

Борисенко О. М.

ВПЛИВ КІЛЬКОСТІ ГРАФІТУ ТА МОДИФІКАТОРА НА ВЛАСТИВОСТІ ПЕРИКЛАЗОВУГЛЕЦЕВИХ ВОГНЕТРИВІВ

Досліджено вплив кількості графіту та його модифікатора (золь-гель композиції на основі солі нікелю) на експлуатаційні властивості периклазовуглецевих вогнетривів. Визначено фізико-механічні властивості периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 180 °С та 1400 °С, та шлакостійкість. Встановлено оптимальне співвідношення графіту та модифікатора для отримання периклазовуглецевих вогнетривів з високими експлуатаційними характеристиками.

Ключові слова: периклазовуглецеві вогнетриви, антиоксидант, фенолформальдегідна смола, модифікатор.

1. Вступ

Зниження питомих витрат вогнетривів та виробничих витрат, збільшення терміну служби теплових агрегатів, виробництво сталі високої чистоти ставить складні задачі перед виробниками вогнетривів з розробки високоякісної, енергозберігаючої та конкурентоздатної технології виробництва вогнетривких матеріалів [1].

За останній час, не дивлячись на тенденцію зниження темпів виробництва вогнетривкої продукції, об'єми випуску периклазовуглецевих матеріалів, які мають високі вогнетривкість, ерозійно- та корозійностійкість та, як наслідок, високу експлуатаційну надійність, зростають [2–4].

Основними виробниками периклазовуглецевих вогнетривів є Японія, Китай, США, Німеччина, Австралія та Югославія. В Україні відсутні промислові потужності для випуску достатньої кількості периклазовуглецевих вогнетривів.

Таким чином, розробка сучасної технології безвипалювальних периклазовуглецевих вогнетривів з високими експлуатаційними властивостями є актуальною.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Одним з основних компонентів периклазовуглецевих вогнетривів є графіт, властивості якого забезпечують високу теплопровідність та шлакостійкість цих матеріалів.

Функція вуглецю полягає в підвищенні термостійкості вогнетривів за рахунок високої теплопровідності і низького температурного коефіцієнта лінійного розширення графіту [5], в запобіганні проникнення шлаку в вогнетриви через низьку змочуваність вуглецю шлаком, підвищення в'язкості і температури плавлення шлаку при відновлюванні оксидів заліза в шлаку [6].

Вуглець до складу периклазовуглецевих матеріалів може вводитися двома основними способами:

- 1) шляхом добавок вуглецевмісного порошку (графіт, антрацит, вуглецева сажа та ін.);
- 2) в якості зв'язки.

Відомим перевагам введенню вуглецю в вогнетривкі виробни, а саме підвищення стійкості до корозії шлаком,

до термоударам, до зниження змочуваності та термічного розширення, протистоїть його легке окислення (низька стійкість до окислення) при температурах вище 600 °С [7].

Тому питання збільшення терміну служби периклазовуглецевих вогнетривів прямо пов'язано із запобіганням окислення вуглецю.

Для захисту вуглецю від окислення до складу вогнетривів вводять металеві або карбідні добавки, так звані антиоксиданти [8–11], що володіють більшою спорідненістю до кисню [12], кількість яких оптимізують для кожного виду виробів.

Роль антиоксидантних добавок в складі периклазовуглецевих вогнетривів полягає в тому, що ці речовини визначають перебіг хімічних реакцій, що зв'язують вуглець в складні карбідні і оксикарбідні сполуки, тобто змінюють спрямованість реакцій окислення та графітізації вуглецевої складової [13].

Введені метали затримують окислення вуглецю за рахунок скорочення кількості кисню або в результаті формування на поверхні вуглецевої фази пасивуючого шару [14, 15]. Найчастіше застосовують такі антиоксиданти, як Al, Si, Mg, або ж антиоксиданти на основі карбідів, наприклад, B₄C та SiC [16].

Як антиоксидант для MgO-C вогнетривів зазвичай застосовують алюміній [17, 18], найбільший вплив якого проявляється при температурі вище 1100 °С.

Досить давно проводяться дослідження по введенню колоїдних матеріалів, наприклад, у вигляді різних полімерів, в матрицю вуглецевмісних матеріалів з утворенням надалі активних антиоксидантів [19, 20].

Використовують покриття поверхні частинок вуглецю захисними шарами оксидів: Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ та NiO. Оксиди в присутності вуглецю, служать в якості донорів електронів і переводять електрони в вуглецеву фазу, створюючи стабільний електронний розподіл, і тим самим уповільнюють окислення вуглецю [21].

Покритий вуглець має кращу стійкість до окислення, однак дослідження показують, що цей ефект обмежений при більш високих температурах [19].

Ідеальним рішенням було б комбінування антиоксидантних добавок, які ефективно захищають графіт від окислення при низьких і підвищених температурах.

3. Об'єкт, мета та задачі дослідження

Об'єкт дослідження — технологія виробництва периклазовуглецевих вогнетривів.

Мета досліджень — дослідити вплив кількості графіту та модифікатора на властивості периклазовуглецевих вогнетривів. В якості модифікатора використовували золь-гель композицію на основі солі нікелю, яким модифікували графіт.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- визначити вплив кількості графіту та модифікатора на міцність при стисканні, уявну щільність, відкриту поруватість периклазовуглецевих зразків, термооброблених при 180 та 1400 °С;
- визначити вплив кількості графіту та модифікатора на шлакоотійність периклазовуглецевих зразків;
- встановити оптимальне співвідношення графіту та модифікатора для отримання периклазовуглецевих вогнетривів з високими експлуатаційними характеристиками.

4. Сировинні матеріали та виготовлення периклазовуглецевих зразків

Виготовлення периклазовуглецевих зразків включає такі операції: зернисті фракції 2-1 і 1-0 мм периклазу покривають модифікованою фенолформальдегідною смолою, потім додають вібропомел периклазу (< 0,08 мм) ретельно перемішують, додають наступні компоненти шихти: графіт, антиоксидант, порошкоподібну смолу, уротропін і ретельно перемішують до утворення гомогенної суміші.

Смолу модифікували 1 % ЕТС-40, графіт — гідролізатом з 20 % розчином NiCl₂. Склади шихт наведено в табл. 1. Зразки 3×3×3 см пресували на гідравлічному пресі при тиску 100 МПа. Після пресування виробу пров'ялювали більше 3 годин. Термообробку зразків проводили в сушильній шафі при температурі 180 °С.

Таблиця 1
Склади шихт периклазовуглецевих зразків

Показники	Вміст окремих компонентів, %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Плавлений периклаз фракції, мм:								
2-1	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0
1-0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
<0,08	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Al пудра	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Рідка ФФС марки FL 9831	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Модифікатор (ЕТС-40)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ЕТС 40/80 (з 20 % р-н NiCl ₂)	0,25	0,25	0,25	0,25	1,75	1,75	1,75	1,75
Графіт	5,0	10,0	15,0	20,0	5,0	10,0	15,0	20,0

5. Результати досліджень впливу кількості графіту та золь-гель композиції на основі солі нікелю на експлуатаційні характеристики периклазовуглецевих зразків

Були визначені відкрита поруватість, уявна щільність та міцність при стисканні периклазовуглецевих зразків,

термооброблених при температурі 180 °С (табл. 2, 3) та 1400 °С (табл. 4, 5).

Таблиця 2

Властивості периклазовуглецевих зразків термооброблених при температурі 180 °С, вміст ЕТС 40/80 (з 20 % р-н NiCl₂) — 0,25 %

№	Міцність при стисканні, МПа			Відкрита поруватість, %			Уявна щільність, г/см ³		
	σ ₁	σ ₂	σ _{сер}	Π ₁	Π ₂	Π _{сер}	ρ ₁	ρ ₂	ρ _{сер}
1	34,0	29,0	31,5	14,8	15,1	14,95	2,72	2,69	2,71
2	25,0	21,0	23,0	13,8	13,3	13,55	2,68	2,65	2,67
3	22,0	22,0	22,0	15,1	13,5	14,3	2,61	2,67	2,64
4	21,0	21,0	21,0	12,5	12,7	12,6	2,62	2,63	2,625

Таблиця 3

Властивості периклазовуглецевих зразків термооброблених при температурі 180 °С, вміст ЕТС 40/80 (з 20 % р-н NiCl₂) — 1,75 %

№	Міцність при стисканні, МПа			Відкрита поруватість, %			Уявна щільність, г/см ³		
	σ ₁	σ ₂	σ _{сер}	Π ₁	Π ₂	Π _{сер}	ρ ₁	ρ ₂	ρ _{сер}
5	40,0	39,0	39,5	14,0	13,7	13,85	2,71	2,72	2,72
6	27,0	26,0	26,5	13,3	13,8	13,55	2,66	2,66	2,66
7	20,0	17,0	18,5	13,7	14,2	13,95	2,65	2,64	2,645
8	20,0	20,0	20,0	12,3	12,6	12,45	2,63	2,62	2,625

Таблиця 4

Властивості периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 1400 °С, вміст ЕТС 40/80 (з 20 % р-н NiCl₂) — 0,25 %

№	Міцність при стисканні, МПа			Відкрита поруватість, %			Уявна щільність, г/см ³		
	σ ₁	σ ₂	σ _{сер}	Π ₁	Π ₂	Π _{сер}	ρ ₁	ρ ₂	ρ _{сер}
1	10,0	11,0	10,5	22,3	22,9	22,6	2,64	2,61	2,63
2	8,0	8,0	8,0	24,0	22,7	23,35	2,57	2,59	2,58
3	9,0	8,0	8,5	23,0	23,0	23,0	2,53	2,55	2,54
4	10,0	9,0	9,5	22,0	22,0	22,0	2,56	2,56	2,56

Таблиця 5

Властивості периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 1400 °С, вміст ЕТС 40/80 (з 20 % р-н NiCl₂) — 1,75 %

№	Міцність при стисканні, МПа			Відкрита поруватість, %			Уявна щільність, г/см ³		
	σ ₁	σ ₂	σ _{сер}	Π ₁	Π ₂	Π _{сер}	ρ ₁	ρ ₂	ρ _{сер}
5	14,0	15,0	14,5	22,2	22,9	22,55	2,64	2,62	2,63
6	9,0	9,0	9,0	23,6	24,2	23,9	2,57	2,55	2,56
7	9,0	8,0	8,5	21,0	22,2	21,6	2,57	2,56	2,565
8	11,0	10,0	10,5	22,3	22,2	22,25	2,54	2,55	2,545

При збільшенні вмісту графіту у периклазовуглецевих зразках міцність при стисканні зменшується, як термооброблених при температурі 180 °С, так і зкоксованих при температурі 1400 °С (табл. 2–5). Вміст графіту на показники відкритої поруватості та уявної щільності практично не впливає. Найвищі показники фізико-механічних властивостей спостерігаємо у зразках, в яких графіт модифікували ЕТС 40/80 (з 20 % р-н NiCl₂) в кількості 1,75 % (рис. 1, 2).

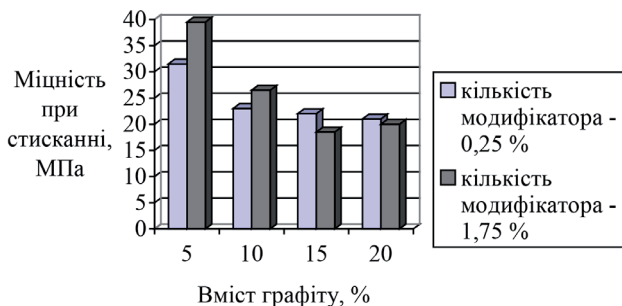


Рис. 1. Міцність при стисканні периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 180 °С

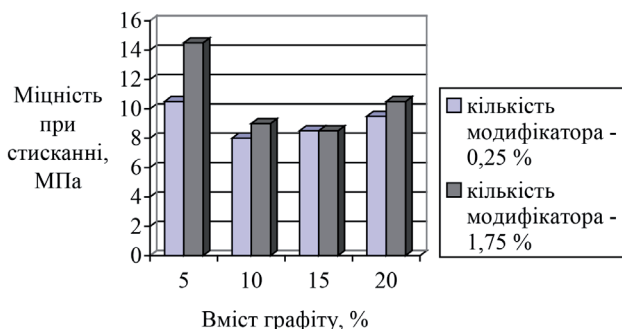


Рис. 2. Міцність при стисканні периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 1400 °С

Для визначення шлакостійкості тигельним методом в досліджуваних зразках по центру були зроблені отвори, в які засипали основний шлак. Склад шлаку, %: SiO₂ – 38,63, Al₂O₃ – 7,54, CaO – 46,84, MgO – 4,46, MnO – 0,31, FeO – 0,37, S – 1,85, Ca/SiO₂ – 1,21. Зразки термооброблювали при температурі 1400 °С. Після термообробки та охолодження зразки були розрізані перпендикулярно поверхні контакту «вогнетрив – шлак» (рис. 3, 4).

У всіх зразках спостерігається незначне просочення шлаку у вогнетрив приблизно 1–2 мм. Шлак залишається на поверхні отвору у вигляді запеченого конгломерату.

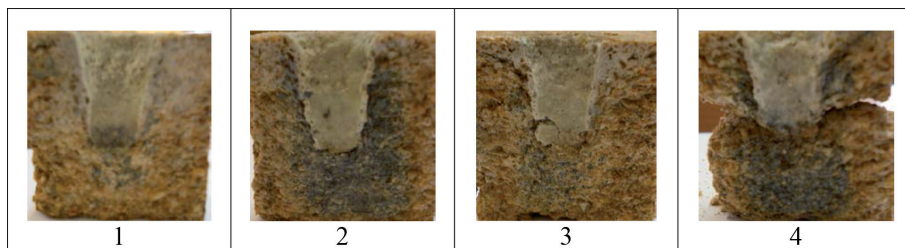


Рис. 3. Шлакостійкість периклазовуглецевих зразків, вміст ЕТС 40/80 (з 20 % р-н NiCl₂) — 0,25 %: 1, 2, 3, 4 — № складу

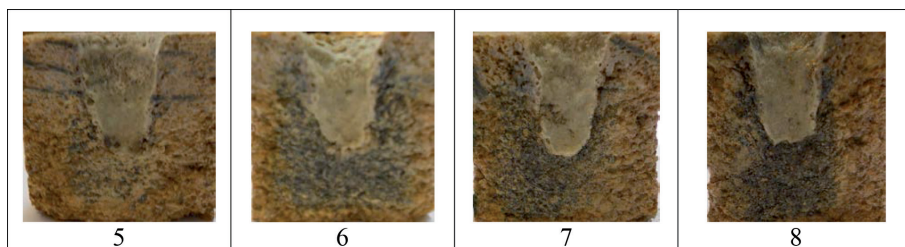


Рис. 4. Шлакостійкість периклазовуглецевих зразків, вміст ЕТС 40/80 (з 20 % р-н NiCl₂) — 1,75 %: 5, 6, 7, 8 — № складу

6. Обговорення результатів дослідження впливу кількості графіту та золь-гель композиції на основі солі нікелю на експлуатаційні характеристики периклазовуглецевих зразків

Оптимальні фізико-механічні показники спостерігаємо у зразків при введенні графіту у кількості від 5 до 10 %. Вочевидь, це пов'язано з процесом перемішування шихти. Процес змішування в технології периклазовуглецевих вогнетривах є ключовою технологічною операцією, яка визначає в кінцевому випадку строки експлуатації виробів. Тривале перемішування є обов'язковим для кращого розподілу графіту. Також спосіб введення вуглецевмісного компоненту та антиоксидантної добавки в вогнетривку масу істотно впливає на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики периклазовуглецевих вогнетривів. Тому при введенні графіту більше 10 %, слід збільшити час перемішування шихти.

Що стосується модифікатора — золь-гель композиції на основі солі нікелю, то при його збільшенні спостерігаємо підвищення фізико-механічних показників. Також спостерігається покращення технологічного процесу змішування шихти. Модифікатор наносили на поверхню графіту безпосередньо перед додаванням його до технологічного процесу. В результаті служби таких вогнетривів на поверхні графіту при температурі вище 1000 °С буде утворюватися захисний шар з NiO [22], який додатково буде захищати графіт від окислення. Тобто вигорання вуглецю буде зменшуватися, що призведе до підвищення експлуатаційних властивостей периклазовуглецевих вогнетривів. Розроблений склад периклазовуглецевих вогнетривів можна рекомендувати для футерівки стін сталерозливних ковшів під металом. Перспективами подальших досліджень є: вдосконалення технології виробництва цих вогнетривів при вмісті графіту більше 10 %, які можуть бути рекомендовані для футерівки зони шлакового поясу сталерозливних ковшів.

7. Висновки

У результаті проведених досліджень:

1) визначено, що кількість графіту суттєво впливає лише на міцність периклазовуглецевих вогнетривів — при збільшенні кількості графіту від 5 до 20 % міцність зменшується. Вплив кількості модифікатора графіту на фізико-механічні властивості зразків проявляється навпаки, тобто при збільшенні кількості — властивості підвищуються;

2) визначено, що кількість графіту та модифікатора не впливає на шлакостійкість периклазовуглецевих матеріалів;

3) встановлено наступні оптимальні співвідношення графіту в кількості від 5 до 10 %,

а його модифікатора в кількості — 1,75 % для отримання високих фізико-механічних та експлуатаційних характеристик периклазовуглецевих вогнетривів, які можна рекомендувати для футерівки стін сталерозливних ковшів під металом.

Література

1. Колпаков, С. В. Состояние металлургической и огнеупорной промышленности мира и стран СНГ [Текст] / С. В. Колпаков // Новые огнеупоры. — 2003. — № 10. — С. 84–85.
2. Малышев, И. П. Прогрессивные направления в производстве огнеупоров для металлургов Украины и стран СНГ [Текст] / И. П. Малышев, Н. А. Трошенков // Новые огнеупоры. — 2004. — № 11. — С. 69–71.
3. Каплан, Ф. С. Теплопроводность углеродсодержащих огнеупоров [Текст] / Ф. С. Каплан, Л. М. Аксельрод, Н. А. Пучкелевич, В. Н. Коптелов, И. Г. Маряев, Т. В. Ярушина // Новые огнеупоры. — 2003. — № 6. — С. 46–49.
4. Анезерис, С. Г. Оценка гибкости периклазоуглеродистых огнеупоров при комнатной температуре и после термоудара [Текст] / С. Г. Анезерис, Д. Борзов, М. Хампель // Новые огнеупоры. — 2006. — № 11. — С. 57–60.
5. Кашеев, И. Д. Свойства и применение огнеупоров [Текст]: справочное издание / И. Д. Кашеев. — М.: Теплотехник, 2004. — 352 с.
6. Хорошавин, Л. Б. Углеродизация огнеупоров [Текст] / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 6. — С. 4–16.
7. Sadrnezhaad, S. K. Oxidation Mechanism of C in MgO-C Refractory Bricks [Text] / S. K. Sadrnezhaad, S. Mahshid, B. Hashemi, Z. A. Nemati // Journal of the American Ceramic Society. — 2006. — Vol. 89, № 4. — P. 1308–1316. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00863.x
8. Taffin, C. The behaviour of the metal additives in MgO-C and Al₂O₃-C refractories [Text] / C. Taffin, J. Poirier // Interceram. — 1994. — Vol. 43, № 5. — P. 458–460.
9. Очагова, И. Г. Влияние антиоксидантов на свойства периклазоуглеродистых изделий [Текст] / И. Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. — 1997. — № 2. — С. 146–152.
10. Lee, W. E. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories [Text] / W. E. Lee, S. Zhang // International Materials Reviews. — 1999. — Vol. 44, № 3. — P. 77–104. doi:10.1179/095066099101528234
11. Gokce, A. S. The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks [Text] / A. S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen, S. Aydin // Ceramics International. — Vol. 34, № 2. — P. 323–330. doi:10.1016/j.ceramint.2006.10.004
12. Суворов, С. А. Периклазовые карбонированные огнеупоры с функциональными добавками [Текст] / С. А. Суворов, В. А. Мусевич, Ф. Р. Иксанов // Новые огнеупоры. — 2007. — № 6. — С. 58–62.
13. Суворов, С. А. Влияние параметров состояния на фазовые превращения периклазовых карбонированных огнеупоров [Текст] / С. А. Суворов, В. А. Мусевич, Ф. Р. Иксанов, А. А. Слободов // Новые огнеупоры. — 2007. — № 10. — С. 44–50.
14. Клиппель, У. Наночастицы для улучшения связки огнеупоров MgO-C на основе углеродистой связки [Текст] / У. Клиппель, Х. Анедзири // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 1. — С. 17–21.
15. Yamaguchi, A. The development of the self-repairing refractories [Text] / A. Yamaguchi // World refractory congress, 27–29 June 2004. — Singapore, 2004. — P. 1–5.
16. Zhang, S. Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants [Text] / S. Zhang, N. J. Marriott, W. E. Lee // Journal of the European Ceramic Society. — 2001. — Vol. 21, № 8. — P. 1037–1047. doi:10.1016/s0955-2219(00)00308-3
17. Nandy, S. K. Hydration of coked MgO-C-Al refractories [Text] / S. K. Nandy, N. K. Ghosh, D. Ghosh, G. C. Das // Ceramics International. — 2006. — Vol. 32, № 2. — P. 163–172. doi:10.1016/j.ceramint.2005.01.013
18. Sadrnezhaad, S. K. Effect of Al Antioxidant on the Rate of Oxidation of Carbon in MgO-C Refractory [Text] / S. K. Sadrnezhaad, Z. A. Nemati, S. Mahshid, S. Hosseini, B. Hashemi // Journal of the American Ceramic Society. — 2007. — Vol. 90, № 2. — P. 509–515. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01391.x
19. Сильвейра, В. Коллоидная обработка антиоксидантов для манипулирования микроструктурой в MgO-C кирпиче [Текст] / В. Сильвейра, Г. Фальк, Р. Клазен // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 10. — С. 32–41.
20. Аксельрод, Л. М. Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии [Текст] / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 106–119.
21. Yamaguchi, A. Effect of Refractory Oxides on the Oxidation of Graphite and Amorphous Carbon [Text] / A. Yamaguchi, S. Zhang, J. Yu // Journal of the American Ceramic Society. — 1996. — Vol. 79, № 9. — P. 2509–2511. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb09009.x
22. Борисенко, О. Н. Влияние солей никеля на процесс гидрирования этилсиликатных связующих для защиты графита от окисления в углеродсодержащих огнеупорах [Текст] / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, А. А. Колесникова // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А. С. Бережного». — 2011. — № 111. — С. 47–51.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ГРАФИТА И МОДИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ

Исследовано влияние количества графита и его модификатора (золь-гель композиции на основе соли никеля) на эксплуатационные свойства периклазоуглеродистых огнеупоров. Определены физико-механические свойства периклазоуглеродистых образцов, термообработанных при температуре 180 °C и 1400 °C, и шлакоустойчивость. Установлено оптимальное соотношение графита и модификатора для получения периклазоуглеродистых огнеупоров с высокими эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: периклазоуглеродистые огнеупоры, антиоксидант, фенолформальдегидная смола, модификатор.

Борисенко Оксана Николаївна, кандидат технічних наук, старший викладач, кафедра технології, екології та безпеки життєдіяльності, Харківський національний економічний університет ім. С. Кузнеця, Україна, e-mail: on_borisenko@mail.ru.

Борисенко Оксана Николаевна, кандидат технических наук, старший преподаватель, кафедра технологии, экологии и безопасности жизнедеятельности, Харьковский национальный экономический университет им. С. Кузнеця, Украина.

Borisenko Oksana, Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Ukraine, e-mail: on_borisenko@mail.ru