УДК 666.762

Канд. техн. наук О. М. Борисенко, д-р техн. наук С. М. Логвінков
(Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, м. Харків, Україна)

Дослідження впливу кількості етилсилікату, золю на його основі та фенолформальдегідної смоли на міцнісні властивості невипалених магнезіально-вуглецевих вогнетривів

Вступ

Основним завданням у технології виготовлення щільних вогнетривів, у тому числі невипалених магнезіально-вуглецевих, є забезпечення їх високої щільності і міцності та низької пористості, що забезпечує необхідні експлуатаційні властивості вогнетривів [1—4]. Зміцнення структури виробів досягається раціональним вибором компонентного складу вогнетривів [1, 5, 6], режимів їх формування [7—10] та термообробки [1].

Для отримання вогнетривів з високими міцнісними характеристиками в їх виробництві застосовують кремнійорганічні композиції [1, 11], серед яких широке використання набули етилсилікати різних марок [11]. Етилсилікати використовують як у вигляді самостійної добавки у складі вуглецевих мас, так і у вигляді зв'язуючих для вуглецевовмісних складів [11, 12]. При гідролізі етилсилікату різною кількістю води отримують зв'язуючі різного якісного складу, які також використовують у виробництві щільних вогнетривів [12].

У роботах [13—15] доведено, що використання етилсилікату, як модифікатора фенолформальдегідної смоли, та золю на його основі, як модифікатора графіту, у складі невипалених магнезіально-вуглецевих вогнетривів призводить до підвищення експлуатаційних характеристик цих матеріалів. Однак, ще недостатньо вивчено кількісний вплив фенолформальдегідної смоли та модифікаторів (етилсилікату та золю на його основі) на міцність магнезіально-вуглецевих вогнетривів.

У даній роботі викладено результати досліджень кількісного впливу етилсилікату, золю на його основі та фенолформальдегідної смоли на міцність невипалених магнезіально-вуглецевих вогнетривів.

Експериментальна частина

Для виробництва невипалених магнезіально-вуглецевих виробів застосовували такі види сировинних матеріалів: спечений периклаз марки П-90 з масовою часткою MgO не менше 90 %, ГОСТ 10360—85; графіт ГЕ-1 з масовою часткою С 90—98 %, ГОСТ 7478—75; алюмінієвий порошок марки ПА-4 з масовою часткою активного Al не менше 98 %, ГОСТ 6058—73; уротропін (вміст гексаметілтетрааміна 97,4 %); порошкоподібну фенолформальдегідну смолу марки FP 6227; рідку фенолформальдегідну смолу українського виробництва марки СП 1001 / 2-1, ТУ У 24.1-30634438.002: 2003; етилсилікат марки ЕТС-32, ТУ-6-02-895-86.

Порядок приготування вогнетривкої маси наступний [16]: периклаз фракцій 2—0,5 і 0,5—0 мм перемішували, потім додавали модифіковану рідку фенолформальдегідну смолу, ретельно перемішували, додавали периклаз менше 0,063 мм, перемішували, після цього по черзі додавали компоненти: модифікований графіт, антиоксидант, смолу порошок, уротропін; після додавання кожного компонента ретельно перемішували шихту. Рідку фенолформальдегідну смолу модифікували етилсилікатом, графіт — золем на основі етилсилікату.

Зразки 3×3×3 см пресували на гідравлічному пресі П-125. Після пресування вироби пров'ялювали не менше 3 год. Термообробку зразків проводили в сушильній шафі за температури 180—200 °С з витримкою за максимальної температури дві години.

Досліджували вплив кількості модифікаторів: етилсилікату ($Z_1 = 0,5 \div 1,5$ %), золю на його основі ($Z_2 = 0,25 \div 0,75$ %) та рідкої фенолформальдегідної смоли ($Z_3 = 3,0 \div 4,0$ %) на характеристики міцності (Н/мм^2) магнезіально-вуглецевих матеріалів з використанням повного факторного експерименту типу 2^3 (ПФЕ).

Результати та їх обговорення

Роботу виконували в наступному порядку згідно з [17].

Здійснювали кодування змінних факторів (табл. 1) за формулою:

$$X_i = \frac{Z_i - Z_i^0}{\lambda_i}, \qquad (1)$$

де X_i — кодовані змінні, Z_i — фактор експерименту, Z_i^0 — центр плану, λ_i — інтервал варіювання.

Таблиця 1

Кодування факторів

Фактори	Верхній рівень, Z_i^+	Нижній рівень, Z_i^-	Центр, Z_i^0	Інтервал варіювання λ_i	Залежність кодованої змінної від натуральної
Z_1	1,5	0,5	1,0	0,5	$X_1 = \frac{Z_1 - 1}{0,5}$
Z_2	0,75	0,25	0,5	0,25	$X_2 = \frac{Z_2 - 0,5}{0,25}$
Z_3	4,0	3,0	3,5	0,5	$X_3 = \frac{Z_3 - 3,5}{0,5}$

Будували матрицю планування з урахуванням усіх взаємодій і середніх значень відгуку (табл. 2).

Таблиця 2

Матриця планування для обробки результатів

№	Фактори			Взаємодія факторів				Функція Міцність, Н/мм^2
	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	Середній результат з двох паралельних дослідів
1	+	+	+	+	+	+	+	65,30
2	+	–	+	–	+	–	–	81,05
3	–	+	+	–	–	+	–	51,15
4	+	+	–	+	–	–	–	48,45
5	–	+	–	–	+	–	+	42,00
6	–	–	+	+	–	–	+	62,40
7	+	–	–	–	–	+	+	49,40
8	–	–	–	+	+	+	–	41,40

Відповідно до [17] обчислювали коефіцієнти рівняння регресії, перевіряли обчислені коефіцієнти на значимість, визначивши дисперсію відтворюваності, та отримали рівняння регресії в кодованих змінних, перевіряли отримане рівняння на адекватність та проводили інтерпретацію отриманої моделі:

$$y = 49,8 + 5,1Z_1 - 4,8Z_2 + 7,3Z_3 + 3,5Z_1Z_3 - 1,2Z_2Z_3 - 3,4Z_1Z_2Z_3. \quad (2)$$

Найбільший вплив на збільшення міцності має кількість введеної рідкої фенолформальдегідної смоли, етилсилікату та модифікованої фенолформальдегідної смоли: збільшення кількості фенолформальдегідної смоли та етилсилікату у складі

шихти невипалених магнезіально-вуглецевих вогнетривів призводить до підвищення міцності цих матеріалів, також найвищу міцність мають зразки на модифікованій фенолформальдегідній смолі при максимальних значеннях кількості смоли та етилсилікату. Негативний ефект на збільшення міцності має кількість введеного золю на основі етилсилікату: збільшення кількості золю на основі етилсилікату у складі шихти невипалених магнезіально-вуглецевих вогнетривів призводить до зменшення міцності цих матеріалів.

Висновки

Встановлено, що для отримання міцних невипалених магнезіально-вуглецевих вогнетривів у склад шихти необхідно вводити максимальну кількість фенолформальдегідної смоли (4 %) та етилсилікату (1,5 %) і мінімальну кількість золю на основі етилсилікату (0,25 %).

Бібліографічний список

1. *Оксидноуглеродистые огнеупоры* / И. Д. Кащеев. М. : Интермет Инжиниринг, 2000. 265 с.

2. Состояние и пути повышения конкурентоспособности огнеупоров, производимых в Украине / Н. А. Закарян // *Новые огнеупоры*. 2006. № 11. С. 76—78.

3. Состояние дел и тенденция развития производства и использования углеродсодержащих и бескислородных огнеупоров / Соловушкова Г. Э. // *Огнеупоры*. 1991. № 4. С. 35.

4. *Свойства и применение огнеупоров* : справ. изд. / И. Д. Кащеев. М. : Теплотехник, 2004. 352 с.

5. Исследование оксидноуглеродистых огнеупоров — направление выработки требований к поставщикам / Серова Я. В., Чудинова Е. В. // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2008. № 6. С. 27—32.

6. *Магнезиальные огнеупоры* : справ. изд. / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицин, В. А. Кононов. М. : Интермет Инжиниринг, 2001. 576 с.

7. Comparison of the characteristics of MgO—C—briks in different pressing mettods / Harada T., Matsura O. // *Taikabutsu*. 2000. Vol. 52, no. 5. P. 266—270.

8. Периклазовые карбонированные огнеупоры гидростатического формообразования для металлургических агрегатов / Суворов С. А., Мусевич В. А., Джангирян В. Г., Резников М. С. // *Новые огнеупоры*. 2006. № 4. С. 59—60.

9. Особенности современных гидравлических прессов для полусухого прессования огнеупоров / Верниковский В. Е. // *Огнеупоры*. 1991. № 1. С. 19—26.

10. Liaoning Dalmond Refractories, новый завод Группы Магнезит в Китае, к 2010 г. достиг плановой мощности в 100 тысяч тонн в год // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2010. № 1—2. С. 67.

11. Принципы и перспективы применения этилсиликатных связок в производстве огнеупоров / Семченко Г. Д. // *Научные и практические результаты*

в технологии и службе огнеупоров : сб. науч. тр. Х. : Каравелла, 1996. С. 189—196.

12. Часть 1. Получение связующего для керамического производства золь-гель методом. 2. Получение этилсиликатных связующих и их модифицирование / Семченко Г. Д. // *Огнеупоры и техн. керамика*. 1999. № 3. С. 21—24.

13. Исследование влияния вида кремнийорганического золя на свойства безобжиговых магнезиальноуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / Слепченко О. Н., Майборода А. А., Семченко Г. Д. // *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2005. № 51. С. 113—118.

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

15. Влияние фенолформальдегидной смолы отечественного и импортного производства на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / Борисенко О. Н., Чиркина М. А., Семченко Г. Д., Муха А. А. // *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2007. № 26. С. 128—133.

16. Пат. 79197 Україна, МПК[7] C04B 35/035, C04B 35/622, C04B 35/04, C04B 35/63. *Спосіб виготовлення магнезіально-вуглецевого вогнетриву*. Семченко Г. Д., Слепченко О. М., Соловей Т. В. ; заявник та патентовласник Нац. техн. ун-т «ХПІ». № a200509095 ; заявл. 26.09.2005; опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7.

17. *Планирование эксперимента в технологических исследованиях* / М. С. Винарский, М. В. Лурье. К. : Техника, 1975. 168 с.

References (transliterated)

1. Kashcheyev I. D. *Oksidnouglerodistyye ogneupory* [Oxide-carbon refractories]. Moscow: Intermet Engineering Publ., 2000. 265 p. (in Russian).

2. Zakaryan N. A. Sostoyaniye i puti povysheniya konkurentosposobnosti ogneuporov, proizvodimykh v Ukraine [Condition and ways of increasing the competitiveness of refractories produced in Ukraine]. *Novyye ogneupory* [New refractories], 2006, no. 11, pp. 76—78 (in Russian).

3. Solovushkova G. E. Sostoyaniye del i tendentsiya razvitiya proizvodstva i ispol'zovaniya uglerodsoderzhashchikh i beskislorodnykh ogneuporov [State of affairs and the trend of development of production and use of carbon-containing and non-oxide refractories]. *Ogneupory* [Refractories], 1991, no. 4, p. 35 (in Russian).

4. Kashcheyev I. D. *Svoystva i primeneniye ogneuporov* [Properties and application of refractories]. Info. ed. Moscow: Teplotekhnik Publ., 2004, 352 p. (in Russian).

5. Serova Ya. V., Chudinova Ye. V. Issledovaniye oksidnouglerodistykh ogneuporov — napravleniye vyrabotki trebovaniy k postavshchikam [Investigation of oxide-carbon refractories is a direction of development of requirements to suppliers]. *Ogneupory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics], 2008, no. 6, pp. 27—32 (in Russian).

6. Khoroshavin L. B., Perepelitsin V. A., Kononov V. A. *Magnezial'nyye ogneupory* [Magnesian refractories]. Info. ed. Moscow: Intermet Engineering Publ., 2001. 576 p. (in Russian).

7. Harada T., Matsura O. Comparison of the characteristics of MgO—C—briks in different pressing mettods. *Taikabutsu*, 2000, Vol. 52, no. 5, pp. 266—270.

8. Suvorov S. A., Musevich V. A., Dzhangiryan V. G., Reznikov M. S. Periklazovyye karbonirovannyye ogneupory gidrostaticheskogo formoobrazovaniya

dlya metallurgicheskikh agregatov [Periclase carbonated refractories of hydrostatic shaping for metallurgical aggregates]. *Novyye ogneupory* [New refractories], 2006, no. 4, pp. 59—60 (in Russian).

9. Vernikovskiy V. Ye. Osobennosti sovremennykh gidravlicheskikh pressov dlya polusukhogo pressovaniya ogneuporov [Features of modern hydraulic presses for semi-dry pressing of refractories]. *Ogneupory* [Refractories], 1991. no. 1, pp. 19—26 (in Russian).

10. Liaoning Dalmond Refractories, novyy zavod Gruppy Magnezit v Kitaye, k 2010 g. dostig planovoy moshchnosti v 100 tysyach tonn v god [Liaoning Dalmond Refractories, the new plant of Magnesite Group in China, by 2010 reached the planned capacity of 100 thousand tons per year]. *Ogneupory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics], 2010, no. 1—2, p. 67 (in Russian).

11. Semchenko G. D. Printsipy i perspektivy primeneniya etilsilikatnykh svyazok v proizvodstve ogneuporov [Principles and prospects for the use of ethylsilicate bonds in the production of refractories]. *Nauchnyye i prakticheskiye rezul'taty v tekhnologii i sluzhbe ogneuporov : sbornik nauchnykh trudov* [Scientific and practical results in the technology and service of refractories: a collection of scientific papers]. Kharkov : Karavella Publ., 1996, pp. 189—196 (in Russian).

12. Semchenko G. D. Chast' 1. Polucheniye svyazuyushchego dlya keramicheskogo proizvodstva zol'-gel' metodom. 2. Polucheniye etilsilikatnykh svyazuyushchikh i ikh modifitsirovaniye [Part 1. Preparation of binder for ceramic production by sol-gel method. 2. Preparation of ethylsilicate binders and their modification] *Ogneupory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics]. 1999, no. 3, pp. 21—24 (in Russian).

13. Slepchenko O. N., Mayboroda A. A., Semchenko G. D. Issledovaniye vliyaniya vida kremniyorganicheskogo zolya na svoystva bezobzhigovykh magnezial'nouglerodistykh ogneuporov na fenolformal'degidnoy smole [Investigation of the influence of the silicone organic sol species on the properties of non-firing magnesian carbonaceous refractories on phenol-formaldehyde resin]. *Vestnik NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"], 2005, no. 51, pp. 113—118 (in Russian).

14. Borisenko O. N., Semchenko G. D., Chirkina M. A., Gasymova I. V. Vysokoprochnyye periklazouglerodistyye ogneupory na fenolformal'degidnoy smole s modifitsirovaniyem razlichnykh komponentov shikhty [High-strength magnesia carbon refractories on phenol-formaldehyde resin with modification of various components of the charge]. *Novyye ogneupory* [New refractories], 2006, no. 7, pp. 52—55 (in Russian).

15. Borisenko O. N., Chirkina M. A., Semchenko G. D., Mukha A. A. Vliyaniye fenolformal'degidnoy smoly otechestvennogo i importnogo proizvodstva na svoystva periklazouglerodistykh ogneuporov [Influence of phenol-formaldehyde resin of domestic and imported production on the properties of magnesia carbon refractories]. *Vestnik NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"], 2007, no. 26, pp. 128—133 (in Russian).

16. Nats. tekhn. un-t "KhPI" [National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"]. *Sposib vyhotovlennya mahnezial'no-vuhletsevoho vohnetryvu* [Method of manufacturing of magnesia carbon refractory]. Inventors: Semchenko G. D., Slepchenko O. M., Solovey T. V. Appl: 2005-09-26, no. a200509095; publ: 2007-05-25, Bull. no. 7. IPC C04B 35/035; C04B 35/622; C04B 35/04; C04B 35/63. Patent Ukraine, no. 79197 (in Ukrainian).

17. Vinarskiy M. S., Lur'ye M. V. *Planirovaniye eksperimenta v tekhnologicheskikh issledovaniyakh* [Planning of the experiment in technological research]. Kiev: Tekhnika Publ., 1975. 168 p. (in Russian).