sil'vejra, G. Fal'k, R. Klazen* // Ogneupory i tehnicheskaja keramika. – 2010. – № 10. – S. 32 – 41.

Поступила в редколлегию (*Received by the editorial board*) *30.07.14*

УДК 666.762

Вплив комплексного модифікатора на властивості периклазовуглецевих матеріалів із вмістом 15 – 20 % графіту / *Г.Д. СЕМЧЕНКО, В.В. ПОВШУК, О.М. БОРИСЕНКО, О.Є. СТАРОЛАТ* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 112 – 121. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

В работе установлено влияние комплексной золь–гель композиции на основе гидролизата этилсиликата и раствора хлористого никеля на физико–механические свойства периклазоуглеродных огнеупоров с содержанием графита в количестве 15 – 20 %. Показано, что при использовании указанной золь–гель композиции в количестве до 0,5 % пористость зависит от количества графита в шихте, при увеличении содержания композиции пористость не зависит от количества графита и не превышает 23 % после обжига при температуре 1400 °С.

Ключевые слова: золь-гель композиция, хлористый никель, периклазоуглеродные огнеупоры, графит.

UDC 666.762

Influence of a complex modifier on properties of periclase carbon materials with maintenance 15 – 20 % graphite / *G.D. SEMCHENKO, V.V. POVSHUK, O.N. BORISENKO, E.E. STAROLAT* //

Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 112 – 121. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

Influence complex sol–gel composition on the basis of hydrolyzing ethylsilicate with solution of chlorous nickel on physics–mechanical properties of the periclase–carbon refractories with maintenance of graphite in an amount 15 – 20 % is set in article. It is shown that at the use indicated sol-gel composition in an amount to 0,5 % porosity depends on the amount of graphite in a charge. At the increase of maintenance of composition porosity does not depend on the amount of graphite and does not exceed 23 % after burning at a temperature 1400 °C.

Keywords: sol–gel composition, chlorous nickel, periclase carbon refractories, rules.

УДК 620.198

К. ФОН ЛААР, канд. техн. наук, проф., Высшая школа технологий, бизнеса и дизайна, Висмар, Германия,
Н. Ф. ЛЕСНЫХ, канд. техн. наук, проф., Высшая школа технологий, бизнеса и дизайна, Висмар, Германия,
М. ШОМАНН, инж., Высшая школа технологий, бизнеса и дизайна, Висмар, Германия,
Е. Ю. ФЕДОРЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков, Украина

НОВЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АНТИ-ГРАФФИТИ-СИСТЕМЫ

В статье представлены тенденции развития и результаты исследований полифункциональных анти-граффити-систем (АГС) с гидрофобизирующей функцией для защиты поверхностей, предложены концепция их ускоренного тестирования и параметры для оценки эффективности.

Ключевые слова: граффити, анти-граффити-системы, полифункциональность, гидрофобизация, водопоглощение, краевой угол смачивания, моделируемые климатические нагрузки.

Под термином „граффити“ понимаются в классическом смысле нелегально нанесенные в местах общественного пользования нежелательные надписи, символы и рисунки [1]. Граффити можно наблюдать как на фасадах домов, гаражах, воротах, мостах, дорожных знаках, телефонных будках, почтовых ящиках, в метро, подземных переходах, общественном транспорте, так и в помещениях, например, в коридорах и на лестничных площадках (рис. 1). Граффити отрицательно влияют на внешний вид населенных пунктов [2], так как нарушают процесс гармоничного восприятия окружающей действительности.

Нанесение граффити оценивается обществом как вандализм и преследу-

© К. фон Лаар, Н. Ф. Лесных, М. Шоманн, Е. Ю. Федоренко, 2014