

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**



ХАРИБИНА ЮЛІЯ ВЯЧЕСЛАВІВНА

УДК 666.768

**БЕЗВИПАЛЬНІ ВОГНЕТРИВИ НА ФОСФАТНИХ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ НА
ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник доктор технічних наук, професор
Пітак Ярослав Миколайович,
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут», професор кафедри технології
кераміки, вогнетривів, скла та емалей.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Геворкян Едвін Спартакович,
Український державний університет
залізничного транспорту,
м. Харків, професор кафедри якості, стандартизація,
сертифікація та технологія виготовлення матеріалів

кандидат технічних наук, доцент
Піщанська Вікторія Вікторівна,
Національна металургійна академія України,
м. Дніпро, доцент кафедри металургійного палива та
вогнетривів

Захист відбудеться «18» січня 2018 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2.

Автореферат розісланий « 30 » листопада 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради, д.т.н., проф.



Г. М. Шабанова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В теперішній час перед наукою і виробництвом стоїть завдання докорінної зміни підходу до розробки та впровадження сучасних і економічно більш вигідних передових технологій, широкому застосуванню прогресивних науково-технічних досягнень. Розробка та впровадження у виробництво удосконалених видів вогнетривів, що характеризуються високими експлуатаційними характеристиками в поєднанні з економією енерго- та ресурсоносіїв, являється важливим технологічним завданням, яке необхідно вирішити.

В даний час технологія виробництва вогнетривів передбачає їх високотемпературний випал, що вимагає значних паливно-енергетичних витрат. Отримання якісної продукції в більшості випадках залежить від правильності вибору сировинних матеріалів, в тому числі і зв'язуючих компонентів, що дозволить виготовити безвипальні вогнетриви. Найбільш перспективними в цьому відношенні слід вважати фосфатні сполуки, застосування яких забезпечує високу термічну стійкість і міцність вогнетривкового матеріалу при високих температурах.

Тому, завдання, поставлене в даній роботі, з розробки ресурсозберігаючої технології та складів мас для отримання безвипальних мулітокорундових вогнетривів з використанням ортофосфорної кислоти в якості фосфатного зв'язувального компоненту є актуальним. Досягнення поставленої мети передбачає більш поглиблене вивчення будови системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$, що надасть можливість уточнити процеси фазоутворення в системі при високих температурах, а також вирішити важливі прикладні завдання, пов'язані з обґрунтуванням вибору складів сировинних матеріалів і розробкою ефективних технологічних прийомів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, результати яких представлені в дисертації виконувалися в 2013 – 2017 роках в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» в рамках бюджетної НДР Міністерства освіти і науки України «Розробка стійких до окиснення та зносу наноструктурованих зразків безвипалюваних пресованих та неформованих вогнетривів з використанням органо-неорганічних комплексів та модифікаторів (ДР № 0117U004887), та господарсько-договірній роботі: «Визначення можливості підвищення ступеню розділення тонкодисперсної суспензії за рахунок удосконалення конструкції осаджувальної центрифуги» (№ 53583), де здобувач був виконавцем.

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є розробка складів і технологічних параметрів виробництва безвипальних мулітокорундових вогнетривів на основі композицій системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ для футерування вапняно-випальних печей.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

– скласти базу термодинамічних констант сполук системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$, дослідити фазові рівноваги в системі, вивчити субсолідусну будову, а також виконати повну розбивку системи на елементарні тетраедри, визначити їх об'єми і ступеня асиметрії;

– побудувати топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів

системи, а також надати повну геометро-топологічну характеристику фаз цієї системи;

- визначити області потенційного існування складів, придатних для виробництва безвипальних вогнетривких виробів з використанням ортофосфорної кислоти;

- визначити елементарні тетраедри, що описують склади мулітокорундового вогнетриву і побудувати діаграму зміни фазового складу в перерізі «мулітокорундовий вогнетрив – шлак» в системі $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$;

- вивчити вплив виду глинистої складової на властивості вогнетривких виробів, встановити оптимальні склади, запропонувати порядок їх введення в шихту; розробити технологічні параметри і склади мас безвипальних мулітокорундових вогнетривів, здійснити випуск дослідно-промислової партії;

- дослідити вплив кількості ортофосфорної кислоти на фізико-хімічні закономірності фазо-та структуроутворення в безвипальних мулітокорундових вогнетривких виробках.

Об'єкт досліджень – технологічні процеси виробництва безвипальних мулітокорундових вогнетривів з використанням фосфатної зв'язки для футерування вапняно-випальних печей.

Предмет досліджень – закономірності структуро- і фазоутворення безвипальних мулітокорундових вогнетривів з використанням фосфатної зв'язки, їх поведінка після низькотемпературної і високотемпературної обробки, фізико-хімічні властивості і технологічні параметри виготовлення із заданими експлуатаційними характеристиками.

Методи дослідження. Фізико-механічні, експлуатаційні, захисні властивості вогнетривких матеріалів визначали відповідно вимогам чинних нормативних документів. Використовувався термодинамічний метод дослідження багатокомпонентних систем при дослідженні будови системи $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$, для прогнозування ймовірності утворення сполук в матеріалі в процесі їх термічної обробки. Взаємодоповнюючі методи аналізу: рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3М), диференційно-термічний (дериватограф системи F. Paulik – J. Paulik – L. Erdy), петрографічний аналіз (поляризаційний мікроскоп МІН-8 і NY-2E) використовували при дослідженні фазового складу і структури матеріалу для оптимізації складів застосовувався метод планування експерименту «симплексної ґратки» Г. Шефе.

Наукова новизна одержаних результатів. Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість виготовлення безвипальних мулітокорундових вогнетривів на основі композицій чотирикомпонентної системи $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$ (прийнято наступні позначення: Al_2O_3-A , SiO_2-S , $CaO-C$, P_2O_5-P).

Вперше:

- в системі $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$ розраховано коефіцієнти рівняння залежності теплоємності від температури для сполук AP , AP_3 , A_3P , SP , S_5P_3 , CP_2 , C_2P_3 , C_7P_5 , C_5SP , C_7S_2P , C_3APS_2 , стандартні значення ентальпії для сполук AP_3 , A_3P , S_5P_3 , CP_2 , C_2P_3 , C_7P_5 , C_5SP , C_7S_2P , C_3APS_2 , стандартні значення ентропії для сполук AP_3 , A_3P , S_5P_3 , CP , C_2P , C_4P , C_2P_3 , C_7P_5 , C_5SP , C_7S_2P , C_3APS_2 , що дозволило створити

базу термодинамічних констант відповідних сполук;

– проведено термодинамічний аналіз спряжених реакцій в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ та визначено, що співіснуючими є комбінації фаз $\text{C}_2\text{P--C}_3\text{APS}_2$, $\text{CS--C}_3\text{APS}_2$ (після $1350\text{ }^\circ\text{K}$), які утворюють «порожній контур», комбінації фаз $\text{AP--C}_3\text{P--A}_3\text{S}_2$, $\text{S--C}_3\text{P--CAS}_2$, $\text{C}_3\text{P--CS--C}_2\text{AS}$, $\text{C}_3\text{P--CA--C}_2\text{AS}$, які утворюють «заповнений контур», а також, що не існує конод $\text{A}_3\text{P--C}_3\text{APS}_2$, $\text{CS--C}_3\text{APS}_2$ (до $1350\text{ }^\circ\text{K}$), $\text{CAS}_2\text{--C}_5\text{SP}$ та $\text{CA}_2\text{--C}_5\text{SP}$, що дозволило провести розбиття відповідних областей на 2 елементарні тетраедри;

– вперше встановлено, що система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ при моделюванні розбивається на 45 елементарних тетраедрів та в ній є 58 комбінацій фаз по 3, що не виходять на поверхню концентраційного тетраедра, що дозволило побудувати топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи, надати геометро-топологічну характеристику фаз системи, визначити, що значні об'єми існування мають фази S (466,28 %), AP (442,94 %), C_3APS_2 (407,12 %), A_3S (323,99 %), визначити область системи, найприйнятнішу для виробництва високоглиноземистих вогнетривів – елементарний тетраедр № 15 ($\text{A--A}_3\text{S}_2\text{--C}_3\text{P--A}_3\text{P}$);

– на основі проведених експериментальних досліджень встановлено зміну фазового складу в перерізі «мулітокорундовий вогнетрив – шлак» в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$, що дозволяє прогнозувати стійкість виробів запропонованого складу до дії шлаку;

– на підставі результатів експериментальних досліджень вперше визначено основні фізико-механічні характеристики мулітокорундового вогнетриву, в складі якого в якості глинистого компонента використовується глина вогнетривка, як після термічної обробки матеріалу при температурі $300\text{ }^\circ\text{C}$, так і після його термічної обробки при $1380\text{ }^\circ\text{C}$, при якій значно покращуються відповідні характеристики вогнетривів. Це досягається завдяки високим адгезійним і когезійним властивостям аморфної фази з утворенням корунду, муліту та кристобалітової форми AlPO_4 при термічній обробці $300\text{ }^\circ\text{C}$, а також процесами кристалізації аморфної фази, синтезом шпінелі та активним утворенням корунду в результаті інтенсивного видалення P_2O_5 з AlPO_4 після термічної обробки при $1380\text{ }^\circ\text{C}$. Це дозволяє надати виробам необхідну механічну стійкість, стійкість до дії води, вологого повітря, агресивного середовища та високих температур;

– на основі експериментальних досліджень вперше встановлено, що застосування ортофосфорної кислоти в якості зв'язуючого в складі мулітокорундового вогнетриву дозволяє отримати вироби з необхідними значеннями відкритої поруватості та межі міцності на стиск. Це досягається за рахунок регулювання фракційного складу наповнювача, реалізації основних фаз корунду та муліту, а також утворення кислих фосфатів AlPO_4 , полімеризації і поліконденсації їх при нагріванні, утворення нерозчинних фосфатів при взаємодії з оксидами наповнювача. При цьому визначено, що в мулітокорундовій фосфатній суміші відбувається часткове заміщення групи $[\text{SiO}_4]^{4-}$ на групу $[\text{PO}_4]^{3-}$, в якій зв'язки в угрупованнях $=\text{P--O--P}=\text{}$ мають більшу силу ніж в $\equiv\text{Si--O--Si}\equiv$, сприяючи утворенню більш міцної структури вогнетриву. В суміші також утворюється водневий зв'язок, який відіграє важливу роль в процесах асоціації молекул,

зв'язування і твердіння, в результаті чого утворюється дрібнопориста і більш однорідна структура зразка, що дозволяє підвищити межу міцності при стиску і стійкість до дії шлаків та покращити основні фізико-хімічні властивості безвипальних мулітокорундових вогнетривів.

Практичне значення одержаних результатів для вогнетривкої галузі полягає в тому, що на основі проведених досліджень будови системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ оптимізовано область складів елементарного тетраедру $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8\text{--Al}_6\text{P}_2\text{O}_{14}$, придатних для отримання високоміцних, вогнетривких мулітокорундових вогнетривів на її основі. Встановлено, що розроблені мулітокорундові вогнетриви відносяться до високоглиноземистих вогнетривів, є ущільненими (поруватість відкрита складає 16,0 – 21,2 %), високовогнетривкими (вогнетривкість складає 1790 °С) з межею міцності при стиску 51 – 57 МПа та щільністю уявною 2510 – 2650 кг/м³.

Розроблено ресурсо- та енергозберігаючу технологію отримання безвипальних мулітокорундових вогнетривів на основі лома мулітокорундових виробів, здійснено випуск дослідно-промислової партії на ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» з високими фізико-механічними властивостями.

Результати роботи передані для використання ДУ «НІОХІМ» під час розробки вихідних даних на проектування і техніко-комерційних пропозицій у виробництві вапна під час випалу карбонатної сировини у вапняно-випальних печах.

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки, які наведені в дисертаційній роботі, застосовуються в навчальному процесі на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при викладанні дисциплін «Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів», «Хімічна технологія вогнетривів» і при виконанні курсових та дипломних науково-дослідних робіт.

Особистий внесок здобувача. Усі основні положення і результати, викладені в дисертаційній роботі та винесені на захист, отримані здобувачем особисто. Серед яких: визначення мети, постановка завдань дослідження; систематизація бази термодинамічних даних сполук системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$; систематизація даних про субсолідусну будову підсистем системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$; проведення термодинамічного і геометро-топологічного аналізу досліджуваної системи; дослідження особливостей структуро-та фазоутворення мулітокорундових вогнетривів з використанням фосфатного зв'язуючого компоненту; розробка технології високоміцних вогнетривів; формування висновків, впровадження результатів роботи в промисловість та навчальний процес.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на Міжнародних науково-технічних конференціях: «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» (Дніпропетровськ, 2013); «Екологічна безпека держави» (Київ, 2015); «Science and Scientists» (Дніпропетровськ, 2015); «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості» (Харків, 2016); «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів» (Львів, 2016); «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті» (Харків, 2017); «Сучасна хімія і хімічна технологія: теорія і практика»

(Харків, 2017); «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості» (Харків, 2017).

Публікації. Основні наукові результати дисертаційної роботи відображені в 17 друкованих працях, з них: 6 статей в спеціалізованих наукових виданнях України, 1 стаття в міжнародному журналі, а також оформлено 1 патент на корисну модель.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з анотацій двома мовами, вступу, шести розділів, висновків, додатків. Повний обсяг дисертації становить 155 сторінок, з них 35 рисунків по тексту та 12 рисунків на 5 окремих сторінках; 21 таблиця по тексту та 6 таблиць на 6 окремих сторінках; 5 додатків на 28 сторінках; список з 132 найменувань використаних джерел на 15 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету досліджень та шляхи її досягнення, викладено наукову новизну та практичну цінність роботи, результати її реалізації в промисловості, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу тенденцій розвитку сучасних безвипальних вогнетривких матеріалів для випалу карбонатомісної сировини, зокрема для випалу вапна.

Наведено огляд інформації за будовою системи $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$ та її підсистем та визначено подальші напрямки їх дослідження. Показано перспективність композицій цієї системи при проектуванні складів вогнетривких матеріалів та проведення досліджень при взаємодії вогнетриву та карбонатомісної сировини.

Наведено вимоги до безвипальних мулітокорундових вогнетривів і показано, що традиційні вогнетриви не в повній мірі відповідають зростаючим вимогам сучасної промисловості по цілому ряду параметрів: ресурсо- та енергозбереження, міцність на стиск, та інші.

Показано, що перспективними в цьому напрямку є матеріали на основі системи $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$, а для випалу карбонатомісної сировини найбільш підходять мулітокорундові композиції (безвипальні).

На основі аналізу літературних даних визначено задачі, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети.

У другому розділі наведено характеристики сировинних матеріалів, які використано в роботі, обґрунтовано методи дослідження властивостей сировинних матеріалів, напівфабрикату та готових виробів.

Властивості зразків вогнетривких матеріалів визначались відповідно вимогам чинних нормативних документів.

Мікроструктуру матеріалу досліджували в шліфах та аншліфах за допомогою поляризаційних мікроскопів МІН-8 та NY-2E.

Визначення фазового складу, структури сировинних матеріалів та готових виробів здійснювали із застосуванням взаємодоповнюючих методів аналізу: рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3М), диференційно-термічного

(дериватограф системи F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey).

При дослідженні чотирикомпонентних систем застосовані розрахункові методики оцінки поверхні ліквідусу в двох-, три- та чотирикомпонентних системах, методики оцінки геометро-топологічних характеристик фаз та комп'ютерні програми, які розроблено на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

Результати рентгенофазового, диференціально-термічного аналізу вогнетривкої глини ДН-2 показали, що основною фазою є каолініт, а домішки: кварц і слюда, а каоліну КО-1 – каолініт (рис. 1, а, б). Основними фазами лому мулітокорундових виробів (МКВ-72) є корунд, муліт і шпінель. Основні фази спеченого корунду СК-1 – корунд і сліди муліту (рис. 2, а, б).

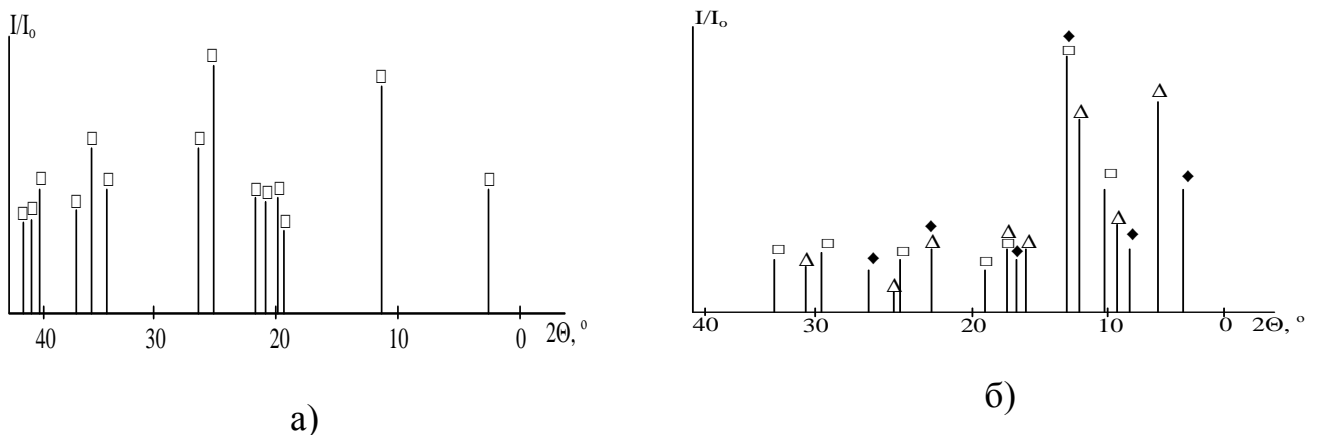


Рисунок 1 – Штрих-рентгенограми сировинних матеріалів

а) каоліну КО-1: □ – каолініт;

б) глина ДН-2: □ – кварц; Δ – каолініт; ◆ – слюда

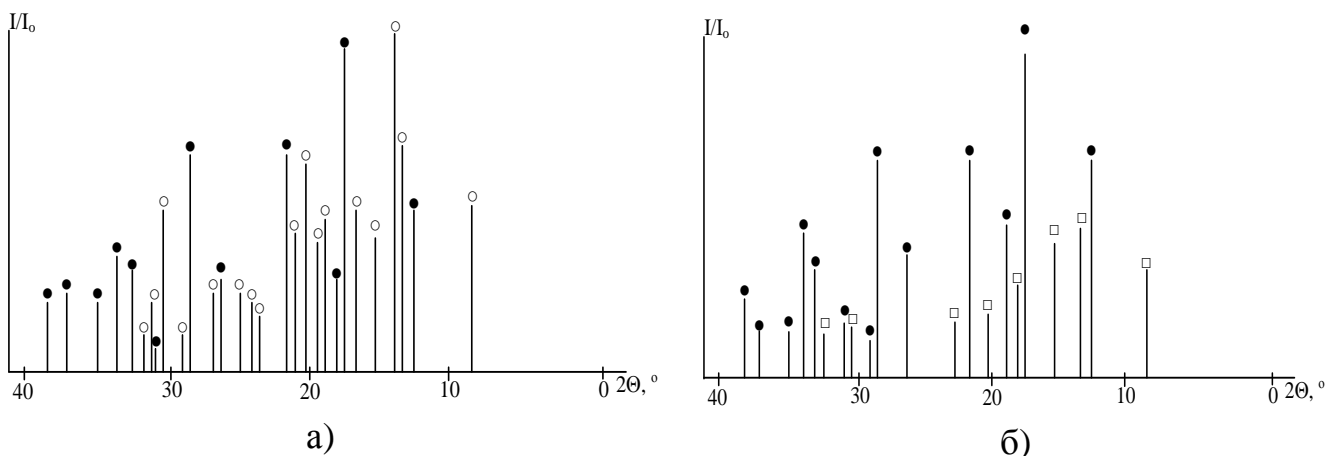


Рисунок 2 – Штрих-рентгенограми сировинних матеріалів

а) лом МКВ-72: ● – корунд; ○ – муліт;

б) спечений корунд СК-1: ● – корунд; □ – сліди муліту

У третьому розділі представлено результати теоретичних досліджень по уточненню субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$.

Для визначення пар співіснуючих фаз проведено термодинамічний аналіз реакцій і розраховано зміну вільної енергії Гіббса при температурі від 300 °К до 1800 °К (кДж/моль) для наступних реакцій:

- а) $AP + 3C_3P + 2S \rightarrow 3C_2P + C_3APS_2$; $\Delta G(300) = -1604$, $\Delta G(1800) = -2045$ кДж/моль;
 б) $AP + A_3S_2 + C_3P \rightarrow C_3APS_2 + A_3P$; $\Delta G(300) = +2024$, $\Delta G(1800) = +1708$ кДж/моль;
 в) $S + C_3P + CAS_2 \rightarrow C_3APS_2 + CS$; $\Delta G(300) = +170,3$, $\Delta G(1800) = -162,9$ кДж/моль;
 г) $2C_3P + 3CS + C_2AS \rightarrow CAS_2 + 2C_5SP$; $\Delta G(300) = +1173$, $\Delta G(1800) = +446,8$ кДж/моль;
 д) $C_3P + CA + C_2AS \rightarrow CA_2 + C_5SP$; $\Delta G(300) = +550,6$, $\Delta G(1800) = +254,7$ кДж/моль;
 е) $A_3S_2 + C_3P \rightarrow C_3APS_2 + 2A$; $\Delta G(300) = +135$, $\Delta G(1800) = -229,3$ кДж/моль.

Встановили, що комбінації фаз $AP-C_3P-S$ утворюють «порожній контур», пронизаний конодою $C_2P-C_3APS_2$, $AP-A_3S_2-C_3P$, $S-CAS_2-C_3P$ (до 1350 °К), C_3P-C_2AS-CS , $C_3P-CA-C_2AS$ утворюють «заповнений контур», а комбінація фаз $S-CAS_2-C_3P$ (після 1350 °К) утворює «порожній контур», пронизаний конодою $CS-C_3APS_2$. Термодинамічний аналіз спряжених реакцій (рис. 3, а, г) показав, що співіснуючими є комбінації фаз $C_2P-C_3APS_2$, $CS-C_3APS_2$ (після 1350 °К) утворюють «порожній контур». Відповідні області системи розбиваються на 3 елементарні тетраедри, а комбінації фаз $AP-C_3P-A_3S_2$, $S-C_3P-CAS_2$, $C_3P-CS-C_2AS$, $C_3P-CA-C_2AS$ утворюють «заповнений контур», а коноди $A_3P-C_3APS_2$, $CS-C_3APS_2$ (до 1350 °К), CAS_2-C_5SP , CA_2-C_5SP не існує. Для реакції (рис. 3, є, ж) A_3S_2 співіснує з C_3P до температури ~ 1150 °К, вище ~ 1150 °К ці фази реагують, а співіснують фази C_3APS_2 і A . Таким чином наведені області розбиваються на 2 елементарні тетраедри (рис. 3, б, в, д, е, є, ж).

Встановлено наявність наступних внутрішніх конод (попарно співіснуючих фаз) у системі $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$: C_3P-CAS_2 ; $C_3APS_2-C_3P$; $C_3APS_2-C_2P$; $S-C_3APS_2$; $A_3S_2-C_3APS_2$; $A_3P-C_3APS_2$; $A_3S_2-C_3P$; C_3APS_2-CS ; $C_3APS_2-CAS_2$; $AP-C_3APS_2$; C_3P-C_2AS ; CAS_2-C_5SP ; C_5SP-CA ; C_5SP-C_2AS ; C_7S_2P-CA ; $C_7S_2P-C_2AS$; $C_7S_2P-C_{12}A_7$; $C_7S_2P-C_3A$; $C_5SP-C_{12}A_7$; C_3A-C_5SP .

Дана система розбивається на 45 елементарних тетраедрів. По комплексу характеристик (об'єм елементарного тетраедра, мінімальна температура появи розплаву, ступінь асиметрії) для виробництва високоглиноземистих вогнетривів найбільш прийнятним є елементарний тетраедр $A-A_3S_2-C_3P-A_3P$: мінімальна температура появи розплаву 1742 °К, ступінь асиметрії 2,88.

У системі є 58 комбінацій фаз по 3 (ребра графу), що не виходять на поверхню концентраційного тетраедра (перетини, що проходять у тривимірному просторі). Встановлено 5 «вставних» елементарних тетраедрів (тетраедри № 11, 26, 27, 36, 45) у яких жодна з граней не виходить на поверхню концентраційного тетраедра. Є дві «висячі» точки – елементарні тетраедри № 1, 43 у якого три грані з чотирьох виходять на поверхню концентраційного тетраедра. Визначено геометро-топологічні характеристики фаз системи. Найбільшу ймовірність існування мають фази C_3P і S , де C_3P входить в рекомендований нами елементарний тетраедр.

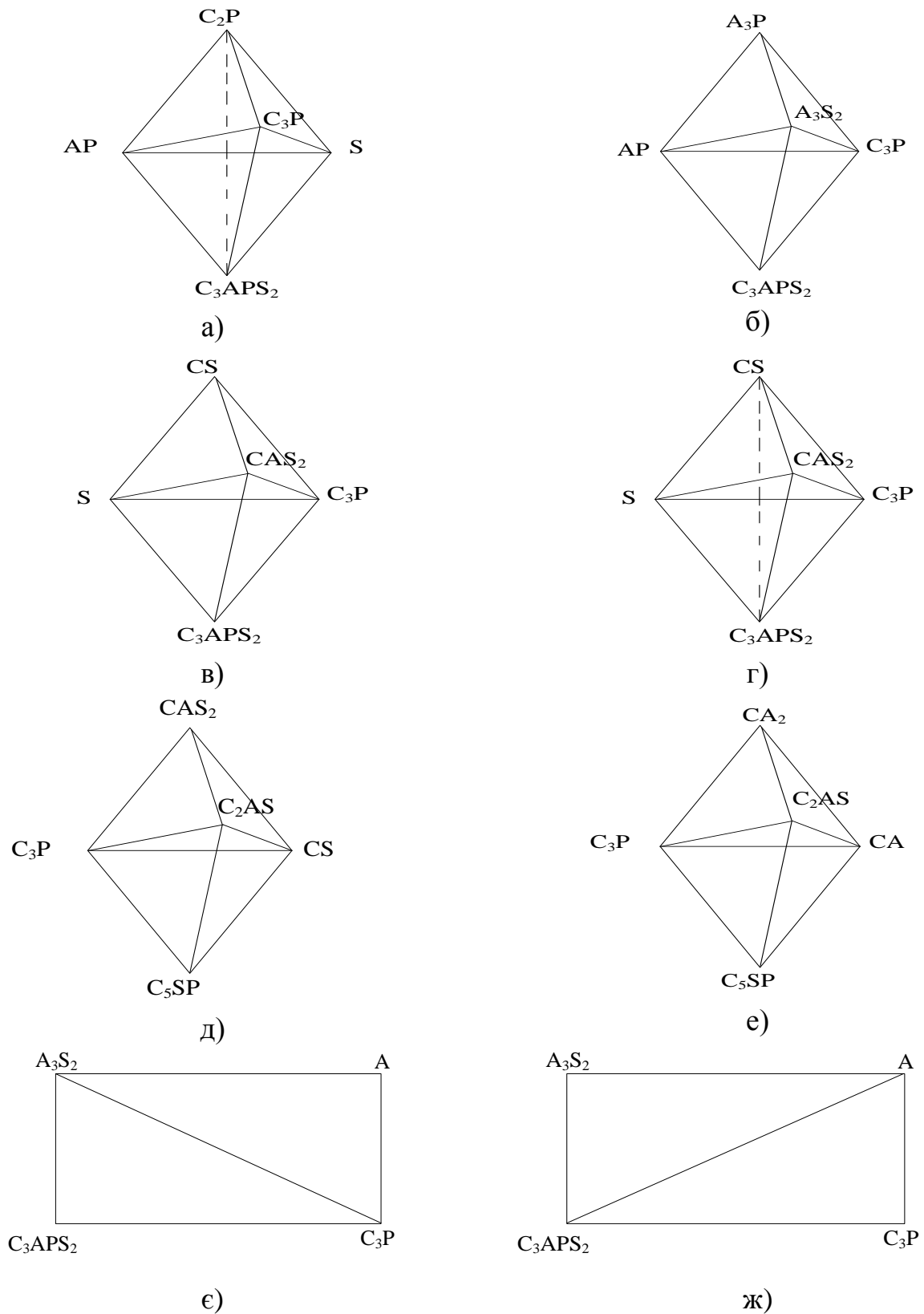


Рисунок 3 – Елементарні тетраедри системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$

- а) $\text{AP-S-C}_3\text{P-C}_2\text{P-C}_3\text{APS}_2$; б) $\text{AP-C}_3\text{P-A}_3\text{S}_2\text{-A}_3\text{P-C}_3\text{APS}_2$;
 в) $\text{S-C}_3\text{P-CAS}_2\text{-CS-C}_3\text{APS}_2$ до 1350°K ; г) $\text{S-C}_3\text{P-CAS}_2\text{-CS-C}_3\text{APS}_2$ після 1350°K ;
 д) $\text{C}_3\text{P-CS-C}_2\text{AS-CAS}_2\text{-C}_5\text{SP}$; е) $\text{C}_3\text{P-CA-C}_2\text{AS-CA}_2\text{-C}_5\text{SP}$;
 є) $\text{A}_3\text{S}_2\text{-C}_3\text{P-A-C}_3\text{APS}_2$ до 1150°K ; ж) $\text{A}_3\text{S}_2\text{-C}_3\text{P-A-C}_3\text{APS}_2$ після 1150°K .

Четвертий розділ присвячений розробці ресурсозберігаючої технології виробництва безвипальних мулітокорундових вогнетривів на основі композицій системи $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$.

З метою поліпшення фізико-хімічних властивостей вогнетривкого матеріалу було використано наступні сировинні матеріали: лом мулітокорундових виробів (МКВ-72) виробництва ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод», спечений корунд (СК-1), глину вогнетривку (ДН-2), а в якості фосфатного зв'язуючого компоненту – розчин 65 % кислоти ортофосфорної термічної, марки Б – технічна.

Основним напрямком при розробці технологічних рішень отримання вогнетривкого матеріалу є підбір оптимального кількісного складу заповнювача, який забезпечує формування необхідних фізико-механічних характеристик вогнетриву.

Технологічна схема виробництва безвипального мулітокорундового вогнетривкого матеріалу (рис. 4).



Рисунок 4 – Технологічна схема виробництва безвипального мулітокорундового вогнетривкого матеріалу

Для дослідження впливу фракційного складу наповнювача на властивості мулітокорундового вогнетриву було використано симплекс-гратчаті плани Шефе, що відображають зв'язок складу з властивостями досліджуваної системи і носять назву «склад – властивість».

Склади запропонованої композиції входять в область $A-A_3S_2-C_3P-A_3P$.

Основні властивості мулітокорундового вогнетриву після термічної обробки при 300 °C і 1380 °C (табл. 1).

Таблиця – 1 Основні властивості мулітокорундового вогнетриву

№ складу	Відкрита поруватість, $P_{відкр.}, \%$		Уявна щільність, $\rho_{уявн.}, \text{кг/м}^3$		Межа міцності на стиск, $\sigma_{ст.}, \text{МПа}$		Вогнетривкість, °С
	300 °С	1380 °С	300 °С	1380 °С	300 °С	1380 °С	
1	21,4	16,0	2430	2650	17	57	1790
2	21,3	21,1	2460	2630	12	23	
3	25,4	21,7	2440	2490	12	28	
4	23,2	19,0	2540	2580	12	34	
5	23,2	19,0	2560	2560	14	45	
6	26,0	23,6	2360	2430	14	40	
7	21,1	16,0	2540	2580	14	40	
8	22,5	19,7	2430	2530	17	28	
9	30,1	26,6	2190	2380	11	17	
10	22,7	21,2	2310	2510	16	51	

Область оптимальних складів, в якій враховані 3 показника: поруватість відкрита, щільність уявна і межа міцності при стиску (рис. 5).

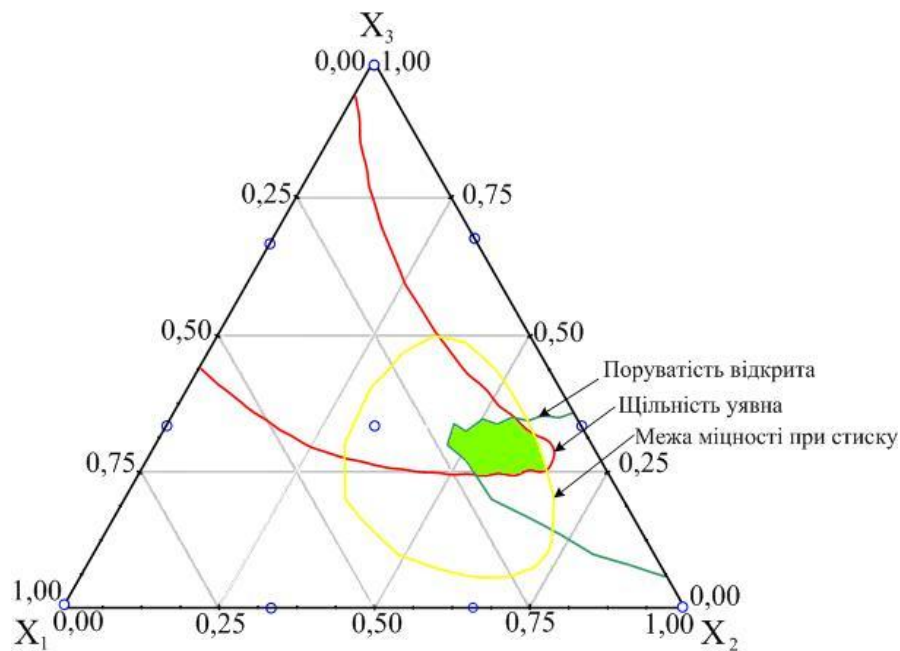


Рисунок 5 – Область оптимальних складів вогнетривкового матеріалу

На підставі отриманих результатів можна зробити висновок, що зразки складу № 1 по поруватості відкритій, щільності уявній та міцності при стиску після температурної обробки, як при 300 °С так і при 1380 °С мають найкращі показники.

Для зразків складу № 1 після температурної обробки при 300 °С та після температурної обробки при 1380 °С проведено рентгенофазовий аналіз (рис. 6).

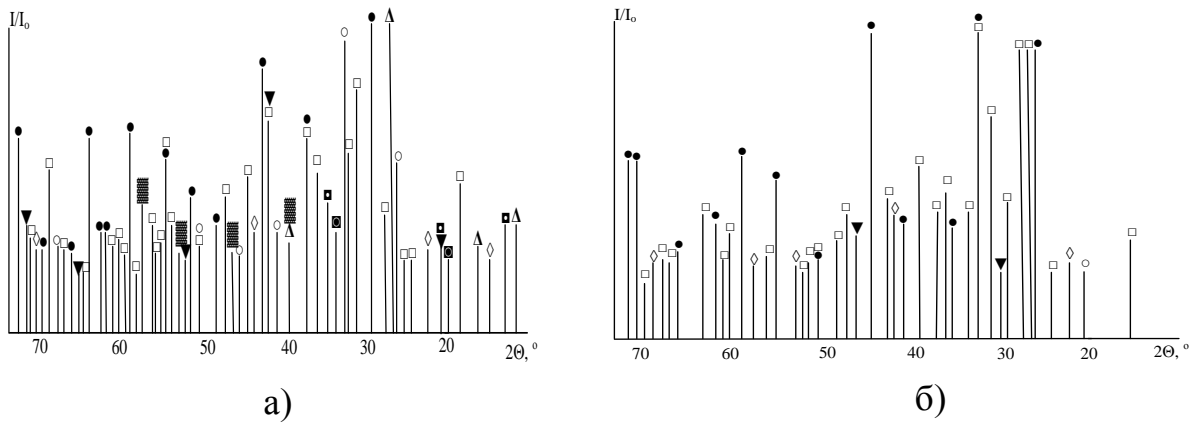


Рисунок 6 – Штрих-рентгенограма зразка

- а) після термічної обробки при 300 °С: ● – корунд; □ – муліт; ◇ – каолінит;
▼ – шпінель; ○ – кварц; ■ – польовий шпат; ▣ – гідрослюда; Δ – β - Al_2O_3 ;
▤ – AlPO_4 (кристобалітова форма);
- б) після термічної обробки при 1380 °С: ● – корунд; □ – муліт; ◇ – сліди AlPO_4
(кристобалітова форма); ▼ – сліди шпінелі; ○ – сліди кварцу

Основними фазами вогнетривкого матеріалу після термічної обробки при 300 °С є корунд, муліт, AlPO_4 (кристобалітова форма), каолінит, шпінель, кварц, польовий шпат, гідрослюда, β - Al_2O_3 (рис. 6, а).

Основні фази зразка після температурної обробки при 1380 °С – корунд, муліт, сліди AlPO_4 (кристобалітова форма), сліди шпінелі та сліди кварцу (рис. 6, б).

У п'ятому розділі проведено петрографічні дослідження зразків, дослідження фазового складу карбонатних шлаків та узагальнюючи отримані результати, встановлено зміну фазового складу в перерізі «мулітокорундовий вогнетрив – шлак» в системі Al_2O_3 – SiO_2 – CaO – P_2O_5 .

За даними петрографічних досліджень, після термічної обробки при 300 °С та 1380 °С мулітокорундовий зразок складається з зерен заповнювача і сполучної маси (рис. 7–8).

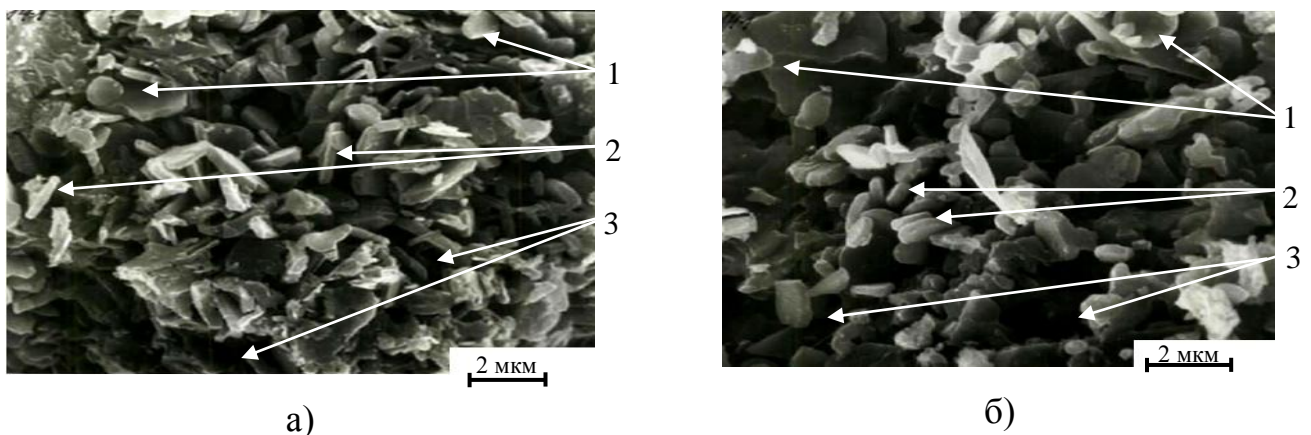


Рисунок 7 – Мікроструктура зразка

- а) після термічної обробки при 300 °С: 1 – корунд; 2 – муліт; 3 – зв'язуюча маса;
б) після термічної обробки при 1380 °С: 1 – корунд; 2 – муліт; 3 – зв'язуюча маса

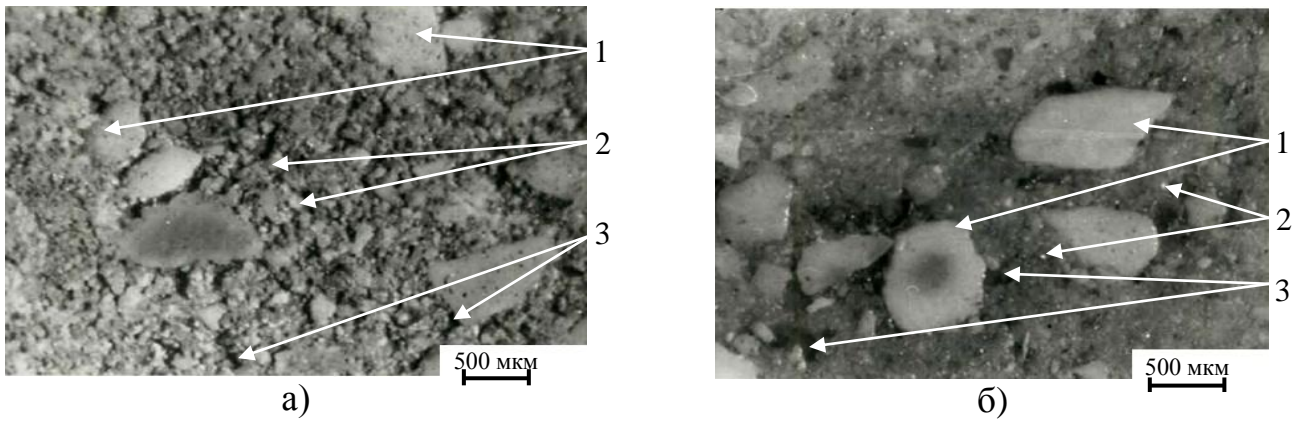


Рисунок 8 – Мікроструктура зразка:

- а) після термічної обробки при 300 °С: 1 – корунд; 2 – муліт; 3 – пори;
 б) після термічної обробки при 1380 °С: 1 – корунд; 2 – муліт; 3 – пори

Зерна заповнювача представлені мулітом і корундом. Муліт спостерігається у вигляді кутовато-напівокатаних зерен розміром до 1 мм, утворюючи густий зросток, а в міжкристалічному просторі містяться ниткоподібні плівочки склофази.

Корунд представлений у вигляді кутоватих зерен розміром від 0 до 2 мм, які складаються з кристалів подовжено-призматичної форми.

Сполучна маса безбарвна, містить дрібні зерна корунду.

Пори зразка представлені округлої форми, ізольовані, закритого типу.

Узагальнюючи отримані результати будуюмо модель зміни фазового складу в перерізі «мулітокорундовий вогнетрив – шлак» в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ (рис. 9).

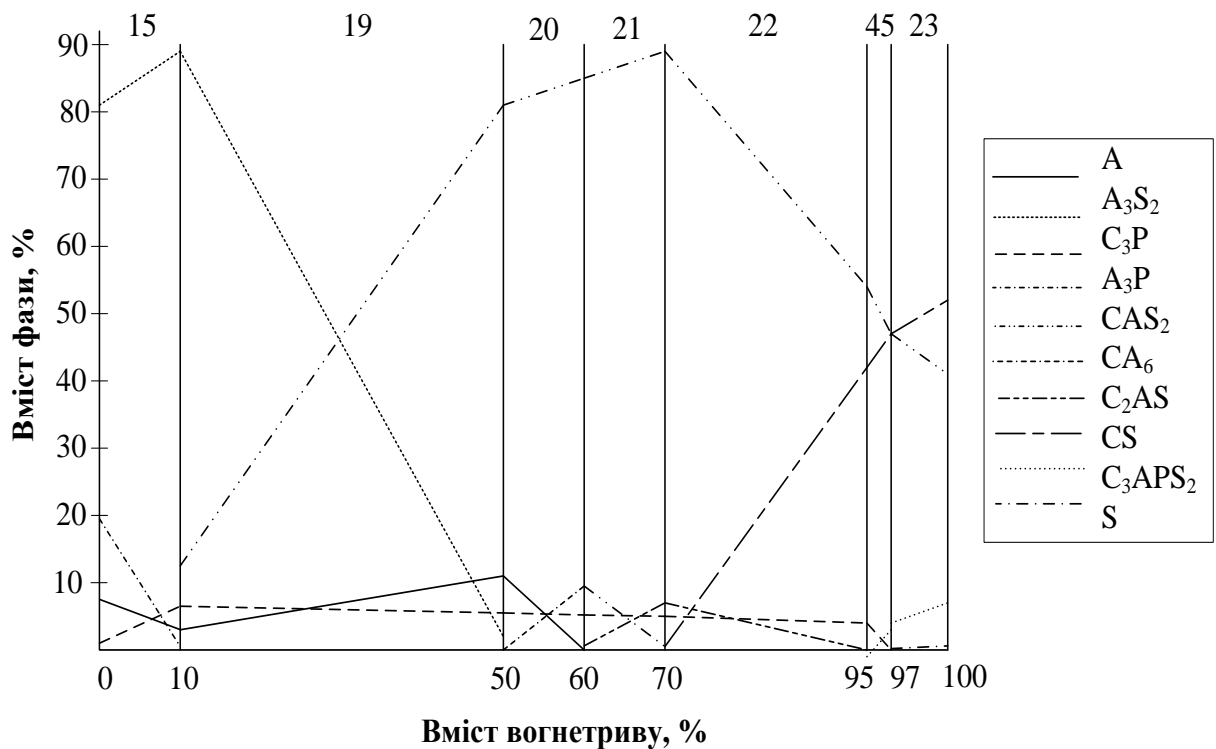


Рисунок 9 – Зміна фазового складу в перерізі «мулітокорундовий вогнетрив – шлак» в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$

Проаналізувавши зміну фазового складу в перерізі «мулітокорундовий вогнетрив – шлак» можна зробити висновок, про те що в розроблених мулітокорундових вогнетривах зміна вмісту основних фаз корунду і муліту відбувається достатньо плавно, що свідчить про високу стійкість виробів запропонованого складу до впливу шлаків.

У шостому розділі наведено дані, щодо практичного використання результатів дисертаційної роботи. З розроблених мас випущена дослідно-промислова партія мулітокорундових вогнетривів, які відповідали вимогам ГОСТ 24704-94 «Вироби вогнетривкі корундові і високоглиноземисті. Технічні умови» марки МКС-72, а також результати роботи передані для використання ДУ «НІОХІМ» під час розробки вихідних даних на проектування і техніко-комерційних пропозицій у виробництві вапна під час випалу карбонатної сировини у вапняно-випальних печах. Порівняльна характеристика властивостей розробленого вогнетривкового матеріалу з існуючими аналогами (табл. 2).

Таблиця – 2 Порівняльна характеристика розробленого вогнетривкового матеріалу з існуючими вітчизняними та закордонними аналогами

Виробник і марка вогнетриву	Фізико-хімічні характеристики							
	Вміст, %			Відкрита поруватість, %	Залишкові зміни розмірів, при температурі, °С		Вогнетривкість, °С	Межа міцності при стиску, МПа
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅		1380	1600		
ПАТ «Білокаменські вогнетриви» МКВ-72	72	0,2	–	24	–	0,8	–	45
ТОВ «Завод Казвогнетрив» МКФСР-88	88	1,0	2,0	23	–	–	–	50
ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» МКС-72	72	1,5	–	24	–	1,0	–	32
Згідно ГОСТ 24704-94	72	1,5	–	24	–	1,0	–	30
Розроблений вогнетрив	73	0,8	–	16	1,0	–	1790	57

У додатках наведено акти випуску дослідно-промислової партії мулітокорундових виробів на ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» та передачі результатів роботи для використання ДУ «НІОХІМ» під час розробки вихідних даних на проектування і техніко-комерційних пропозицій у виробництві вапна під час випалу карбонатної сировини у вапняно-випальних печах, програми розрахунків в багатокомпонентних системах, даних будови перерізу карбонатний шлак – вогнетрив, довідка про впровадження у навчальний процес на кафедрі технології

кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при викладанні дисциплін «Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів», «Хімічна технологія вогнетривів» і при виконанні курсових та дипломних науково-дослідних робіт, список публікацій здобувача за темою дисертації.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичну задачу – розроблено склади і впроваджено у виробництво ресурсозберігаючу технологію виробництва безвипальних мулітокорундових вогнетривів на основі композицій системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ для футерування вапняно-випальних печей.

За результатами роботи зроблені наступні висновки:

1. Складено базу термодинамічних констант сполук системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$, на основі вперше розрахованих коефіцієнтів рівняння залежності теплоємності від температури для сполук AP , AP_3 , A_3P , SP , S_5P_3 , CP_2 , C_2P_3 , C_7P_5 , C_5SP , $\text{C}_7\text{S}_2\text{P}$, C_3APS_2 , стандартних значень ентальпії для сполук AP_3 , A_3P , S_5P_3 , CP_2 , C_2P_3 , C_7P_5 , C_5SP , $\text{C}_7\text{S}_2\text{P}$, C_3APS_2 та ентропії для сполук AP_3 , A_3P , S_5P_3 , CP , C_2P , C_4P , C_2P_3 , C_7P_5 , C_5SP , $\text{C}_7\text{S}_2\text{P}$, C_3APS_2 . Досліджено фазові рівноваги в системі, вивчено субсолідусну будову, а також виконано повну розбивку системи на елементарні тетраедри. Визначено об'єми і ступені асиметрії елементарних тетраедрів та встановлено, що співіснуючими є комбінації фаз $\text{C}_2\text{P--C}_3\text{APS}_2$, $\text{CS--C}_3\text{APS}_2$ (після 1350 °К) які утворюють «порожній контур». Тому відповідні області системи розбиваються на 3 елементарні тетраедри. Так як комбінації фаз $\text{AP--C}_3\text{P--A}_3\text{S}_2$, $\text{S--C}_3\text{P--CAS}_2$, $\text{C}_3\text{P--CS--C}_2\text{AS}$, $\text{C}_3\text{P--CA--C}_2\text{AS}$ утворюють «заповнений контур», а конод $\text{A}_3\text{P--C}_3\text{APS}_2$, $\text{CS--C}_3\text{APS}_2$ (до 1350 °К), $\text{CAS}_2\text{--C}_5\text{SP}$, $\text{CA}_2\text{--C}_5\text{SP}$ не існує, це призводить до розбиття зазначених областей на 2 елементарні тетраедри.

2. Вперше встановлено, що система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ розбивається на 45 елементарних тетраедрів, побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи, також встановлено, що є 58 комбінацій фаз по 3, які не виходять на поверхню концентраційного тетраедра, та надано геометро-топологічну характеристику фаз системи, що визначає значні об'єми існування фаз S (466,28 %), AP (442,94 %), C_3APS_2 (407,12 %), A_3S (323,99 %).

3. Визначено області потенційного існування складів, придатних для виробництва безвипальних вогнетривких виробів з використанням ортофосфорної кислоти – склади елементарного тетраедру № 15 ($\text{A--A}_3\text{S}_2\text{--C}_3\text{P--A}_3\text{P}$).

4. На основі проведених експериментальних досліджень визначені елементарні тетраедри і вперше встановлено зміну фазового складу в перерізі «мулітокорундовий вогнетрив – шлак» в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$, що дозволяє прогнозувати стійкість виробів запропонованого складу до дії шлаку.

5. На підставі результатів експериментальних досліджень вивчено вплив виду глинистої складової на властивості мулітокорундових вогнетривів та встановлено максимальну механічну міцність (25 МПа), щільність уявну (2580 кг/м^3) і мінімальну поруватість відкриту (18 %) вогнетривкового матеріалу після термічної обробки при температурі 300 °С, що досягається завдяки високим

адгезійним і когезійним властивостям аморфної фази з утворенням корунду, муліту та $AlPO_4$ (крystalобалітова форма). Використання глини вогнетривкої в якості глинистого компоненту надає виробам механічну стійкість, стійкість до дії води, вологого повітря, агресивного середовища та високих температур. Подальше збільшення механічної міцності (до 46 МПа), щільності уявної (до 2700 кг/м³) та зменшення поруватості відкритої (до 12 %) вогнетривкого матеріалу після його термічної обробки при 1380 °С, пояснюється процесами кристалізації аморфної фази, синтезом шпінелі, а також активним утворенням корунду в результаті інтенсивного видалення P_2O_5 з $AlPO_4$. Встановлено оптимальні склади шихти, запропоновано порядок їх введення в шихту, розроблено технологічні параметри і склади мас безвипальних мулітокорундових вогнетривів та здійснено випуск дослідно-промислової партії.

6. Досліджено вплив кількості ортофосфорної кислоти на фізико-хімічні закономірності фазо- та структуроутворення в безвипальних мулітокорундових вогнетривах та вперше встановлено, що застосування ортофосфорної кислоти в кількості 7 – 8 % дозволяє отримати вогнетривкі вироби з відкритою поруватістю 16 %, межею міцності на стиск 57 МПа. Це досягається за рахунок регулювання фракційного складу наповнювача, реалізації основних фаз корунду та муліту, а також утворення кислих фосфатів $AlPO_4$ й полімеризації та поліконденсації їх при нагріванні, утворення нерозчинних фосфатів при взаємодії з оксидами наповнювача. В розробленій мулітокорундовій фосфатній суміші відбувається часткове заміщення групи $[SiO_4]^{4-}$ на групу $[PO_4]^{3-}$, в якій угруповування $=P-O-P=$ мають більшу силу зв'язку з киснем, ніж в $\equiv Si-O-Si\equiv$. Це сприяє формуванню однорідної структури вогнетриву, а також утворенню водневого зв'язку, який відіграє важливу роль в процесах асоціації молекул, зв'язування і твердіння, що забезпечує підвищення межі міцності при стиску, стійкість до дії шлаку та покращення основних фізико-хімічних властивостей безвипальних мулітокорундових вогнетривів.

7. В результаті проведених досліджень та експериментів були науково обґрунтовані та практично визначені технологічні параметри й оптимальні склади мас мулітокорундових вогнетривів на основі лому мулітокорундових виробів, а також на виробничих потужностях ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» здійснено випуск дослідно-промислової партії відповідних вогнетривів, що відповідають вимогам ГОСТ 24704-94. Результати роботи передані для використання ДУ «НІОХІМ» під час розробки вихідних даних на проектування і підготовки техніко-комерційних пропозицій щодо виробництва вапна (шляхом випалу карбонатної сировини у вапняно-випальних печах), а також застосовуються в навчальному процесі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при викладанні дисциплін «Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів», «Хімічна технологія вогнетривів» і при виконанні курсових та дипломних науково-дослідних робіт.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Харьбина Ю. В. Безобжиговые муллитокорундовые огнеупоры на фосфатных связках / Ю. В. Харьбина, Я. Н. Питак, О. Я. Питак // Вісник НТУ «ХП». Серія: «Нові рішення в сучасних технологіях». – Х.: НТУ «ХП», 2014. – № 7

(1050). – С. 141–146.

Здобувачем проаналізовано перспективу розвитку конкурентоспроможних безвипальних мулітокорундових вогнетривів.

2. Харибіна Ю. В. Про вплив ортофосфорної кислоти та каоліну на властивості безвипального вогнетривкого матеріалу / Ю. В. Харибіна, Я. М. Пітак // Технологический аудит и резервы производства – Х.: Технологический центр, 2015, – № 4/4 (24). – С. 4–6.

Здобувачем встановлено залежність відкритої пористості від співвідношення компонентів, які вводяться в масу.

3. Харибіна Ю. В. Дослідження впливу ортофосфорної кислоти на властивості безвипальних мулітокорундових вогнетривів / Ю. В. Харибіна, Я. М. Пітак, О. Я. Пітак // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – Львів: Львівська політехніка, 2015. – № 812. – С. 137–142.

Здобувачем встановлено залежність впливу ортофосфорної кислоти на відкриту поруватість, уявну щільність та межу міцності на стиск від її кількості, яка вводиться в масу.

4. Харибіна Ю. В. Оптимизация составов масс безобжиговых мулітокорундовых огнеупоров с использование симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента // Ю.В. Харибіна, Я.Н. Питак // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – Кременчук: КрНУ, 2016. – Випуск 1 (96). – С. 140–145.

Здобувачем представлено результати оптимізації складів мас безвипальних мулітокорундових вогнетривів у вигляді рівняння регресії. Встановлено залежність відкритої пористості, межі міцності при стиску та щільності уявної від співвідношення фракційного складу компонентів, які вводяться в масу.

5. Харибіна Ю. В. Термодинамический анализ реакций в системе $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$ / Ю. В. Харибіна // Технологический аудит и резервы производства. – Харьков: Технологический центр, 2016. – № 5/3 (31). – С.7–11.

6. Харибіна Ю. В. Разработка составов декоративных покрытий для лицевых керамических изделий / Ю. В. Харибіна, О. Я. Питак, И. В. Питак // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харьков: Технологический центр, 2013, № 3/6 (63). – С. 56–59.

Здобувачем представлені результати досліджень впливу відходів хімічної промисловості на властивості будівельних матеріалів. Розроблені малокомпонентні склокристалічні покриття для керамічних виробів на основі відходів гранітного виробництва і боя тарного нефарбованого скла.

7. Kharybina Yu. Studying of the structure of $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$ system and its significance in the technology of refractories / Yu. Kharybina, Ya. Pitak // «EUREKA: Physics and engineering». – Tillinn: Scientific Route, 2017. – № 4. – P. 11–17.

Здобувачем проведено термодинамічний аналіз, уточнено субсолідусну будову системи, надано геометро-топологічну характеристику фаз системи $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$, визначені області системи, придатні для технології вогнетривів.

8. Харибіна Ю. В. Безобжиговые огнеупоры на фосфатных связках /

Ю. В. Харыбина // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів: Міжнародна науково-технічна конференція: тези доп. – Дніпропетровськ: ДВНЗ «УДХТУ», 2013. – С. 66.

9. Харыбина Ю.В. Перспективы применения отходов огнеупорного производства / Харыбина Ю.В., Питак Я.Н. // Екологічна безпека держави: тези доповідей ІХ Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів. Національний авіаційний університет / редкол. О. І. Запорожець та ін. – К.: НАУ, 2015. – 212 с.

Здобувачем встановлено перспективу застосування лома мулітокорундових вогнетривів, спеченого корунду, вогнетривкої глини, ортофосфорної кислоти для отримання безвипальних мулітокорундових вогнетривів.

10. Харыбина Ю. В. Исследование влияния гранулометрического состава на свойства безобжигового муллитокорундового материала / Ю. В. Харыбина // Science and Scientists: Сборник материалов Международной междисциплинарной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Днепропетровск: Global Nauka, 2015. – С. 321–325.

11. Харыбина Ю. В. О результатах анализа свойств глинистых сырьевых материалов для безобжиговых муллитокорундовых огнеупоров / Ю. В. Харыбина // VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2016». – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 212 с.

12. Харыбина Ю. В. Исследование глинистых сырьевых материалов для производства безобжиговых муллитокорундовых огнеупоров / Ю. В. Харыбина // Сімнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київський національний університету імені Тараса Шевченка, 2016. – С. 38.

13. Харыбина Ю. В., Питак Я. Н. Влияние фосфатного связующего на свойства безобжигового муллитокорундового огнеупора // Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности»: тез. докл. – Х.: Оригинал, 2016. – С. 12–14.

Здобувачем досліджено вплив фосфатного зв'язуючого компоненту на експлуатаційні характеристики безвипального мулітокорундового вогнетриву.

14. Харыбина Ю. В. Дослідження співіснування фаз в системі $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$ / Ю. В. Харыбина, Я. М. Пітак // III Всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів»: тези допов. – Львів: Растр-7. – 2016. – С. 52–54.

Здобувачем розраховано коефіцієнти рівняння залежності теплоємності від температури для сполук AP , A_3P , S_5P_3 , C_2P_3 , C_7P_5 , C_5SP , C_7S_2P , C_3APS_2 , AP_3 , SP та проведено термодинамічний аналіз реакцій та встановлені співіснуючі фази в системі $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$.

15. Питак Я. Н. Безобжиговый муллитокорундовый огнеупор с применением фосфатного связующего компонента / Я. Н. Питак, Ю. В. Харыбина, О. Я. Питак // 6-а Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми надійності і довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті»: тези доповідей. – Харків: УкрДУЗТ, 2017. – С. 30–31.

Здобувачем здійснено петрографічні, рентгенофазові дослідження розроблених мулітокорундових зразків із застосуванням кислоти ортофосфорної в

якості зв'язуючого компоненту.

16. Харьбина Ю. В. Термодинамический расчет констант некоторых соединений системы $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$ / Ю. В. Харьбина, Я. Н. Питак, О. Я. Питак // XI Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів: матеріали конференції: у 3-х ч. – ч. 2/ за ред. проф. Є. І. Сокола. – Харків: НТУ «ХП», 2017. – С. 201.

Здобувачем здійснено розрахунок термодинамічних констант деяких сполук системи $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$.

17. Питак Я. Н. Влияние давления прессования на физико-механические свойства муллитокорундовых огнеупоров на фосфатном связующем / Я. Н. Питак, Ю. В. Харьбина, О. Я. Питак // Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості: міжнародна науково-технічна конференція: тези допов. – Харків: ПАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного», 2017. – С. 6–7.

18. Патент на корисну модель № 116829, Україна, МПК C04B 35/101 (2006.01) Композиція для виготовлення вогнетривких виробів / Харьбіна Ю. В., Пітак Я. М., Пітак О. Я., Пітак І. В. (Україна); заявники та володарі патенту Харьбіна Ю. В., Пітак Я. М., Пітак О. Я., Пітак І. В. – № у 2016 12231; заявл. 01.12.2016; опубл. 12.06.2017, Бюл. № 11.

Здобувачем розроблено композицію для виготовлення вогнетривких виробів.

АНОТАЦІЇ

Харьбіна Ю. В. Безвипальні вогнетриви на фосфатних зв'язуючих на основі композиції системи $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$. Кваліфікаційна наукова праця. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів». – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2017.

Дисертацію присвячено розробці теоретичних основ і впровадження у виробництво технології безвипальних мулітокорундових вогнетривів на основі композицій системи $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$.

Досліджено будову системи $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$ в області субсолідуса. Створено базу термодинамічних констант сполук системи. Розраховано коефіцієнти рівняння залежності теплоємності від температури, стандартні значення ентropії і ентальпії для деяких сполук системи. Проведено термодинамічний аналіз спряжених реакцій даної системи.

Досліджено фазові рівноваги в системі, визначено співіснуючі фази і здійснено повну розбивку системи на елементарні тетраедри, визначено їх відносний об'єм, мінімальну температуру появи розплаву та ступінь асиметрії.

Надано геометро-топологічну характеристику фаз системи та побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів. Виявлено елементарні тетраедри, які описують склади мулітокорундового вогнетриву і шлаку.

Встановлено, що використання лому мулітокорундових виробів поліфракційного складу в якості основи для виробництва безвипальних мулітокорундових вогнетривів сприяє отриманню виробів з високими

експлуатаційними характеристиками.

Для дослідження впливу фракційного складу наповнювача на властивості мулітокорундового вогнетриву використано симплекс-гратчаті плани Шефе, що відображають зв'язок складу з властивостями досліджуваної системи.

Розроблено технологічні параметри і склади мас безвипальних мулітокорундових вогнетривів на основі композицій системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$. і рекомендовано щодо впровадження цієї технології в виробництво.

Ключові слова: безвипальні мулітокорундові вогнетриви, фазові рівноваги, структуроутворення.

Харыбина Ю.В. Безобжиговые огнеупоры на фосфатных связках на основе композиций системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$. Квалификационная научная работа. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук (доктора философии) по специальности 05.17.11 «Технология тугоплавких неметаллических материалов». – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2017.

Диссертация посвящена разработке теоретических основ и внедрению в производство технологии безобжиговых муллитокорундовых огнеупоров на основе композиций системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$.

Исследовано строение системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ в области субсолидуса. Создана база данных термодинамических констант соединений системы. Рассчитаны коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры, стандартные значения энтальпии, энтропии для недостающих соединений системы. Проведен термодинамический анализ реакций системы.

Исследованы фазовые равновесия в системе, определены сосуществующие фазы и осуществлена полная разбивка системы на элементарные тетраэдры, определен их относительный объем, минимальная температура появления расплава и степень асимметрии.

Дана геометро-топологическая характеристика фаз системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ и построен топологический граф взаимосвязи элементарных тетраэдров. Определены области составов системы пригодных для технологии высокоглиноземистых огнеупорных материалов.

Определены элементарные тетраэдры, которые описывают составы муллитокорундового огнеупора и шлака, а так же построена диаграмма изменения фазового состава в сечении «муллитокорундовый огнеупор - шлак».

Установлено, что использование лома муллитокорундовых изделий в качестве основы для производства безобжиговых муллитокорундовых огнеупоров позволяет получать изделия с высокими эксплуатационными характеристиками.

Исследовано влияние фосфатного и глинистых связующих на эксплуатационные характеристики безобжиговых муллитокорундовых огнеупоров и предложено порядок введения их в шихту.

Для исследования влияния фракционного состава наполнителя на свойства муллитокорундового огнеупора использовано симплекс-решетчатые планы Шеффе, отражающие связь состава со свойствами исследуемой системы.

Разработаны технологические параметры и составы масс безобжиговых муллитокорундовых огнеупоров на основе композиций системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ и рекомендовано к внедрению этой технологии в производство.

Ключевые слова: безобжиговые муллитокорундовые огнеупоры, фазовые равновесия, структурообразование.

Kharybina Yu. Unburnt refractories using phosphate binders based on the composition of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ system. Qualifying scientific work. On the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of engineering science on a speciality 05.17.11 «Technology of refractory nonmetallic materials». – National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute", Kharkiv, 2017.

Dissertation is devoted to the development of theoretical foundations and application of technology unburnt mullite corundum refractories based on the compositions of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$.

The structure of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ in the area of subsolidus was studied. It is composed the database of thermodynamic constants of compound of the system. The coefficients of equation depending of specific heats on the temperature, the default values of entropy and enthalpy for the missing compounds of the system were calculated. A thermodynamic analysis of the conjugated reactions of the system was carried out.

The phase equilibria in the system, defined by coexisting phase and the complete breakdown of the system into elementary tetrahedron defined by their relative size, minimum temperature occurrence races afloat and degree of asymmetry.

Courtesy geometries, topological characteristics of the phases of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ and built traffic topological relationship of elementary tetrahedron, detected region compositions of which are suitable for application of high-refractory materials and to characterize the interaction between slag and refractory.

It is used Sheffe's simplex-lattice plans reflecting the connection of the composition with the properties of the system being studied.

Technological parameters and mass storage of unburnt mullite corundum refractories based on the compositions of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ and recommended to implement this technology in production.

Key words: unburnt mullite corundum refractories, phase equilibria, structure formation.



Підписано до друку 27.11.2017. Формат 60×90/16
Обсяг 0,9 ум. друк. арк. Папір офсетний. Друк різнограф
Наклад 100 прим. Замовлення № 16051293

Надруковано у ФОП Старолат В.М.
ПІН 2392212597

Свідоцтво про державну реєстрацію фіз. особи – підприємця 248113.
61057, м. Харків, вул. Курчатова б. 12 кв. 21
