

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

Лісюткіна Марія Юріївна

 УДК 666.77

**РЕСУРСОЕКОНОМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ХІМІЧНО ТА ТЕРМІЧНО СТІЙКОЇ
КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ
(Mg, Ca)O – Al₂O₃ – TiO₂ – SiO₂**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник

доктор технічних наук, професор
Рищенко Михайло Іванович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
завідувач 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 технології виготовлення матеріалів;

кандидат технічних наук
Кущенко Каріна Ігорівна
в.о. провідного наукового співробітника лабораторії №1
ПАТ «УкрНДІ Вогнетривів ім. А. С. Бережного».

Захист відбудеться « 25 » жовтня 2018 р. о 12:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

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

Автореферат розісланий « 20 » вересня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Створення та розвиток цілого ряду нових областей науки і техніки, інтенсифікація технологічних процесів в таких важливих галузях, як хімічна і будівельна індустрія, металургія і машинобудування, потребує розробки нових керамічних матеріалів, що характеризуються комплексом унікальних експлуатаційних властивостей – хімічною та термічною стійкістю, механічною міцністю, жаростійкістю тощо.

Хімічно та термічно стійкі керамічні матеріали (ХтаТСКМ) незамінні для футеровки резервуарів, кислотних башт, при виготовленні керамічних насадок для заповнення тепломасообмінних колон та абсорберів в технології неорганічного синтезу, оснащення насосів для перекачування агресивних рідин, газодифузійних труб для підведення газу в розплави, ємності (тигли, ящики для відпалу, «човники») для розплавів, розчинів і проб для термічного аналізу, керамічні кільця ущільнювачів для обертових валів автомобілів і т. п. Сучасна технологія виготовлення ХтаТСКМ з існуючих видів функціональної кераміки (зокрема твердого та силікатного фарфору, корундової, муліто-корундової і тіалітової керамік) є однією з найбільш енергоємних, оскільки передбачає тривалий високотемпературний (1350-1450 °C) випал. Пріоритетним напрямком розвитку технології ХтаТСКМ є зниження витрат на паливні та сировинні матеріали при забезпеченні високої якості готових виробів з підвищеним ресурсом експлуатації.

Технологічні рішення, які забезпечують підвищення ефективності виробництва ХтаТСКМ, мають базуватись на розробці принципів регулювання структури та фазового складу матеріалів на основі відомостей про фазові рівноваги в багатокомпонентних системах оксидів, визначенні фізико-хімічних закономірностей формування функціональної кераміки із заданими властивостями та реалізації технологічних резервів енерго- та ресурсозбереження.

Таким чином, створення енергоощадної технології ХтаТСКМ з комплексом високих експлуатаційних властивостей при використанні вітчизняної сировини є актуальною науково-практичною задачею, яка визначила напрям дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась згідно з планом науково-дослідної діяльності кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» в рамках завдань фундаментальних держбюджетних НДР МОН України: «Розробка та дослідження процесів одержання низькотемпературного фарфору різного призначення з використанням кварц-польовошпатової сировини України» (ДР № 0113U000442); «Створення малоенергоємних екологічно орієнтованих високоресурсних керамічних матеріалів» (ДР № 0115U000537); «Розробка складів для створення вискоєфективних неметалічних матеріалів з використанням структурно-фазового моделювання та енергозберігаючих технологічних процесів» (ДР № 0117U0004888), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є отримання хімічно та термічно стійкої кераміки з високими кислото- та лугостійкістю, термічною стійкістю та механічною міцністю в умовах низькотемпературного

(до 1250 °C) випалу та опрацювання технологічних параметрів з використанням вітчизняної природної сировини і відходів промисловості.

Для досягнення зазначеної мети поставлені та вирішені наступні задачі:

- визначення хімічно стійких кристалічних фаз на основі термодинамічного аналізу реакцій їх розчинності в кислотах та лугах та обґрунтування вибору базових оксидних систем для створення ХтаТСКМ; дослідження субсолідусної будови обраної системи (Mg,Ca)O–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂, вибір областей оксидних та сировинних композицій для синтезу ХтаТСКМ в умовах зниженої температури випалу;
- дослідження альтернативної природної сировини і техногенних матеріалів – пірофілітів Овруцького родовища та відходів феротитанового виробництва та визначення можливості їх використання в технології ХтаТСКМ;
- дослідження взаємозв'язку “склад – властивості” та вибір раціональних складів технологічних сумішей з використанням методів математичного планування; виготовлення зразків кераміки та визначення вивчення функціональних властивостей отриманих матеріалів згідно вимог ДСТУ Б В.2.7-256:2011, ГОСТ 9147-80 та ГОСТ 17612–89 до виробів з ХтаТСКМ;
- дослідження фазового складу і структури розроблених ХтаТСКМ та встановлення закономірностей формування тіаліт- та мулітвмісної кераміки з пониженою температурою синтезу (≤ 1250 °C);
- проведення лабораторно-дослідних випробувань та надання практичних рекомендацій щодо використання результатів досліджень у виробництві ХтаТСКМ.

Об'єкт дослідження – процеси спікання та фазоутворення ХтаТСКМ у взаємозв'язку із експлуатаційними властивостями готової продукції.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності формування фазового складу, структури та властивостей ХтаТСКМ із заданими експлуатаційними властивостями в умовах низькотемпературного синтезу.

Методи дослідження. Теоретичні дослідження здійснювали із залученням комплексу фізико-хімічних розрахунків в системах фазоутворюючих оксидів згідно положень фізичної хімії і термодинаміки силікатів. Для дослідження сировини та визначення структурно-фазових особливостей керамічних матеріалів застосовували комплекс взаємодоповнюючих методів аналізу (хімічний, рентгенофазовий, диференційно-термічний, оптичний та електронно-мікроскопічний аналіз). Обробку експериментальних даних та розробку складів сировинних композицій виконували з використанням методів математичної статистики та планування експерименту. Фізико-механічні, хімічні та експлуатаційні властивості розроблених матеріалів визначались з використанням обладнання кафедри, а також устаткування УкрНДІ Вогнетривів ім. А. С. Бережного (м. Харків), Інституту монокристалів НАН України (м. Харків), ТОВ НПП «ДОМІНАНТА» (Донецька обл.), згідно з діючими ДСТУ та міжнародними стандартами ISO.

Наукова новизна результатів роботи. Теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість низькотемпературного синтезу ХтаТСКМ з високими хімічними і фізико-механічними властивостями на основі композицій системи (Mg,Ca)O – Al₂O₃ – TiO₂ – SiO₂ за рахунок інтенсифікації спікання та фазоутворення тіалітвмісних керамічних матеріалів.

Вперше:

- уточнено субсолідусну будову системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ з урахуванням отриманих даних щодо перебігу сполучних реакцій в області $\text{CaTiSiO}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{CaTiO}_3$ вище температури 522 K, це дозволило надати повну геометро-топологічну характеристику фаз системи та обрати область для синтезу хімічно та термічно стійкої кераміки;
- здійснено тетраедрацію системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ для температурних інтервалів 1173÷1659 K та 1659÷1733 K з урахуванням перебудови конод в підсистемі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, яка дозволила визначити найбільш технологічні області складів для низькотемпературного синтезу тіалітвмісної кераміки;
- доведено можливість стабілізації тіалітової фази за зниженої температури випалу кераміки (1200-1250 °C) за рахунок утворення твердих розчинів складів $\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_5$ та $\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_5$, що дозволило отримати хімічно та термічно стійку кераміку в умовах енергоощадної технології;
- встановлено, що утворення тіалітового твердого розчину $\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_5$ за температури 1200 °C відбувається за наявності у складі мас MgO в присутності добавок Fe_2O_3 (0,3÷1,5 мас. %) за рахунок часткової заміни іонів Al^{3+} на Mg^{2+} в кристалічній решітці тіаліту. Визначено оптимальне співвідношення $\text{MgO}:\text{TiO}_2=0,18$, що забезпечує низькотемпературну термодинамічну стабілізацію тіалітової фази за рахунок синтезу твердого розчину $\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_5$ та отримання керамічних матеріалів з високою хімічною стійкістю ($\sim 99\%$) і ТКЛР $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$;
- визначено шляхи реалізації керованого фазоутворення хімічно та термічно стійкої кераміки, що дозволило встановити можливість отримання тіалітвмісної кераміки (за умови надлишкового вмісту TiO_2 і співвідношення $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1,4$) та муліт-тіалітвмісної кераміки (при співвідношенні $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1,17$) за температури випалу 1250 °C.

Практичне значення результатів. Здійснено поглиблене дослідження вітчизняних пірофілітвмісних відходів видобування кварцитів (ПВБК) Овруцького родовища (Житомирської обл.) та відходів феротитанового виробництва (ВФТВ); встановлена доцільність їх використання для отримання тіалітвмісної кераміки за температури випалу 1200 °C.

Результати досліджень свідчать про ефективність застосування альтернативної сировини у виробництві ХтаТСКМ: використання ПВБК дозволяє частково або повністю замінити глинисті компоненти мас, а введення ВФТВ зменшує споживання технічної сировини (глинозему та діоксиду титану), що забезпечує розширення сировинної бази виробництва та знижує собівартість виробництва.

Розроблено склади сировинних сумішей і визначено технологічні параметри виготовлення щільноспечених ($W = 0,25\%$, $\sigma_{\text{зг}} = 23$ МПа, $\sigma_{\text{ст}} = 100$ МПа, рівновеликі КС та ЛС $\geq 99\%$, ТС ≥ 8 циклів від 20 до 350 °C, $\alpha = 3,5 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) та пористих проникних ($W = 11,62\%$, $\sigma_{\text{зг}} = 27$ МПа, $\sigma_{\text{ст}} = 110$ МПа, рівновеликі КС та ЛС $\geq 99\%$, ТС ≥ 10 циклів від 20 до 350 °C, $\alpha = 3,0 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, $R_{\text{коеф.прон.}} = 5,39 \cdot 10^{-5}$ см 2 /с) ХтаТСКМ з комплексом високих функціональних властивостей для щільноспечених матеріалів в умовах енергоощадних режимів випалу. Запропоновані технологічні рішення забезпечують зме-

ншення витрат природного газу (у порівнянні з існуючими технологіями) за рахунок скорочення тривалості і зниження температури випалу на $150\div 200$ °С, а також знизити кількість використання високовартісних технічних продуктів. Очікуваний питомий економічний ефект від впровадження розробленої ресурсо- та енергоощадної технології становить 0,46 грн/кг виробів.

Розробки пройшли комплексні випробування в умовах дослідного виробництва ТОВ НПП «ДОМІНАНТА», за результатами яких розроблені матеріали, рекомендовані для виготовлення високоресурсних ХтаТСКМ, що працюють в умовах одночасної дії агресивних середовищ, термічних та механічних навантажень.

Результати досліджень впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при викладанні дисциплін «Хімічна технологія тонкої і технічної кераміки», «Матеріали та речовини для сучасних технологій», а також при підготовці бакалаврів та магістрів за спеціальністю 05130104 «Хімічні технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів».

Особистий внесок здобувача. Усі положення, результати теоретичних та експериментальних досліджень, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Зокрема: аналіз науково-технічної та патентної літератури; поглиблене дослідження складу та властивостей альтернативної природної та техногенної сировини; обґрунтування вибору базових оксидних систем для розробки ХтаТСКМ на основі термодинамічного аналізу реакцій взаємодії кристалічних фаз з різними хімічними реагентами; дослідження субсолідусної будови базових оксидних систем; вивчення механізму утворення твердих розчинів тіаліту та дослідження впливу співвідношень фазоутворюючих оксидів на формування тіалітової та мулітової фаз; реалізація планованого експерименту для дослідження «склад–властивості»; математична обробка, підготовка та проведення лабораторно-промислових випробувань розроблених матеріалів. Постановка задач досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, узагальнення інформації та формулювання висновків здійснювались здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідались на Міжнародних та регіональних науково-технічних і науково-практичних конференціях: «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (м. Харків, 2015, 2017), «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2015, 2017), Міжнародна міждисциплінарна наукова конференція «Science and Scientists» (м. Дніпро, 2015), «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких і неметалевих матеріалів» та п'ятих наукових читаннях ім. академіка НАНУ А.С. Бережного (м. Харків, 2016).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 17 наукових працях, серед них: 9 статей у фахових наукових виданнях (в т.ч. 1 стаття у фаховому періодичному виданні, що індексується в наукометричній базі *Scopus*, 1 стаття у іноземному періодичному фаховому виданні), 1 патент України на корисну модель та 7 – у матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 200 сторінок; з них –

49 рисунків, в т.ч. 20 рисунків на 12 окремих сторінках, 39 таблиць, в т.ч. 22 таблиці на 14 окремих сторінках, списку використаних літературних джерел із 181 найменувань на 20 сторінках, 4 додатків на 10 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** наведено актуальність роботи, визначені мета і задачі, об'єкт, предмет та методи досліджень, зазначена наукова новизна та практичне значення роботи, подана структура дисертації.

Перший розділ присвячено аналізу сучасного стану і тенденцій розвитку виробництва ХтаТСКМ. Питання створення ХтаТСКМ та удосконалення технології їх виробництва досліджені відомими вченими Г. М. Масленіковою, Г. М. Зайонцом, І. І. Морозом, та висвітлені в роботах сучасних дослідників, зокрема Л. П. Черняка, Н. М. Бобковою, А.Т. Волочко, Y. Ohya, Z. J. Nakagawa, J. J. Mele Ândez-Martõ та інших. В аналітичному огляді надані основні відомості щодо різновидів ХтаТСКМ, висвітлені особливості світового ринку, основні напрямки досліджень, спрямовані на удосконалення вітчизняної технології, детально розглянуті властивості матеріалів, що обумовлюють функціональність виробів, проаналізовано взаємозв'язок характеристик ХтаТСКМ та їх фазового складу, а також визначені основні резерви ресурсо- і енергозбереження технології. Сформульована робоча гіпотеза створення конкурентоздатних високоресурсних ХтаТСКМ з регульованим фазовим складом та заданими властивостями за рахунок керування процесами структуро- і фазоутворення з використанням принципів хімічної модифікації та заміни високовартісних компонентів техногенними матеріалами. Обґрунтовано напрямки та визначені задачі досліджень, спрямовані на створення енерго- та ресурсоощадної технології ХтаТСКМ, які здатні ефективно працювати в умовах одночасного впливу хімічних, механічних і термічних навантажень.

В **другому розділі** наведені відомості щодо сировинних матеріалів, методів виготовлення зразків, а також надана характеристика обладнання та методик досліджень, здійснених в роботі. При здійсненні теоретичних досліджень застосовували фізико-хімічний та термодинамічний аналіз базових систем фазоутворюючих оксидів згідно положень фізичної хімії силікатів та класичної хімічної термодинаміки. Визначення складу та властивостей мінеральної та техногенної сировини проводили із залученням диференційно-термічного (STA-409PC) і рентгенофазового (ДРОН 3-М) методів аналізу. При розробці сировинних композицій використовували повнофакторний та симплекс-решітчатий плани. Властивості зразків визначали згідно стандартів ГОСТ 473.1-11-81 із залученням приладів для експрес-контролю поруватості, щільності та водопоглинання матеріалів, пресу ГМС-50, лабораторного приладу МП-100, дилатометру ДКВ-5а, дифрактометру ДРОН-3М, мікроскопу Digital Microscope BW-788 та скануючого електронного мікроскопу JSM-6390LV, дериватографу STA-409PC. При проведенні досліджень використовували прикладні пакети програм (BASIC, STATISTICA, ImageJ) та прикладні комп'ютерні програми в пакеті Microsoft Office (Excel). Таким чином, дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні з використанням комплексу сучасних фізико-хімічних методів дослідження та обчислювальної техніки.

У третьому розділі представлені результати теоретичних досліджень, спрямованих на обґрунтування вибору фазоутворюючих систем та визначення областей, перспективних для розробки ХтаТСКМ із зниженою температурою синтезу.

Із залученням термодинамічного аналізу реакцій взаємодії кристалічних фаз з агресивними реагентами (HCl, H₂SO₄, NaOH), встановлено, що тіаліт, муліт є інертними як до лугів, так і до кислот та їх парів за температури до 300 °С, а корунд та кордієрит – стійкі до дії соляної кислоти та гідроксиду натрію за температури вище 50 °С. В зв'язку з цим, для детального дослідження обрано багатокомпонентну систему породоутворюючих оксидів, що включає дві чотирикомпонентні системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ та $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$.

В системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ з урахуванням нових термодинамічних даних встановлено співіснування фаз рутил–анортит, титаніт–геленіт (рис. 1).

На підставі отриманих даних, уточнена субсолідусна будова системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ за температури вище 522 К, здійснена її тетраедрація, побудований топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів та визначено геометро-топологічні характеристики фаз. Для елементарних тетраедрів розраховані ступені асиметрії, об'єми і температури плавлення евтектики. Аналіз даних дозволив виявити найбільш технологічну область складів для виробництва ХтаТСКМ, яка обмежена областю концентрацій тетраедра A_3S_2 – CAS_2 – AT – S з температурою евтектики 1678 К, де хімічно стійка фаза тіаліту, яка має низький ТКЛР, співіснує з фазами муліту і корунду, які також нерозчинні у вищевказаних кислотах та лугах.

Внесення змін Р. М. Смартом і Ф. П. Глассером (1981 р.) до будови системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в області існування фаз шпінель–муліт–кордієрит–корунд призвели до необхідності перегляду будови системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. Перебудова вказаної потрійної підсистеми відбувається в інтервалі температур від 1733 до 1659 К, внаслідок зникнення коноди «шпінель–муліт» та появи коноди «сапфірин – корунд», а також в інтервалі температур від 1173 до 1659 К внаслідок зникнення коноди «сапфірин – муліт» та появи коноди «кордієрит – корунд».

В результаті уточнення субсолідусної будови системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ здійснена її тетраедрація для вищезазначених температурних інтервалів, побудовані топологічні графи взаємозв'язку елементарних тетраедрів та визначено геометро-топологічні характеристики фаз. Для елементарних тетраедрів, що існують у вказаних інтервалах температур, розраховані ступені асиметрії,

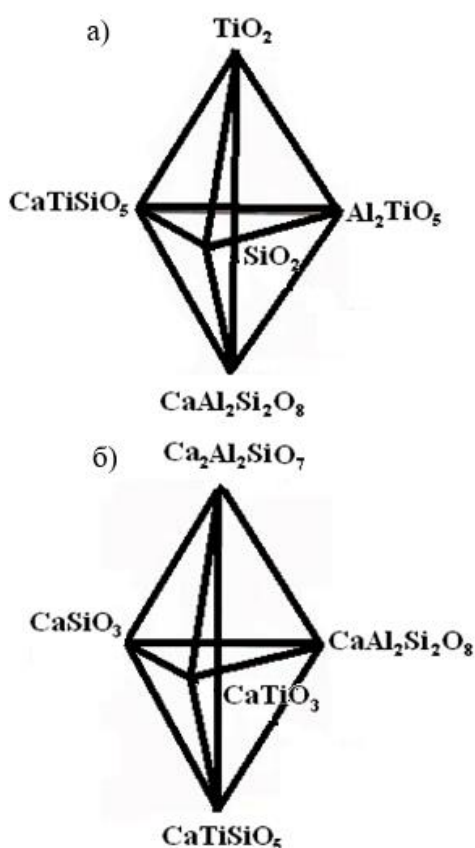


Рисунок 1 – Розбиття областей системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$: а) $\text{TiO}_2 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{CaTiSiO}_5 - \text{SiO}_2$, б) $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{CaTiSiO}_5 - \text{CaSiO}_3 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{CaTiO}_3$

об'єми і температури плавлення евтектики. Отримані результати вказують на те, що для отримання тіаліт- та кордієритвмісних ХтаТСКМ за температури вище 1659 К найбільш перспективними є композиції, що належать тетраедру $MA - MT_2 - AT - M_2A_2S_5$ ($T_{евт} = 1695\text{ К}$, $\Delta V = 97\text{ \%}$, $K = 1,98$).

Оскільки метою роботи є розробка ХтаТСКМ в умовах енергоощадного випалу, доцільним є розгляд будови системи $MgO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ за температури нижче 1659 К. В рамках дослідження субсолідусної будови цієї системи перевірені відомості щодо нестабільності тіалітової фази в інтервалі температур 900–1300 °С. Результати тетраедрації системи $MgO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ в інтервалі температур від 1173 до 1659 К наведені на рис. 2, а. Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи проілюстрований на рис. 2, б. Отримані дані дозволили обрати область оксидних композицій для розробки ХтаТСКМ в межах елементарного тетраедру $A_3S_2 - M_2A_2S_5 - AT - S$ з найнижчою температурою евтектики 1673 К (рис. 2, в), який включає хімічно стійкі фази тіаліту, муліту та кордієриту.

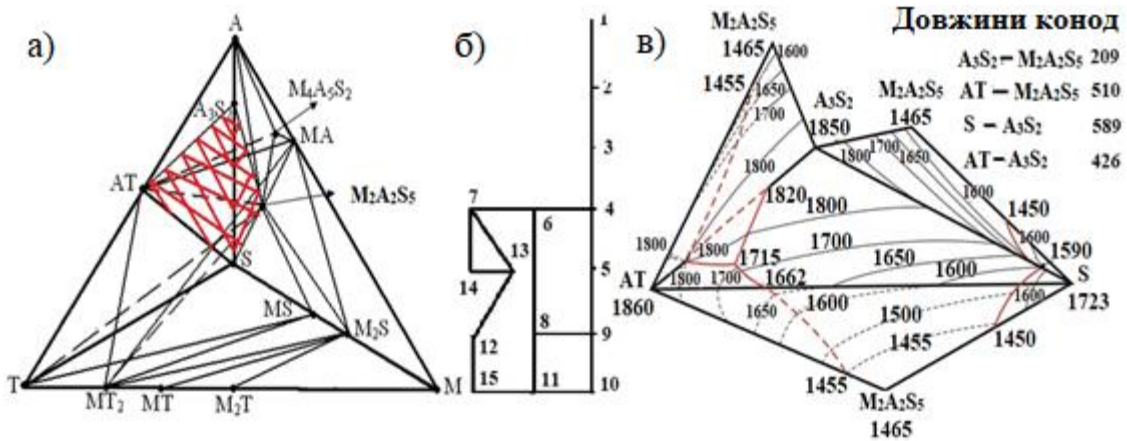


Рисунок 2 – Субсолідусна будова системи $MgO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ в інтервалі температур від 1173 до 1659 К: а) тетраедрація системи; б) топологічний граф; в) розгортка елементарного тетраедру $A_3S_2 - AT - M_2A_2S_5 - S$

Дослідженнями встановлено температуру ($T_e = 1673\text{ К}$) та склад евтектики, мас. %: 4,47 MgO , 18,12 Al_2O_3 , 4,86 TiO_2 , 72,55 SiO_2 , а також елементарний об'єм ($\Delta V = 43\text{ \%}$) та ступінь асиметрії тетраедру ($K = 2,95$), що свідчить про технологічність його композицій. Результати теоретичних досліджень склали основу для обґрунтування вибору оксидних композицій в системах $(Mg, Ca)O - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ і розробки на їх основі енергоощадної технології ХтаТСКМ.

Четвертий розділ присвячений розробці сировинних композицій і технологічних параметрів отримання ХтаТСКМ та дослідженню перспектив використання альтернативної сировини природного і техногенного походження: ПВВК Овруцького родовища та ВФТВ (ТОВ НВП «МАТЕКО»), хімічний склад яких подано в табл. 1. Встановлено, що при нагріванні ПВВК в інтервалі температур $960 \div 990\text{ °С}$ відбувається кристалізація мулітової фази. За даними РФА у складі ВФТВ ідентифіковані фази рутилу, корунду, гематиту. Отримані дані свідчать про значний вміст в у складі дослідних відходів основних породоутворюючих оксидів хімічно стійких

фаз (корунду, тіаліту, муліту) та дозволяють припустити можливість заміни високовартісних технічних продуктів, зокрема глинозему та діоксиду титану.

З використанням ВФТВ розроблено серію сировинних композицій, які дозволили визначити наслідки заміни каолініто-гідрослюдистої глини та глинозему (склад К-7) або глини та діоксиду титану (склад К-3). Властивості керамічних матеріалів, отриманих за температури випалу 1250 °С (рис. 3), свідчать про доцільність використання альтернативної сировини природного і техногенного походження для отримання ХтаТСКМ.

Таблиця 1 – Хімічний склад альтернативної сировини (усереднене значення)

Сировинний матеріал	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	В.п.п.
Шлак ТОВ НПП «МАТЕКО»	–	78,7	1,3	–	20,0	–	–	–	–
ПВБК Овруцького родовища	65,30	22,95	5,58	0,09	0,93	0,05	0,05	0,32	4,73

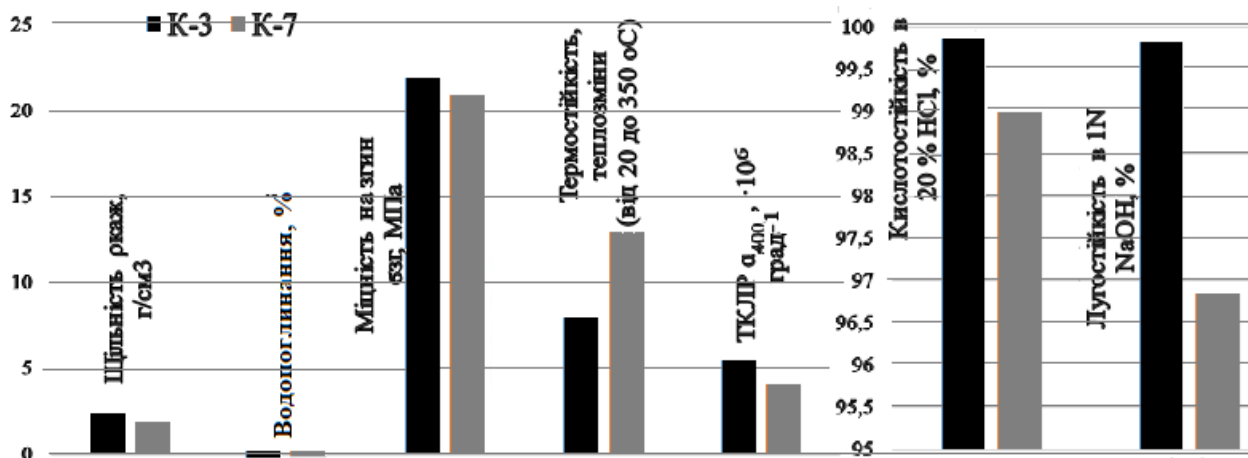


Рисунок 3 – Функціональні властивості розроблених матеріалів складу К-3 та К-7 випалених при температурі 1250 °С

Дослідження фазового складу отриманих матеріалів підтвердило існування магнійвмісного тіалітового твердого розчину складу $Mg_{0,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}O_5$ в обох зразках, його синтез за температури 1250 °С попереджає розкладання тіаліту, так як він є нестійкою фазою в температурному інтервалі до 1300 °С. Із залученням повнофакторного планування експерименту типу 2² визначено вплив співвідношення оксидів MgO:TiO₂ на синтез твердого розчину $Mg_{0,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}O_5$ та встановлено оптимальне співвідношення випаленого магнезиту до діоксиду титану у складі сировинних композицій. Виявлено, що при збереженні співвідношення оксидів MgO:TiO₂ = 0,18 утворення $Mg_{0,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}O_5$ відбувається вже за температури 1200 °С. Це доводить можливість отримання тіалітвмісних ХтаТСКМ за зниженої температури випалу.

Утворення тіалітового твердого розчину відбувається лише при випалі мас, що містять ВФТВ в кількості ~ 30 мас. % або ПВБК в кількості ~20 мас. %. Імовірний механізм утворення $Mg_{0,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}O_5$ полягає у частковій заміні іонів Al³⁺ на Mg²⁺ за наявності у складі маси оксиду Fe₂O₃ в кількості 1,5÷3,0 мас. %, який виконує роль

мінералізатора. Цей факт підтверджує доцільність використання ВФТВ та ПВВК як фазоутворюючого компонента сировинних сумішей при виробництві ХтаТСКМ.

Як основу для подальших досліджень обрано масу, що містить, мас. %: ВФТВ – 28,1; діоксиду титану – 25,0; глини каолініто-гідрослюдиної (Екстра-Веско) – 42,5; випаленого магнезиту – 2,8 та свинцевого глету – 1,5. Отримані з її використанням ХтаТСКМ відрізняються відсутністю відкритих пор ($W = 0\%$), низьким ТКЛР ($2,69 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$), високою хімічною стійкістю (КС = 98,23 %, ЛС = 99,99 %), та механічною міцністю ($\sigma_{\text{ст}} = 89,9 \text{ МПа}$).

Аналіз досліджень продуктів випалу дозволив визначити вплив заміни каолініто-гідрослюдиної глини та технічного глинозему відходами (ПВВК та ВФТВ відповідно) на фазовий склад та функціональні властивості ХтаТСКМ. Встановлено, що в разі повної заміни глини на ПВВК, кількість якого має бути не менш ніж 20 мас. %, у фазовому складі керамічних матеріалів, випалених за температури 1200 °С та 1250 °С присутній тіалітовий твердий розчин складу $\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_5$, що, ймовірно, пов'язане з підвищенням вмістом Fe_2O_3 (>5 мас. %) у складі відходів. Однак відсутність глини в масах призводить до зниження показників міцності (міцність на стиск $\sigma_{\text{ст}}$ на 80 %) та кислотостійкості (КС на 2 %) внаслідок збільшення поруватості кераміки на 27 %. Це доводить переваги використання ВФТВ, як фазоутворюючого компоненту мас при виготовленні ХтаТСКМ. Крім того, дослідженнями встановлено, що підвищення вмісту непластичної складової мас (ВФТВ) понад 30 % вимагає використання тимчасової зв'язки для напівсухого формування зразків та унеможливорює їх отримання шляхом екструзії. Експериментально визначено оптимальний тиск пресування $P_{\text{пит}} = 30 \text{ МПа}$ та вологість прес-порошку 8 %, що забезпечує необхідну міцність відформованого напівфабрикату (7,3-7,5 МПа).

В подальшому визначено раціональні склади мас ХтаТСКМ з залученням методу симлекс-решітчатого планування експерименту з використанням спеціальної кубічної моделі. Планування проводилося за вибраними факторами: вмістом фазоутворюючих (ФУС), глинистичних (ГС) та флюсуючих (ФС) компонентів у складі сировинних сумішей, де: ФУС – це ВФТВ + діоксид титану; ГС – глина Веско-Екстра; ФС – новогнатівський пегматит. Для збереження співвідношення $\text{MgO} : \text{TiO}_2 = 0,18$ вміст випаленого магнезиту і діоксиду титану був сталий і складав 4,5 мас. % (понад 100 % на суху речовину) та 25 мас. % відповідно. Як інтенсифікатор спікання до складу мас вводили 1,5 мас. % свинцевого глету (понад 100 мас. % на суху речовину). Шихтові склади розроблених сировинних композицій наведені в табл. 2. Як відгуки розглядали функціональні властивості ХтаТСКМ: ступінь спікання за водопоглинанням, кислото- та лугостійкість, термостійкість, а також міцність на стиск та згин.

Всі отримані зразки володіють високою рівновеликою кислото- та лугостійкістю (КС = $99,32 \div 99,99\%$; ЛС = $99,97 \div 99,99\%$). Обробку результатів експерименту проводили за допомогою прикладної програми «STATISTICA». Отримані рівняння регресії (табл. 3), які адекватно описують залежності відповідних властивостей отриманих матеріалів від складу керамічних мас (виконується умова $R < 5$). На рис. 4 наведено область факторного простору експерименту та області складів мас, визначені за результатами аналізу залежностей «склад маси – властивість виробів».

Таблиця 2 – Шихтові склади дослідних мас

Координата точки	Компоненти шихтового складу, мас. %					
	ВФТВ	Діоксид титану	Глина Веско-Екстра	Новогнатівський пегматит	Випалений магнезит	Свинцевий глет
X ₁	7,08	23,58	28,30	35,38	4,25	1,41
X ₂	21,23	23,58	14,15	35,38	4,25	1,41
X ₃	21,23	23,58	28,3	21,23	4,25	1,41
X ₁₂₃	16,27	23,58	24,06	30,43	4,25	1,41

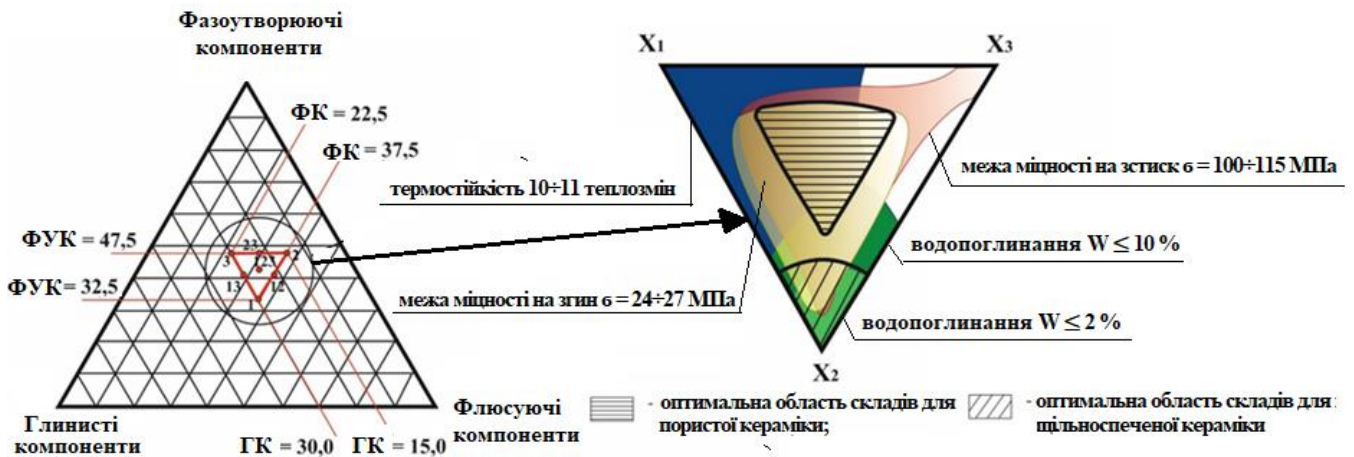


Рисунок 4 – Область факторного простору та області складів мас ХтаТСКМ

Таблиця 3 – Математичні залежності властивостей матеріалів

Функціональні властивості	Рівняння регресії	Критерій адекватності R, %
Водопоглинання, %	$W = 0,25 \cdot X_1 + 10,09 \cdot X_2 + 18,17 \cdot X_3 + 26,2 \cdot X_1 \cdot X_2 + 20,96 \cdot X_1 \cdot X_3 - 4,48 \cdot X_2 \cdot X_3 - 71,16 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$	2,1
Міцність на згин, МПа	$\sigma_{зг} = 22,68 \cdot X_1 + 20,1 \cdot X_2 + 18,2 \cdot X_3 - 27,8 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,64 \cdot X_1 \cdot X_3 - 31,04 \cdot X_2 \cdot X_3 + 370,26 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$	1,3
Міцність на згин, МПа	$\sigma_{ст} = 99,97 \cdot X_1 + 100,57 \cdot X_2 + 81,92 \cdot X_3 - 80,9 \cdot X_1 \cdot X_2 - 27,34 \cdot X_1 \cdot X_3 - 41,72 \cdot X_2 \cdot X_3 + 1006,44 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$	1,2
Термостійкість, теплотмін	$ТС = 8 \cdot X_1 + 9 \cdot X_2 + 11 \cdot X_3 + 6 \cdot X_1 \cdot X_2 + 6 \cdot X_1 \cdot X_3 + 1,9429 \cdot 10^{-14} \cdot X_2 \cdot X_3 - 18 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$	0,6
ТКЛР $\cdot 10^{-6}$, град ⁻¹	$\alpha = 4,5 \cdot X_1 + 4,08 \cdot X_2 + 2,74 \cdot X_3 - 2,6 \cdot X_1 \cdot X_2 - 5,52 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,88 \cdot X_2 \cdot X_3 + 5,31 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$	2,2

Результати досліджень дозволили встановити області складів мас для отримання щільноспечених та пористих ХтаТСКМ за температури 1250 °С, які відрізняються наступними співвідношеннями компонентів, мас. %:

а) для синтезу щільноспечених ХтаТСКМ: діоксид титану – 25; ВТВФ – 7÷10; глина Веско-Екстра – 25÷28; новогнатівський пегматит – 37÷40; випалений магнезит – 4,5; свинцевий глет – 1,5.

б) для синтезу пористих міцних ХтаТСКМ: діоксид титану – 25; ВТВФ – 12÷16; глина Веско-Екстра – 19÷23; новогнатівський пегматит – 31÷35; випалений магнезит – 4,5; свинцевий глет – 1,5.

В межах зазначених областей розроблено керамічні матеріали, властивості яких представлені в табл. 4. Дослідження структури розроблених матеріалів здійснювали із залученням оптичної та електронної скануючої мікроскопії. Мікрофотознімки структур зразків кераміки, виконані при різних збільшеннях, подані на рис. 5 та 6.

Згідно результатів петрографічних досліджень, основу обох зразків представляє безбарвна ізотропна фаза с показником заломлення $n_D < 1,630$. Втім для зразків X_1 і X_{123} вона містить різну кількість залишкових зерен рутилу розміром до 1 мкм (3÷5 об. % та до 3 об. % відповідно). Зразок X_1 містить окремі сферичні пори, з переважним розміром 15÷25 мкм та поодинокі пори з розміром до 50 мкм.

Таблиця 4 – Властивості розроблених керамічних матеріалів

Шифр зразка	Відкрита поруватість, %	Міцність, МПа		Кислотостійкість		Лугостійкість		ТКЛР $\alpha_{100^\circ\text{C}} \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	Термо-стійкість*** ТС, цикли
		на стиск	на згин	%*	клас**	%*	клас**		
X_1	0,25	100	23	99,32	УНА	99,99	УНА	3,5	> 8
X_{123}	26,0	110	27	99,99	УНА	99,97	УНА	3,0	> 10

* за ГОСТ 473.1–81; ** за EN ISO 10545; *** за ГОСТ 473.5–81

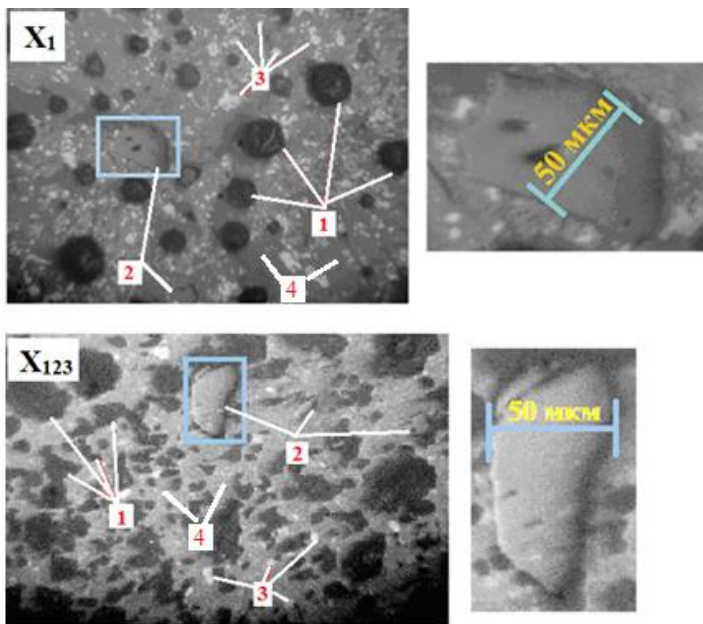


Рисунок 5 – Структура зразків при збільшенні $\times 150$: 1) – пори; 2) – зерна залишкового $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3) – скупчення залишкових зерен TiO_2 ; 4) – твердий розчин $\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_5$

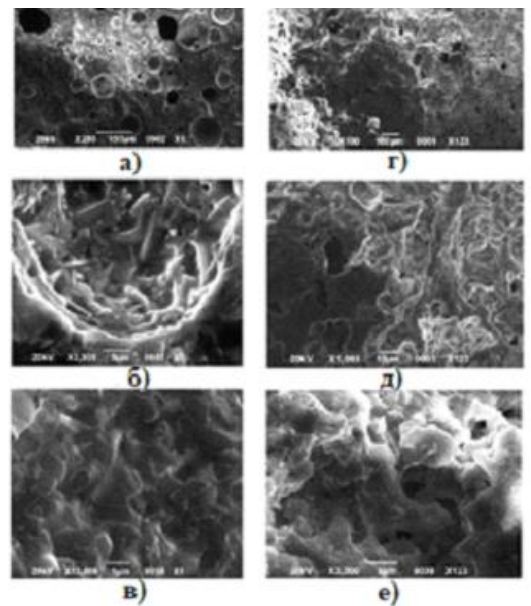


Рисунок 6 – Мікроструктура зразків при різних збільшеннях: а) $\times 200$; б) $\times 3000$; в) $\times 13000$; г) $\times 100$; д) $\times 1000$; е) $\times 3000$

Зразок X_{123} містить велику кількість дрібних пор розміром 5÷10 мкм, скупчення яких утворюють пустоти неправильної форми розміром до 50 мкм. При цьому відкрита поруватість зразка X_1 наближається до нуля ($P_{\text{відкр}} = 0,25\%$), що пояснює високу хімічну стійкість матеріалу ($\text{КС} = 99,32\%$ та $\text{ЛС} = 99,99\%$). Збільшення вмісту ВФТВ у складі мас до 16 мас. % (зразок X_{123}) викликає зрос-

тання пористості кераміки ($P_{\text{відкр}} = 26 \%$). Показники відносної пористості керамічних матеріалів розраховували за чисельним співвідношенням темних (пори) та світлих (керамічна матриця) ділянок на мікрофотознімках зразків з використанням програми «ImageJ». Встановлено, що для щільноспеченого матеріалу (X_1) показник $P_{\text{відн}}$ складає $\sim 20 \%$. На SEM-знімку зразка X_1 (рис. 6, в) чітко розрізняється аморфна складова матеріалу (склофаза), яка огортає кристали та заповнює дрібні пори, що забезпечує низьку поруватість матеріалу. Для зразка X_{123} показник $P_{\text{відн}}$ становить $\sim 50 \%$. При збільшенні $\times 3000$ чітко видні пустоти неправильної форми розміром $15 \div 20$ мкм, які утворені дрібними сполучними порами. Шляхом дослідження сорбційних характеристик визначено коефіцієнт проникності даного керамічного матеріалу $5,39 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Швидкість дифузії H₂O та водних розчинів з концентрацією 5%, що містять іони Cr₂O₇²⁻ та MnO₄⁻ в товщу матеріалу складає $1,88 \cdot 10^{-5}$; $6,38 \cdot 10^{-6}$ та $1,06 \cdot 10^{-5}$ см²/с відповідно, що вказує на можливість отримання з його використанням молекулярних сит для фільтрації рідин.

Визначення фазового складу розроблених матеріалів здійснювали з використанням РФА (рис. 7). В обох зразках кераміки (X_1 і X_{123}) присутня титантвмісна фаза у вигляді твердого розчину $\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_5$, а також рутил і корунд, що не зв'язані. Крім того зразок X_{123} містить мулітову фазу та релікти плагіоклазу (рис. 7б). Отримані дані дозволяють зробити висновок, що зменшення співвідношення TiO₂/Al₂O₃ від 1,40 до 1,17 зумовлює пріоритетність формування муліту з поміж двох хімічно стійких фаз, що розглядались (Al₆Si₂O₁₃ і Al₂TiO₅). Таким чином, зміна вказаного співвідношення фазоутворюючих оксидів дозволяє спрямовано змінювати фазовий склад керамічних матеріалів для посилення їх певних функціональних властивостей, виходячи з умов експлуатації.

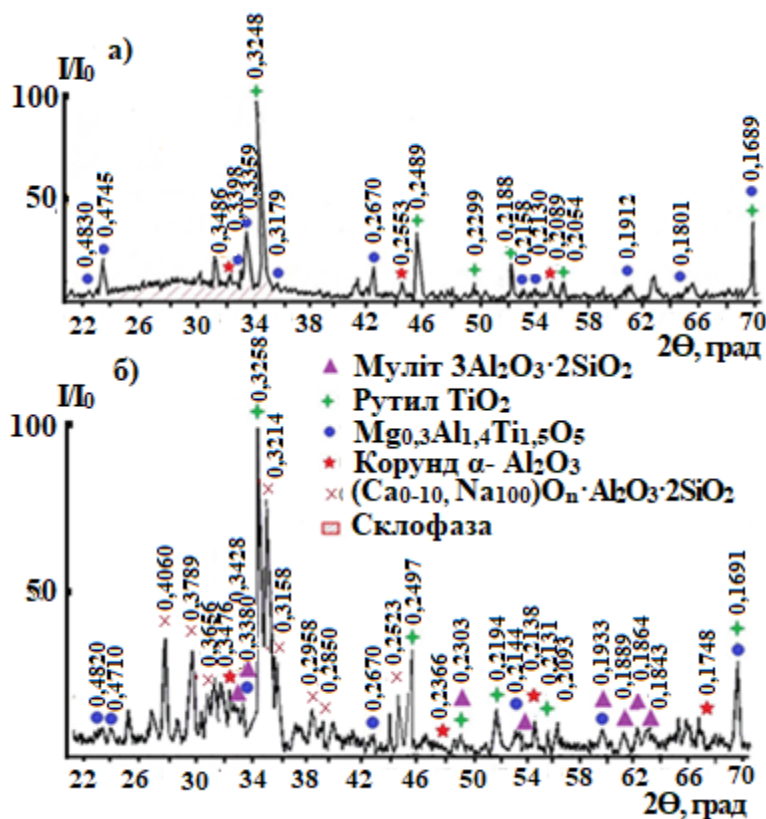


Рисунок 7 – Рентгенограми зразків, випалених за температури 1250 °C: а) X_1 ; б) X_{123}

В даному випадку, одночасний синтез мулітової та титанової фаз забезпечує збільшення механічної міцності і термостійкості поруватого матеріалу (зразок X_{123}).

Таким чином, проведені дослідження показали можливість отримання титант- та титант-мулітвмісних керамічних матеріалів, які характеризуються високою хімічною і термічною стійкістю. Перевагою розроблених матеріалів є зниження температури їх формування до 1250 °C та можливість заміни високовартісного технічного глинозему промисловими відходами (ВФТВ).

У п'ятому розділі представлені результати дослідно-промислових випробувань розробок в умовах ТОВ НПП «ДОМІНАНТА», де здійснено випуск партії тіаліт- та муліт-тіалітвмісної кераміки об'ємом 100 кг. Випробування властивостей керамічних виробів за методиками, регламентованими EN ISO 10545 «Ceramic tiles. Testing methods» та ГОСТ 473.1-10–81 «Вироби хімічно стійкі та термостійкі керамічні. Методи випробувань», свідчать про відтворюваність та відповідність їх властивостей ДСТУ Б В.2.7-265: 2011 та ГОСТ 17612-89, що вказує на можливість використання розроблених матеріалів для виготовлення кислото- і термічно стійкої плитки та хімічно стійких керамічних насадок класу Б. Проведений техніко-економічний аналіз ефективності розробок показав, що очікуваний економічний ефект від використання запропонованої технології виробництва ХтаТСКМ на підприємстві із середньою в галузі річною продуктивністю 1500 т виробів, складе 700 000 грн (або ~0,46 грн/кг готових виробів).

В додатках наведено техніко-економічний аналіз ефективності розробленої ресурсоощадної технології хімічно та термічно стійкої кераміки, а також подано акти виробничих випробувань розроблених керамічних матеріалів та список публікацій за темою роботи.

ВИСНОВКИ

В роботі вирішено важливу науково-практичну задачу, спрямовану на створення хімічно та термічно стійкої кераміки з комплексом високих функціональних властивостей (кислото-, луго- і термостійкістю, механічною міцністю, та інше) в умовах енерго- та ресурсоощадної технології ХтаТСКМ, а також опрацьовані технологічні параметри з використанням вітчизняної природної сировини і відходів промисловості. Конкурентоспроможність запропонованих технологічних рішень обумовлена розширенням сфери використання високоресурсних виробів з ХтаТСКМ та зниженням собівартості виробництва за рахунок використання промислових відходів та зниження температури їх формування. За результатами проведених досліджень зроблено наступні висновки:

1. Визначено фази (тіаліт, муліт, кордієрит) на основі аналізу взаємодії кристалічних сполук з найбільш використовуваними в виробництві агресивними реагентами, здатні забезпечити високу хімічну стійкість керамічних матеріалів та обґрунтовано вибір базової оксидної системи для синтезу ХтаТСКМ.

Досліджено субсолідусну будову системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ на підставі нових даних, що вказують на існування конод між рутилом та анортитом, а також між геленітом і титанітом. Розраховані геометро-теопологічні характеристики фаз; для елементарних тетраедрів визначені ступені асиметрії, об'єми і евтектичні температури. Визначена область системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ обмежена областю концентрацій тетраедру $\text{A}_3\text{S}_2 - \text{CAS}_2 - \text{AT} - \text{S}$ ($T_{\text{евт}} = 1678 \text{ K}$, склад евтектики, мол. %: $\text{SiO}_2 - 70,2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 18,5$; $\text{CaO} - 6,4$; $\text{TiO}_2 - 4,9$), оксидні композиції якої придатні для розробки складів ХтаТСКМ.

Досліджено субсолідусну будову системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ в різних інтервалах температур $1173 \div 1659 \text{ K}$ та $1659 \div 1733 \text{ K}$, що обумовлено перебудовою конод в трикомпонентній підсистемі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ за цих температур. Визна-

чено, що для низькотемпературного синтезу (до 1250 °C) ХтаТСКМ найбільш перспективною є область концентрацій елементарного тетраедру $A_3S_2-AT-M_2A_2S_5-S$ ($T_{\text{свт}} = 1673 \text{ K}$, склад евтектики, мол. %: $\text{SiO}_2 - 71,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 18,7$; $\text{MgO} - 4,8$; $\text{TiO}_2 - 5$).

2. Досліджено хіміко-мінеральний склад вітчизняних пірофілітвмісних відходів видобування кварцитів (ПВБК) Овруцького родовища та відходів феротитанового виробництва (ВФТВ), як альтернативної сировини в ресурсозберігаючій технології ХтаТСКМ. Встановлено, що при нагріванні пірофілітвмісних відходів вже за температури 960÷990 °C утворюється мулітова фаза, здатна надати кераміці хімічної стійкості та міцності. Показано значення ВФТВ, що містять 20 мас. % TiO_2 і 78,7 мас. % Al_2O_3 , як фазоутворюючого компонента при синтезі тіалітової фази задля отримання кераміки з високою термічною, кислото- і лугостійкістю. Встановлена доцільність використання відходів (ПВБК та ВФТВ) для стабілізації тіалітової фази за зниженої температури випалу (1200-1250 °C) за рахунок утворення твердих розчинів складів $\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_5$ та $\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_5$ внаслідок часткової заміни іонів Al^{3+} на Mg^{2+} в присутності оксиду Fe_2O_3 , що міститься у складі відходів ПВБК та ВФТВ (5,6 і 1,3 мас. % відповідно). Показано, що використання відходів дозволяє повністю або частково замінити технічну сировину (технічний глинозем та діоксид титану).

3. Досліджено взаємозв'язок «склад – властивості» отриманої кераміки, що дозволило визначити вплив співвідношення оксидів $\text{MgO}:\text{TiO}_2$ на синтез тіалітового твердого розчину та встановити оптимальний вміст магнезиту і діоксиду титану в сировинних композиціях. Збереження співвідношення оксидів $\text{MgO}:\text{TiO}_2 = 0,18$, за їх сумарного вмісту в масі випаленого магнезиту 4,5 мас. % і діоксиду титану 25 мас. %, дозволяє стабілізувати тіалітову фазу завдяки утворенню твердого розчину $\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_5$ вже за температури 1200 °C.

Визначено раціональні області складів сировинних композицій з використанням симплекс-решітчастого планування експерименту для отримання щільноспечених та поруватих ХтаТСКМ, які за комплексом технічних та експлуатаційних показників відповідають вимогам діючих стандартів ДСТУ Б В.2.7-265: 2011 «Плитка кислототривка та термокислототривка керамічна. Технічні умови» і ГОСТ 17612-89 «Хімічно стійкі керамічних насадки» (клас Б).

Досліджено властивості розроблених ХтаТСКМ у взаємозв'язку з їх фазовим складом і структурою. Показано, що фазовий склад щільноспеченого ХтаТСКМ ($P_{\text{відкр}} = 0,25 \%$, $P_{\text{відн}} \sim 20 \%$), представлений переважно тіалітом, корундом і рутилом, що забезпечує наступні властивості: $\sigma_{\text{зг}} = 23 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{ст}} = 100 \text{ МПа}$, $\text{КС} = 99,32 \%$, $\text{ЛС} = 99,99 \%$, $\text{ТС} \geq 8$ циклів, $\alpha = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. До складу поруватого ХтаТСКМ ($P_{\text{відкр}} = 26\%$, $P_{\text{відн}} \sim 50 \%$) разом із тіалітом входить муліт, який сприяє механічному зміцненню матеріалу ($\sigma_{\text{зг}} = 27 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{ст}} = 110 \text{ МПа}$) при збереженні високих показників хімічної і термічної стійкості ($\text{КС} = 99,99 \%$, $\text{ЛС} = 99,97 \%$, $\text{ТС} > 10$ циклів, $\alpha = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$).

4. Досліджено фазовий склад і структуру розроблених ХтаТСКМ та встановлена можливість регулювання фазового складу кераміки за рахунок зміни співвідношення оксидів $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: для утворення достатньої (з точки зору функціональних властивостей кераміки) кількості тіалітвмісної фази ($\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_5$) необхідно, щоб $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1,4$; при співвідношенні

$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1,17$ в матеріалі разом із тіалітовою фазою утворюється муліт, присутність якого збільшує міцність кераміки навіть за значної поруватості.

5. Проведено лабораторно-дослідні випробування керамічних виробів, виготовлених в сертифікованій лабораторії підприємства ПАТ НПП «ДОМІНАНТА» за розробленою технологією, за результатами яких надано рекомендації щодо використання розроблених матеріалів в технології кислототривких і термокислототривких плиток та насадок. Застосування запропонованих технологічних рішень у виробництві ХтаТСКМ дозволяє реалізувати переваги низькотемпературного синтезу тіаліт та муліт-тіалітвмісних керамік, зокрема забезпечує суттєве зниження температури випалу виробів (з 1450 °C до 1250 °C) та заміну високовартісних технічних продуктів (технічного глинозему, діоксиду титану) на техногенні матеріали (ВФТВ). Результати дисертаційної роботи впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Лисюткина М. Ю. Теоретические предпосылки интенсификации спекания тонкокерамических материалов / [М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, Е. Б. Дайнеко] // Огнеупоры и техническая керамика. – М. – 2013. – № 11–12. – С. 23 – 27.

Здобувачем проведено розрахунок температур евтектик в дво- та трикомпонентних системах мінералів, які містять оксиди CaO , Al_2O_3 , SiO_2 .

2. Лисюткина М. Ю. Термодинамические расчеты взаимодействия кристаллических фаз керамических материалов с агрессивными средами / М. И. Рыщенко, О. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина // Вестник НТУ «ХПИ». – Х.: НТУ«ХПИ», 2014. – № 52. – С. 98 – 104.

Здобувачем з метою вибору базової фазоутворюючої системи проаналізовано можливість розчину кристалічних керамічних фаз в агресивних середовищах.

3. Лисюткина М. Ю. Строение системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ и ее значение для производства термически и химически стойкой керамики / [М. И. Рыщенко, Я. Н. Питак, Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, О. А. Бурик] // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2015. – Т.3. – С. 73 – 79.

Здобувачем проведено тетраедрацію системи за температури вище 1460 °C з врахуванням літературних даних про перебудову в трикомпонентній підсистемі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

4. Лисюткина М. Ю. Перспективность использования тиалитовой керамики при изготовлении химической аппаратуры / [М. И. Рыщенко, Я. Н. Питак, Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, А. А. Горбунова] // Будівельні матеріали та вироби. – Київ. – 2015. – № 3 – 4. – С. 70 – 73.

Здобувачем розроблена серія мас тіалітвмісної кераміки та встановлено, що синтез тіаліту починається вже за температури 1200 °C з використанням ВФТВ.

5. Лисюткина М. Ю. Разработка составов масс конструкционной керамики с использованием отходов ферротитанового производства / [М. И. Рыщенко,

Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, А. В. Шевцов, А. А. Горбунова] // Экология и промышленность. – Харьков. – 2015. – № 4 (45). – С. 82 – 87.

Здобувачем показана доцільність заміни технічних продуктів у складі сировинних сумішей техногенними матеріалами, зокрема ВФТВ.

6. Лисюткина М. Ю. Тетраедрация системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ в интервале температур от 1263 К до 1659 К, и ее значение для производства огнеупоров и функциональной керамики / [М. И. Рыщенко, Я. Н. Питак, Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, А. В. Шевцов] // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». – 2015. – № 115. – С. 37 – 45.

Здобувачем проведено тетраедрацію системи та вибір оксидних композицій для виробництва ХтаГСКМ на її основі за температури синтезу до 1460 °С.

7. Lisyutkina M. Yu. Subsolidus conceptual design of $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ system and its significance for manufacturing advanced ceramics / [M. I. Ryschenko, Ya. N. Pitak, E. Yu. Fedorenko, M. Yu. Lisyutkina, A. V. Shevtsov] // China's refractories. – Henan, Jan. – Mar., 2016. – Vol. 25, No. 1. – P. 44–52.

На основі тетраедрації системи за температури нижче 1350 °С розроблена серія мас з використанням ВФТВ, вивчено функціональні властивості матеріалів.

8. Лисюткина М. Ю. Оптимизация составов масс титанитовой керамики низкотемпературного синтеза / М. Ю. Лисюткина // Вісник НТУ «ХП». – 2016. – № 22 (1194). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 122 – 125.

9. Лисюткина М. Ю. Методологічні і технологічні аспекти розробки хімічно і термічно стійких керамічних матеріалів / [М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткіна, К. Б. Дайнеко] // Будівельні матеріали та вироби. – Київ. – 2017. – № 5 – 6. – С. 10 – 14.

Здобувачем розроблена серія мас тіаліт- та муліто-тіалітвмісної кераміки та встановлено можливість керувати процесом фазоутворення кераміки шляхом варіювання співвідношення $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

10. Пат. №116047 Україна, МПК⁶ С 03С 8/10. Керамічна маса для виробництва хімічно та термічно стійких матеріалів / М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткіна, К. Б. Дайнеко, О. В. Шевцов; заявник та власник патенту НТУ «ХП» – № u 201610413 ; заявл. 13.10.2016 ; опубл. 10.05.2017, Бюл. № 9. – 4 с.

Здобувачем була розроблена серія мас ХтаГСКМ за температури синтезу 1250 °С з ВФТВ та визначені хімічні та фізико-механічні властивості кераміки.

11. Лисюткина М. Ю. Некоторые аспекты строения системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ и ее значение для производства огнеупоров и технической керамики / [М. И. Рыщенко, Я. Н. Питак, Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, А. В. Шевцов] // Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 28 - 29 апреля 2015 г.: текст докл. – Харьков, 2015. – С. 39 – 40.

Здобувачем проведено тетраедрацію системи за температури нижче 1460 °С та обґрунтовано вибір областей для синтезу функціональної кераміки.

12. Лисюткина М. Ю. Кислотостойкая керамика на основе пиррофиллитовых пород Украины / [М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, О. А. Бурик, А. В. Шевцов] // Международная научно-техническая конференция

«Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 28 -29 апреля 2015 г.: текст докл. – Харьков, 2015. – С. 65 – 66.

Здобувачем розроблено склади мас, що забезпечують формування хімічно-стійкої кераміки за температури до 1200 °С.

13. Лісюткіна М. Ю. Розробка термічно і хімічно стійкої кераміки на основі системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ / [О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко, М. Ю. Лісюткіна, О. А. Бурик, О. В. Шевцов] // XXIII міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 20 – 22 травня 2015 р. – Харків, НТУ «ХПІ», 2015. – С. 229.

Здобувачем проведено тетраедрацію системи та обґрунтовано вибір областей, перспективних для синтезу ХтаТСКМ.

14. Лісюткіна М. Ю. Розробка мас термічно- та хімічно стійкої кераміки / М. Ю. Лісюткіна // Міжнародна міждисциплінарна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Science and Scientists», 21-22 грудня 2015 г.: текст доповідей. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 237 – 241.

15. Лисюткина М. Ю. Исследование свойств и фазового состава муллитоглинолитовой керамики, полученной при низких температурах / [М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Е. Б. Дайнеко, М. Ю. Лисюткина, А. А. Горбунова] // XXIV Міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 18-20 травня 2016 р. – Харків, НТУ «ХПІ», 2016. – С. 226.

Здобувачем визначено оптимальне співвідношення вмісту $\text{MgO} : \text{TiO}_2$, яке забезпечує стабілізацію тіаліту завдяки утворенню твердого розчину.

16. Лисюткина М. Ю. Обоснование выбора области системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, перспективной для проектирования составов конструкционной керамики / [М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Е. Б. Дайнеко, М. Ю. Лисюткина, А. В. Шевцов] // Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 25 – 26 апреля 2017 г.: тез. докл. – Харьков, 2017. – С. 28 – 29.

Здобувачем проведено тетраедрацію системи та обґрунтовано вибір області для синтезу кераміки; визначено вид та кількість інтенсифікаторів спікання.

17. Лісюткіна М. Ю. Високоресурсні керамічні матеріали на основі системи $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ / [М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, К. Б. Дайнеко, М. Ю. Лісюткіна, О. В. Шевцов] // XXV Міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 17-19 травня 2017 г. – Харків, НТУ «ХПІ», 2017.: текст доповідей. – С. 283.

Здобувачем за комплексом властивостей визначені раціональні склади мас і технологічні параметри синтезу тіаліт-мулітвмісної кераміки.

АНОТАЦІЇ

Лісюткіна М.Ю. Ресурсоощадна технологія хімічно та термічно стійкої кераміки на основі композицій системи $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2018 р.

Дисертацію присвячено розробці ресурсо- та енергоощадної технології хімічно та термічно стійкої кераміки на основі вітчизняної альтернативної природної та техногенної сировини. При проектуванні складів хімічно та термічно стійкої кераміки зі зниженою температурою синтезу використані результати теоретичних досліджень можливої взаємодії основних видів кераміки з агресивними середовищами з різним рН. Визначено найбільш інертні сполуки по відношенню до кислот та лугів, в результаті чого для фізико-хімічних досліджень обрана система фазоутворюючих оксидів $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. На основі композицій системи, що належать елементарним тетраедрам $\text{A}_3\text{S}_2 - \text{CAS}_2 - \text{AT-S}$ та $\text{A}_3\text{S}_2 - \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 - \text{AT} - \text{S}$, розроблені склади мас хімічно та термічно стійкої кераміки з температурою випалу 1250°C .

Встановлено, що для інтенсифікації спікання та фазоутворення хімічно та термічно стійкої кераміки за зниженої температури випалу необхідним є використання комплексних плавнів (в тому числі PbO) та мінералізуючих добавок (що містять MgO та Fe_2O_3). На основі досліджень складу та властивостей пірофілітових відходів видобування кварцитів Овруцького родовища та відходів феротитанового виробництва обґрунтовано вибір сировини для виготовлення низькотемпературної хімічно та термічно стійкої кераміки. Встановлено фізико-хімічні закономірності її формування та отримані математичні моделі залежностей властивостей розробленої кераміки від складу мас. Розроблено склади і технологічні параметри виготовлення хімічно та термічно стійких керамік з комплексом високих фізико-механічних та хімічних властивостей: щільноспеченої тіалітвмісної ($W = 0,15\%$, $\sigma_{\text{зг}} = 23$ МПа, $\sigma_{\text{ст}} = 100$ МПа, $\text{КС} > 99,32\%$, $\text{ЛС} > 99,99\%$, $\text{ТС} \geq 8$ циклів, $\alpha = 3,5 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) та пористої муліт-тіалітвмісної ($W = 11,62\%$, $\sigma_{\text{зг}} = 27$ МПа, $\sigma_{\text{ст}} = 110$ МПа, $\text{КС} > 99,99\%$, $\text{ЛС} > 99,97\%$, $\text{ТС} \geq 10$ циклів, $\alpha = 3,0 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$).

Ключові слова: хімічно та термічно стійка кераміка, альтернативна природна та техногенна сировина, інтенсифікація спікання, мінералізатори, фазоутворення, тіаліт, функціональні властивості.

Лисюткина М.Ю. Ресурсосберегающая технология химически и термически стойкой керамики на основе композиций системы $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 - технология тугоплавких неметаллических материалов. - Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", Харьков, 2018

Диссертация посвящена разработке ресурсо- и энергосберегающей технологии химически и термически стойкой керамики на основе отечественного альтернативного природного и техногенного сырья. При проектировании составов химически и термически стойкой керамики с пониженной температурой синтеза использованы результаты теоретических исследований возможного взаимодействия основных видов керамики с агрессивными средами с различным pH. Определены наиболее инертные соединения по отношению к кислотам и щелочам, в результате чего для физико-химических исследований выбрана система фазообразующих оксидов $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. На основе композиций этой системы, принадлежащих элементарным тетраэдрам $\text{A}_3\text{S}_2 - \text{CAS}_2 - \text{AT-S}$ и $\text{A}_3\text{S}_2 - \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 - \text{AT} - \text{S}$ разработаны составы масс химически и термически стойкой керамики температурой обжига 1250°C .

Установлено, что для интенсификации спекания и фазообразования химически и термически устойчивой керамики при пониженной температуре обжига необходимо использование комплексных плавней (в том числе PbO) и минерализующих добавок (содержащих MgO и Fe_2O_3). На основе исследований состава и свойств пиррофиллитсодержащих отходов добычи кварцитов Овручского месторождения и отходов ферротитанового производства обоснован выбор сырья для изготовления низкотемпературной химически и термически стойкой керамики.

Экспериментально доказана целесообразность использования отходов ферротитанового производства в технологии химически и термически стойкой керамики для интенсификации стабилизации в ее фазовом составе тиалита с образованием магниевого твердого раствора типа $\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_5$ при температуре обжига 1200°C (по литературным данным при этой температуре тиалит разлагается на фазообразующие оксиды) благодаря содержанию в его химическом составе 1,3 масс. % Fe_2O_3 . Таким образом, стабилизация тиалита при обжиге разработанных масс, содержащих отходы, происходит благодаря наличию в их составе оксидов MgO , что способствует частичной замене ионов Al^{3+} на Mg^{2+} в присутствии Fe_2O_3 .

С использованием методов планируемого эксперимента изучено влияние соотношения оксидов $\text{MgO}:\text{TiO}_2$ на синтез стабилизированного тиалита в виде твердого раствора $\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_5$. Для получения тиалитсодержащей керамики в качестве оптимального выбрано соотношение оксидов $\text{MgO}:\text{TiO}_2 = 0,18$, которому соответствует содержание обожженного магнезита 4,5 масс. % и титановых белил 25,0 масс. %. На основании вышеизложенного, проведена оптимизация составов масс на основе отечественных глинистых и полевошпатовых материалов, а также технических продуктов и техногенных сырьевых материалов.

Выявлена возможность получения тиалитсодержащей керамики при избыточном содержании TiO_2 и соотношении $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1,4$. С уменьшением содержания TiO_2 и соотношении $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1,17$ в материале вместе с тиалитовой фазой образуется муллит, присутствие которого увеличивает прочность керамики при общей пористости $\sim 60\%$. Эти наблюдения позволяют предположить возможность влиять на формирование тиалитовой фазы в условиях низкотемпературного обжига и управлять процессом фазообразования для получения керамики, содержащей тиалитовую или муллитовую фазу за счет варьирования содержания оксидов титана и алюминия в составе керамической массы.

Установлено физико-химические закономерности формирования и полученные математические модели зависимостей свойств разработанной керамики от состава масс. Разработаны составы и технологические параметры изготовления химически и термически стойкой керамики с комплексом высоких физико-механических и химических свойств: тиазит содержащая ($W = 0,15 \%$, $\sigma_{\text{из}} = 23 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{сж}} = 100 \text{ МПа}$, $KC > 99,32 \%$, $\text{ЩС} > 99,99 \%$, $TC \geq 8$ циклов, $\alpha = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$) и муллит-тиазит содержащейся ($W = 11,62 \%$, $\sigma_{\text{из}} = 27 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{сж}} = 110 \text{ МПа}$, $KC > 99,99 \%$, $\text{ЩС} > 99,97 \%$, $TC \geq 10$ циклов, $\alpha = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$).

Ключевые слова: химически и термически стойкая керамики, альтернативное природное и техногенное сырье, интенсификация спекания, минерализаторы, фазообразование, тиазит, эксплуатационные свойства.

Lisyutkina M. Yu. Resource-efficient technology of chemically stable and heat-resistant ceramics based on system compositions (Mg, Ca)O – Al₂O₃ – TiO₂ – SiO₂. – Manuscript.

The dissertation is devoted to development of resource and energy saving technology of chemically stable and heat-resistant ceramics based on domestic alternative natural and technogenic raw materials. The results of theoretical studies of the possible interaction of the main types of ceramics with aggressive environment with different pH at the design of the composition of chemically stable and heat-resistant ceramics with reduced synthesis temperature are used. The most inert compounds in relation to acids and alkalis were determined, as a result, a phase-forming system (Mg, Ca)O – Al₂O₃ – TiO₂ – SiO₂ was chosen for physicochemical research, based on the compositions belonging to the elementary tetrahedron A₃S₂ – CAS₂ – AT – S and A₃S₂ – M₂A₂S₅ – AT – S. In addition, the composition of masses of chemically stable and heat-resistant ceramics with a burning temperature of 1250 °C has developed.

It has been established that for the intensification of sintering and phase formation of chemically stable and thermally stable ceramics at low firing temperature it is necessary to use complex fluxes (including PbO) and mineralizing additives (containing MgO and Fe₂O₃). The choice of raw materials for the manufacture of chemically stable and heat-resistant ceramics was been grounded based on studies on the composition and properties of the pyrophyllite shale of the Ovrutskogo deposit and waste technogenic of ferrotitanium production. Physico-chemical regularities of its formation were established and mathematical models of dependencies of the properties of the developed ceramics from the composition of masses were obtained. The compounds and technological parameters of the production of chemically stable and heat-resistant ceramics with a complex of high physico-mechanical and chemical properties was been developed: containing of tialite ($W = 0.25 \%$, $\sigma_{\text{bend.}} = 23 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{compr.}} = 100 \text{ МПа}$, $AcS > 99.32 \%$, $AlS > 99.99 \%$, $CTE = 3.0 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$) were developed.

Key words: chemically stable and heat-resistant ceramics, alternative natural and technogenic raw materials, intensification of sintering, mineralization, phase formation, tialite, operational properties.



Підп. до друку 05.09.2018 р. Формат 60х90/16.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Ум. друк. аркушів 0,9.
Наклад 100 прим. Зам. №507326

Надруковано у ФЛ-П Черняк Л. О.
61002, м. Харків, вул. Багалія, 16
Свідоцтво № 24800000000079553, від 16.05.2007 р.