

**УДК 666.762**

## **РОЛЬ СОЗДАННОГО ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА В НАНОУПРОЧНЕНИИ УГЛЕРОДИСТОЙ МАТРИЦЫ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ**

*Семченко Г.Д.<sup>1</sup>, Борисенко О.Н.<sup>1</sup>, Повшук В.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
Харьков, Украина*

<sup>2</sup>*ООО «ПО «Запорожспецогнеупор», Запорожье, Украина  
E-mail: sgd@kpi.kharkov.ua*

Описан механизм создания нанопропроченной частицами карбида кремния и шпинели углеродистой матрицы в периклазоуглеродистых огнеупорах. Установлено, что повышение стойкости к действию шлаков происходит за счет образования плотной пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак, которая не смачивается шлаком.

**Ключевые слова.** периклазоуглеродистые огнеупоры, нанопропроченная матрица, карбид кремния.

Периклазоуглеродистые огнеупоры благодаря их высоко коррозионной стойкости, термостойкости, низкому тепловому расширению, высокой стойкости к проникновению шлака и низкой смачиваемости широко применяются в сталеплавильной промышленности. Однако добавка углерода снижает механическую прочность огнеупора и подвержена окислению при высоких температурах. Прямое окисление углерода является понижением механической прочности, связанное со значительным увеличением пористости, что снижает стойкость к проникновению воздуха и шлака [1].

Для улучшения физико-механических свойств периклазоуглеродистых материалов, а также снижения выброса вредных веществ при их эксплуатации авторами [2–3] предложено модифицирование фенолформальдегидной смолы кремнийорганическим соединением и золею на его основе с целью синтеза из образующегося органо-неорганического комплекса карбида кремния в углеродистой связке.

Сшивание полисилоксановых связей  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  кремнийорганического соединения со связями “резитной” структуры фенолформальдегидной смолы приводит к повышению свойств материалов на этих модифицированных смолах, в первую очередь, прочностных. В данном случае полости резитной структуры являются нанореактором для синтеза  $\beta\text{-SiC}$  из компонентов клатрата ( $-\text{CH}_3$ ) образованного при термодеструкции этильных и этоксильных групп и  $\text{SiO}$ . Кремнийорганическое соединение в процессе карбонизации фенолформальдегиновой

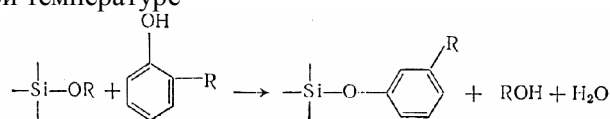
смолы вовлекается в резитную структуру, которая образуется при карбонизации смолы, образуя химические связи Si-C между встроенным в резитную структуру тетраэтоксисиланом и продуктом карбонизации смолы, что и является прообразом будущего тетраэдра SiC, антиоксиданта, синтезирующегося в нанореакторе

Образующийся карбид кремния, в процессе карбонизации модифицированной фенолформальдегидной смолы, при взаимодействии органо-неорганического комплекса  $(-CH_3)-(SiO_2)_n$  и продуктов карбонизации смолы затрудняют доступ кислорода в полости резитной структуры и способствует уменьшению выхода CO, CO<sub>2</sub> и фенола в процессе термообработки и эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров во внешнюю среду, что приводит к улучшению экологической обстановки при производстве и эксплуатации данных материалов.

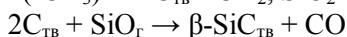
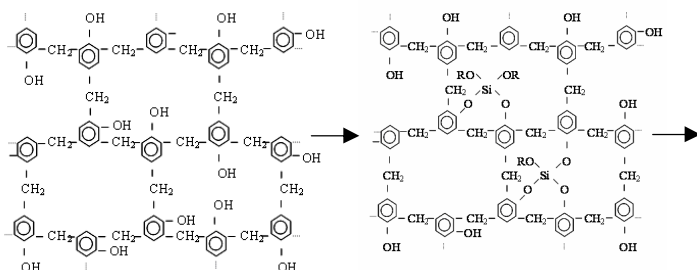
Использование кремнийорганических соединений и золя на их основе приводит к повышению эксплуатационной надежности данных огнеупоров, что достигается в результате физико-химического взаимодействия компонентов шихты в ходе его эксплуатации, в результате чего происходит самоармирование связующих углеродистых пленок между зернами MgO и графитом наночастицами синтезирующегося  $\beta$ -SiC. Для синтеза  $\beta$ -SiC источником SiO служит SiO<sub>2</sub> кремнийорганического соединения, а в качестве источника углерода служит суммарно накопленный углеродный прекурсор (углерод коксового остатка фенолформальдегидной смолы и атомарный углерод радикалов  $(-CH_3)$  модификатора).

Эволюция превращений модифицированной фенолформальдегидной смолы и синтез карбида кремния следующий:

1. при комнатной температуре



2. в процессе термообработки до 1000 °С



Наноразмерный  $\beta$ -SiC в процессе эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров, с одной стороны самоармирует углеродистую связку, уплотняя периклазоуглеродистые материалы, а с другой стороны служит дополнительным

антиоксидантом, способствуя повышению стойкости к окислению периклазоуглеродистых материалов.

При использовании кремнийорганических модифицирующих добавок проникновение шлака в периклазоуглеродистый огнеупор уменьшается. Проникновение шлака в огнеупор уменьшается за счет образования плотной пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак в процессе службы (рис.), в которой синтезируются наночастицы карбида кремния и шпинели (при взаимодействии MgO связки и алюминия) в углеродистой связке, что уплотняет структуру огнеупора. В результате смачивания поверхности модифицированного периклазоуглеродистого огнеупора со шлаком создается пленка, которая не смачивается расплавом металла.

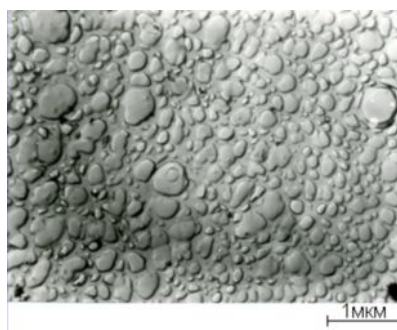


Рис. Поверхность пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак

Таким образом, образование из органо-неорганического комплекса нанопорочной углеродистой матрицы приводит к повышению эксплуатационных характеристик периклазоуглеродистых материалов.

### ВЫВОД

Предложен механизм образования органо-неорганического комплекса  $[(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n]-\text{C}$  при модифицировании фенолформальдегидной смолы кремнийорганическим соединением.

Установлено, что образующийся карбид кремния при взаимодействии органо-неорганического комплекса самоармирует углеродистую связку и служит дополнительным антиоксидантом, что приводит к повышению эксплуатационных характеристик периклазоуглеродистых материалов.

### Список литературы

1. 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.
2. Углеродсодержащие модифицированные огнеупоры / Г.Д. Семченко, В.В. Повшук, Л.А. Анголенко, О.Н. Борисенко. – Харьков: Олейникова Ю.В., 2009. – 258 с.
3. Исследование влияния модификаторов на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / О.Н.

Борисенко, Г.Д. Семченко, В.В. Повшук [и др.] // Зб. Наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела, 2009. – № 109. – С. 22–26.

**Семченко Г.Д. Роль створеного органо-неорганічного комплексу в нанозміцненні вуглецевої матриці периклазовуглецевих вогнетривів / Г.Д. Семченко, О.Н. Борисенко, В.В. Повшук // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 176-179.**

Описаний механізм створення нанозміцненою частками карбіду кремнію і шпінелі вуглецевої матриці в периклазовуглецевих вогнетривах. Встановлено, що підвищення стійкості до дії шлаків відбувається за рахунок утворення щільної плівки на контакті периклазовуглецевий вогнетрив – шлак, яка не змочується шлаком.

**Ключові слова.** периклазовуглецеві вогнетриви, нанозміцнена матриця, карбід кремнію.

**Semchenko G.D. A role of the created organo-neorganic complex is in workhardening of carbon matrix of periklazouglerodistykh refractoriess / G.D. Semchenko, O.N. Borisenko, V.V. Povshyk // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 176-179.**

The mechanism of creation is described workhardened the particles of carbide of silicon and shpineli of carbon matrix in periclase-carbon refractory. It is set that the increase of firmness to the action of slags takes place due to formation of dense tape on a contact periclase-carbon refractory is a slag, which does not moisten a slag.

**Keywords.** periclase-carbon refractory, workhardened matrix, carbide of silicon.

*Поступила в редакцію 10.09.2011 г.*