

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

**Вернигора Наталія Костянтинівна**

УДК 666.946

**СУХІ СУМІШІ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$   
ДЛЯ ТОРКРЕТ-МАС ТА БЕТОНІВ**

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, старший науковий співробітник  
**Логвінков Сергій Михайлович**,  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
завідувач науково-технічного відділу  
«Науково-технологічний та навчальний центр», м. Харків.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Ушеров-Маршак Олександр Володимирович**,  
Харківський державний технічний університет  
будівництва та архітектури,  
професор кафедри фізико – хімічної механіки  
та технології будівельних матеріалів, м. Харків;

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник  
**Бабкіна Ліна Олексіївна**,  
ВАТ “Український науково-дослідний інститут вогнетривів  
ім. А.С. Бережного”,  
завідувач лабораторією технології виготовлення і застосування  
неформованих матеріалів, бетонів і вогнетривів  
для прокатного і коксохімічного виробництва, м. Харків.

Захист відбудеться “ 30 ” жовтня 2008 р. о 12 годині 00 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2008 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Виробництво вогнетривких матеріалів виникло у зв'язку з розвитком металургії, а по мірі поширення теплових агрегатів різного призначення стало однією з найважливіших галузей промисловості.

Останніми роками у вогнетривкій промисловості на фоні загального зниження виробництва і споживання вогнетривкої продукції спостерігається зростання обсягів випуску і застосування неформованих матеріалів, що забезпечує значну економію енергетичних, матеріальних та трудових ресурсів. Сухі суміші готують з оптимальним гранулометричним складом, вони збалансовані по речовому та фазовому складах вихідних інгредієнтів і містять рівномірно розподілені спеціальні добавки, що дозволяє регулювати експлуатаційні властивості продукції.

Використання корундових і муллітокорундових бетонів і сухих вогнетривких сумішей, які виробляють в переважній більшості на алюмінаткальцієвих цементах з введенням в суміш алюмомагнезійної шпінелі і модифікуючих оксидів, обумовлює доцільність дослідження чотирикомпонентної системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , яка є фізико-хімічною основою таких матеріалів. Ця система відноситься до однієї з найскладніших чотирикомпонентних оксидних систем, що ускладнює її графічне відображення, в результаті чого втрачається рівень сприйняття окремих підсистем.

В останні роки в дослідженні окремих підсистем системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  встановлені нові факти та закономірності, що обумовлюють необхідність проведення подальшого дослідження для цілеспрямованої розробки бетонів і сухих сумішей на її основі. Таким чином, доцільно розглянути і проаналізувати субсолідусну будову складових підсистем, що входять до складу системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

У зв'язку з вищесказаним, актуальною є проблема розробки та отримання бетонів і сухих вогнетривких сумішей на основі композицій системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , що характеризуються високими характеристиками міцності, низькими значеннями поруватості, вогнетривкістю та стійкістю до агресивних середовищ.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривків, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» у рамках держбюджетної теми «Розробка концептуальних положень отримання поліфункціональних в'язучих матеріалів з регульованим фазовим складом» (план фундаментальних робіт МОН України № ДР 0106U001508), а також у рамках господарсько-договірних робіт «Оптимізація складів вогнетривких бетонів для конвертерного розливу сталі» та «Розробка гранулометричного і речового складів сухих сумішей вогнетривких бетонів» (ВАТ «Кіндратівський вогнетривкий завод», м. Дружківка, Донецька обл.), де здобувач був співвиконавцем, а також «Розробка складу і технології виготовлення вогнетривких тиглів з випуском експериментальної партії» (ТПК «Прімекс», м. Запоріжжя), де здобувач був відповідальним виконавцем.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розробка гранулометричного і речовинного складів та отримання сухих сумішей на основі композицій системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , що забезпечують формування заданого фазового складу, структури та

необхідного рівня властивостей у подальших умовах експлуатації, характеризуються високими міцнісними характеристиками, низькими значеннями поруватості, вогнетривкістю, стійкістю до агресивних середовищ.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- сформуувати базу термодинамічних даних для бінарних і потрійних сполук систем  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , що дозволить цілеспрямовано прогнозувати фазовий склад торкрет-мас та бетонів;

- дослідити субсолідусну будову трикомпонентної системи  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , виконати її триангуляцію і надати геометро-топологічну характеристику фаз, що входять до її складу;

- визначити найбільш перспективну область для отримання вогнетривких матеріалів, і розробити нові склади сухих сумішей з необхідними фізико-механічними властивостями та експлуатаційними характеристиками;

- визначити вплив добавок-модифікаторів на властивості вогнетривкого цементу, що синтезується в перспективній області складів системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ;

- визначити вплив температури та часу витримки на ступінь мулітизації вогнетривкої глини для випалу шамоту, як компонента сухих сумішей;

- розробити сухі суміші та отримати бетони на основі композицій системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  із заданими високими експлуатаційними характеристиками.

*Об'єкт дослідження* – чотирикомпонентна система  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  та трикомпонентні системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , що входять до її складу.

*Предмет дослідження* – процеси фазових і структурних змін в перспективних концентраційних областях потрійних підсистем системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  для отримання вогнетривких матеріалів з комплексом властивостей: високими міцнісними характеристиками, низькими значеннями поруватості, вогнетривкістю, стійкістю до агресивних середовищ.

*Методи досліджень.* Для дослідження будови трикомпонентних систем та для розрахунку спрямованості протікання реакцій використовувались фундаментальні закони рівноважної термодинаміки та термодинамічні методи аналізу твердофазних хімічних реакцій. Для оптимізації гранулометричного складу заповнювача і сухих вогнетривких сумішей використовувався симплекс-гатчастий метод планування експерименту. Статистична обробка експериментальних даних і термодинамічних розрахунків виконувалися з використанням пакету програм Microsoft Office Excel.

Дослідження фазового складу продуктів гідратації та отриманих матеріалів проводилось з використанням комплексу апаратних методів фізико-хімічного аналізу – рентгенофазового, дериватографічного, петрографічного, електронної мікроскопії.

Фізико-механічні та експлуатаційні властивості розроблених матеріалів визначалися відповідно зі стандартними методиками для дослідження вогнетривких матеріалів.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

- теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість отримання сухих сумішей та бетонів на основі композицій системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , що характеризуються

високими показниками міцності, низькими значеннями поруватості, вогнетривкістю та стійкістю до агресивних середовищ;

- розраховано стандартні термодинамічні характеристики для сполук  $\text{CaAl}_2\text{O}_9$  та  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$  системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  і для сполуки  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  системи  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , які відсутні в довідковій літературі, сформована скорегована база термодинамічних даних сполук, що входять до складу системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ;

- визначено оптимальні параметри синтезу потрібної сполуки  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$  і встановлено його схильність до метастабільного існування, що вказує на небажану його наявність у фазовому складі матеріалів, що розробляються;

- встановлено температурні інтервали термодинамічно стабільних комбінацій фаз для системи  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ ;

- встановлено перебудову конод в системі  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , з урахуванням якої вона триангульована в 4-х температурних інтервалах (до 953 К, 953 – 1313 К, 1313 – 1660 К та вище температури 1660 К), для кожного з яких побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників системи та визначено всі двох- та трифазні стабільні композиції;

- теоретично обґрунтовано та експериментально доведено застосування алюомагнезіальної шпінелі у складі вогнетривких бетонів та торкрет-мас з позицій її високої стабільності, здатності формувати задану структуру і необхідний фазовий склад матеріалу з підвищеною високотемпературною міцністю, а також можливості утворювати тверді розчини з компонентами сталеплавильного шлаку, що суттєво підвищує стійкість розроблених матеріалів;

- визначено вплив добавок-модифікаторів на властивості вогнетривкого цементу та розроблено комплексну добавку на основі продукту механо-хімічної активації суміші гексаметафосфату натрію, казеїну та триполіфосфату натрію в співвідношенні 1 : 1 : 2.

**Практичне значення одержаних результатів.** Проведені дослідження будови системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  дозволили визначити оптимальну концентраційну область складів для отримання неформованих вогнетривів спеціального призначення. Розроблена технологія отримання бетонів для промислових ковшів розливу сталі конверторного виробництва та визначені їх фізико-механічні і технічні властивості. Встановлено, що отримані матеріали являються високоміцними (міцність на стиск через 28 діб тверднення досягає 52 МПа, а після термообробки (4 год) при 1350 °С – 87 МПа), швидкотверднучими (міцність на стиск через 3 доби тверднення досягає 20 МПа), вогнетривкими (вогнетривкість 1600 °С), термостійкими (термостійкість понад 25 теплостійкості), з низьким ступенем розміцнення в інтервалі температур 20 – 1500 °С (до 15 %), з температурою початку деформації під навантаженням не менш 1450 °С. Промислові випробування розроблених бетонів були проведені на ВАТ «Кіндратівський вогнетривкий завод» (м. Дружківка, Донецька обл.), ТОВ НВО «Спецкераміка» (м. Северодонецьк, Луганська обл.) і ТПК «Прімекс» (м. Запоріжжя). Встановлено, що за експлуатаційними показниками бетонні зразки не поступаються кращим імпортованим аналогам і можуть бути рекомендовані як сухі суміші поліфункціонального призначення для бетонів та торкрет-маси для футерування ковшів для розливу сталі, які можуть використовуватись при одночасній дії високих температур і агресивного середовища.

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки, наведені в дисертаційній роботі, використовуються у навчальному процесі при викладанні дисциплін «Основи технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів», «Хімічна технологія тонкої кераміки», «Хімічна технологія вогнетривів», «Контроль якості в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

Технічна новизна перспективності використання матеріалів підтверджена патентом України на винахід № 80369.

**Особистий внесок здобувача.** Основні положення дисертаційної роботи, які винесено на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: розраховано термодинамічні константи бінарних та потрійних сполук досліджуваної системи, які відсутні в довідковій літературі; виконано триангуляцію трикомпонентної системи  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  і надано геометро-топологічну характеристику субсолідусної будови; вивчено вплив добавок-модифікаторів на властивості вогнетривкого цементу, що синтезується в перспективній області складів системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ; теоретично обґрунтовано та експериментально доведено отримання сухих сумішей та бетонів на основі композицій системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , що характеризуються високими показниками міцності, низькими значеннями поруватості, вогнетривкістю та стійкістю до агресивних середовищ; визначено фізико-механічні та технічні властивості отриманих матеріалів.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: Міжнародній науково-технічній конференції «Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості» (м. Харків, 2005, 2006, 2007, 2008 р.), міжнародній конференції «Сучасне матеріалознавство: досягнення і проблеми» (м. Київ, 2005 р.), на П'ятому семінарі СО РАН УрО РАН «Термодинаміка і матеріалознавство» (м. Новосибірськ, Росія, 2005 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Наука і технологія будівельних матеріалів: стан і перспективи розвитку» (м. Мінськ, Білорусія, 2005 р.), міжнародному симпозиумі "Принципи і процеси створення неорганічних матеріалів" (м. Хабаровськ, Росія, 2006 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Структурна релаксація у твердих тілах», (м. Вінниця, 2006 р.), науково-технічній конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2006 р.), Міжнародній конференції «Мезоскопічні явища в твердих тілах» (м. Донецьк, 2007 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Наукові дослідження, наносистеми і ресурсозберігаючі технології в індустрії» (м. Белгород, Росія, 2007 р.), Міжнародній науковій конференції „Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур” (м. Харків, 2007 р.), XX Всеросійській нараді по температуростійким функціональним покриттям (м. Санкт-Петербург, Росія, 2007 р.), Міжнародній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених по хімії і хімічній технології (м. Київ, 2008 р.)

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 32 роботи, серед яких 17 наукових статей у фахових виданнях ВАК України та 1 патент України на винахід.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, 15 додатків. Повний обсяг дисертації складає 237 сторінок; 25 ілюстрацій по тексту; 28 ілюстрацій на 21 сторінці; 23 таблиці по тексту; 5 таблиць на 5 сторінках; 15 додатків на 20 сторінках; 232 використаних літературних джерела на 23 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, висвітлено наукове і практичне значення одержаних результатів, сформульовано мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

**Перший розділ** присвячено аналізу науково-технічної літератури з питань, існуючих у теперішній час щодо напрямків одержання вогнетривких цементів та бетонів і торкрет-мас на їх основі, впливу добавок-модифікаторів на їх експлуатаційні характеристики, одержання вогнетривких матеріалів, а також будови трикомпонентних систем  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . В результаті проведеного огляду визначено, що чотирикомпонентна система  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  становить як науковий, так і практичний інтерес з точки зору одержання поліфункціональних матеріалів, які характеризуються високими міцнісними характеристиками, низькими значеннями поруватості, вогнетривкістю, стійкістю до агресивних середовищ.

Аналіз довідкової літератури показав відсутність даних щодо повної бази термодинамічних даних для деяких сполук систем  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , а також щодо будови трикомпонентної системи  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  в області субсолідуса, що викликає труднощі при створенні нових видів матеріалів.

Літературний огляд дозволив визначити напрямок проведення досліджень дисертаційної роботи: по-перше, дослідити будову трикомпонентних систем  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , по-друге, розробити нові склади вискоєфективних сухих сумішей для торкрет-мас та бетонів з комплексом заданих експлуатаційних властивостей.

У **другому розділі** наведено характеристику сировинних матеріалів, обґрунтовано вибір методик досліджень та апаратури, надано опис розрахункових методів, застосованих у дисертаційній роботі.

При дослідженні чотирикомпонентної системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  були використані сировинні матеріали, що відповідають діючим вітчизняним стандартам: карбонат кальцію, магnezит Саткінської групи родовищ, глинозем марки Г-00, глини вогнетривкі Новорайського родовища ДН-0, ДН-1, ДН-2, Часов-Ярського родовища Ч-0, шамот марки ШКН-1, високоглиноземний шамот марки ШМК-77, високоглиноземний цемент марки ВГЦ-60 та глиноземний цемент марки ГЦ-40 виробництва Харківського дослідного цементного заводу, дістен-силіманітовий концентрат порошковий марки КДСП Вольногорського ГМК (Дніпропетровська обл.).

Для дослідження трикомпонентних систем  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  було запропоновано використовувати комплекс сучасних методів аналізу багатоконпонентних систем: термодинамічний, фізико-хімічний, математичний. Вихідні термодинамічні дані розраховано за допомогою відомих методик. Обробка результатів досліджень, розрахунок геометро-топологічних характеристик здійснювалися за допомогою спеціально розроблених комп'ютерних програм на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.

Визначення фазового складу продуктів випалу і продуктів гідратації отриманих матеріалів проводилося за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового (ДРОН-3М), диференційно-термічного (дериватограф Q-1500Д системи F.Paulik-J.Paulik-

L.Erdey), петрографічного (поляризаційний мікроскоп МІН-8 та універсальний мікроскоп NY-2E), електронної мікроскопії (JSM-840 scanning microscope).

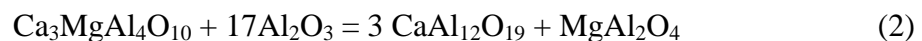
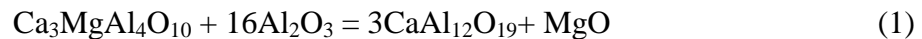
Фізико-механічні випробування цементів проводилися відповідно до методики малих зразків М.І. Стрелкова, а оптимальні склади цементу випробовували відповідно до ГОСТ 310.1-96 – 310.4-96.

Термічні, термомеханічні та теплофізичні властивості експериментальних цементів та бетонів на їх основі визначались за стандартними методиками: вогнетривкість (ГОСТ 4069-69), термостійкість (ГОСТ 7875-93), температура деформації під навантаженням (ГОСТ 4070-2000), ступінь розміцнення – за величиною зменшення границі міцності на стиск по мірі збільшення температури випалу зразків, що випробуються, уявна щільність та відкрита поруватість (ГОСТ 2409-95).

Математична обробка даних для побудови діаграми «склад-властивість» з метою оптимізації фракційного складу шамотного заповнювача для бетонів здійснювалась з використанням симплекс-гранчастого методу планування експерименту.

**У третьому розділі** досліджено будову трикомпонентних систем CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> в області субсолідуса. Проведенню математичного аналізу передували розрахунки термодинамічних даних для бінарних і потрійних сполук наведених систем: CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Ca<sub>3</sub>MgAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub> і Ca<sub>5</sub>MgSi<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. Сформована скоректована база термодинамічних даних, використання якої дозволить створювати нові тугоплавкі оксидні матеріали заданого фазового складу з прогнозованими властивостями.

При виконанні розрахунків змін вільної енергії Гіббса для твердофазних реакцій обмінного типу системи CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> були виділені дві реакції, які визначали стабільність двофазної комбінації CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-MgO:



Обидві реакції при нормальній температурі фактично безентропійні ( $S_{298}^0 = -0,4472$  і  $+2,2766$  Дж/моль·К, відповідно), але високоентальпійні ( $\Delta H_{298}^0 = -1302,646$  і  $-1326,130$  кДж/моль, відповідно). Таким чином, можливою є експериментальна перевірка співіснування Ca<sub>3</sub>MgAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оскільки слід чекати наявності значного теплового ефекту при хімічній взаємодії між ними.

Нами проведені спроби синтезу сполуки Ca<sub>3</sub>MgAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. За результатами рентгенофазового аналізу в отриманому спеку сполука Ca<sub>3</sub>MgAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub> не ідентифікована (рис. 1а). У достатній кількості потрійну оксидну сполуку нам вдалося синтезувати з розплаву, отриманого за спеціальним режимом (нагрівання до 1350 °С зі швидкістю 100 – 150 °С/год., далі – різкий підйом температури до 1500 °С зі швидкістю 200 – 250 °С/год., ізотермічна витримка при цій температурі 10 хв., охолодження на повітрі), дифрактограма спеку представлена на рис. 1б. Згідно реакції (1) була виготовлена сировинна суміш та проведено її диференційно-термічний аналіз. В пробі не зареєстровано процесів, які не супроводжуються втратами маси, але супроводжуються тепловими ефектами. Досліджена на дериватографі проба за результатами рентгенофазового аналізу представлена новим набором кристалічних фаз і містить аморфні продукти твердофазної взаємодії (рис. 1в). Таким чином, за результатами синтезу потрійної оксидної сполуки



$\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$  встановлено її схильність до метастабільного існування, що вказує на небажану її наявність у фазовому складі тугоплавких матеріалів.

Аналіз двофазних рівноваг у системі  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  довів, що в області системи між метасилікатним та ортосилікатним перерізами фазові рівноваги надзвичайно чутливі до зміни температури; мінливість фазових рівноваг характерна для чотирьох інтервалів, обумовлених температурами 1660, 1313 і 953 К; наявність у системі потрійної сполуки  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  забезпечує термодинамічну стабільність його співіснування з ренкінітом до 953 К та запобігає стійкості двофазної комбінації  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ . Встановлено стабільні двофазні комбінації, які дозволили триангулювати систему в 4-х встановлених інтервалах температур.

З позицій термодинаміки

проведено дослідження окремих фазових рівноваг в системі  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , здатних виділити функціональну участь алюмомагнезійної шпінелі, як компонента сухих сумішей, в процесах фазоутворення при термообробці бетону. Модельні твердофазні реакції, що протікають в системі  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , та розрахункові значення зміни енергії Гіббса для них представлені в табл. 1. Реакції № 7 і № 8 – зворотні при 1718 і 1563 К, відповідно, а сумарна для них реакція № 9 – при 1644 К. Зворотність реакцій № 7, 8 і 9 спостерігається до початку плавлення анортиту (1826 К).

Це важлива обставина, оскільки поява при 1408 К розплаву складу мінімальної евтектики в системі не перешкоджає процесу рідкофазного спікання бетону. Вище 1563 К визначається послідовна зворотність реакцій № 8, 9, 7 і характер фазоутворення переорієнтовується на формування твердих розчинів корунду в шпінелі, корунду в муліті і на утворення боніту.

Рис. 1. Дифрактограми композицій складу  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ , де:  
 ● –  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , ◆ –  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , ■ –  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , ▲ –  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ ,  
 □ –  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , □ –  $\text{MgO}$ , \* –  $\text{CaO}$ , □ –  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ✖ –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  
 заштрихована область – область аморфного гало

Розрахункові значення змін енергії Гіббса для реакцій системи CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

№	Реакції	ΔG, кДж/моль при температурі, К									
		1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	
1.	$CA + A_3S_2 = CAS_2 + 3A$	-53,8992	-49,5658	-45,1322	-40,6113	-36,0142	-31,3504	-26,6285	-21,8559	-17,0398	
2.	$CA_2 + A_3S_2 = CAS_2 + 4A$	-39,1671	-34,6844	-30,3299	-26,1231	-22,0809	-18,2176	-14,5461	-11,0776	-7,8231	
3.	$5CA_2 + 10S = CAS_2 + 2C_2S + 3A_3S_2$	-415,4211	-451,6488	-490,9029	-533,0791	-578,0882	-625,8531	-676,3062	-729,3879	-785,0391	
4.	$CA + CA_2 + 2A_3S_2 = 2CAS_2 + 7A$	-93,0662	-84,2502	-75,4621	-66,7344	-58,0950	-49,5680	-41,1746	-32,9334	-24,8629	
5.	$CA + 3CA_2 + 10S = 4CAS_2 + A_3S_2$	-579,7974	-620,2837	-663,4942	-709,3380	-757,7381	-808,6278	-861,9488	-917,6502	-975,680	
6.	$CA + 8CA_2 + 20S = 5CAS_2 + 2C_2S + 4A_3S_2$	-995,2185	-1071,9325	-1154,397	-1242,4171	-1335,8263	-1434,4809	-1538,2550	-1647,038	-1760,7191	
7.	$CA + 2MA + 2A_3S_2 = CAS_2 + 2MS + 8A$	-45,8972	-37,3727	-28,6728	-19,8186	-10,8281	-1,7169	7,5012	16,8141	26,2099	
8.	$CA_2 + 2MA + 2A_3S_2 = CAS_2 + 2MS + 9A$	-31,1651	-22,4913	-13,8705	-5,3304	3,1053	11,4160	19,5836	27,5924	35,4265	
9.	$CA + CA_2 + 4MA + 4A_3S_2 = 2CAS_2 + 4MS + 17A$	-77,0624	-59,8641	-42,5433	-25,1490	-7,7228	9,6991	27,0848	44,4064	61,6364	

в таблиці С – CaO, М – MgO, А – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S – SiO<sub>2</sub>

Подібна переорієнтація реакційної взаємодії за рахунок шпінелі виправдана з позицій організації найміцнішого взаємозв'язку всіх компонентів бетону із збереженням його вогнетривкості, оскільки вміст розплаву не буде перевищувати 10 % при раціональному дозуванні початкових інгредієнтів. Проведені розрахунки підтвердили доцільність застосування алюмомагнезійної шпінелі як компоненту не тільки з позицій її високої стабільності, можливості утворювати тверді розчини з компонентами сталеплавильного шлаку, але і з позицій цільового реакційного формування структури матеріалу з підвищеною високотемпературною міцністю.

Проведено дослідження впливу температури та часу витримки на ступінь мулітизації вогнетривкої глини при випалі шамоту, як компонента сухих сумішей. Аналіз проводився шляхом порівняння ступеню мулітизації матеріалу, коефіцієнту кристалічності муліту, ступеню аморфності та вмісту кварцу у матеріалах зразків. Результати аналізу представлені на рис. 2.




Для матеріалів по 1 режиму випалення спостерігаються менші значення коефіцієнтів кристалічності муліту ніж по 2 режиму, але максимально високі ступені аморфності. Дані закономірності вказують на активне утворення мулітових твердих розчинів і формування криптокристалічної фази при попередній витримці при 910 °С. При 1 режимі випалення в матеріалі зразків найінтенсивніше розвивається процес мулітизації з паралельною витратою муліту на утворення твердих розчинів, що активно відбувається саме при 1250 °С. Відповідно, розміри кристалів муліту і їх морфологічна досконалість в цьому випадку нижче, а вміст мелкодисперсних кристалів муліту (менше 0,5 мкм) у складі криптокристалічної фази – вище, ніж в зразках глини, що випалювалась по 2 режиму.

Максимальна кількість муліту спостерігається в матеріалі після випалення по 3 режиму. Коефіцієнт кристалічності муліту в цьому випадку має досить високе значення 1,25, а його дрібні і морфологічно недосконалі кристали входять до складу криптокристалічної фази, достатньо представленої в кількісному вираженні, – ступінь аморфності матеріалу складає 0,66. Слід зазначити, що 3 режим випалення є енергозберігаючим, оскільки при його реалізації загальне знаходження зразків при підвищених температурах менше, ніж при 2 режимі. В свою чергу впорядкованість структурних елементів кристалів муліту знижує його активність у взаємодії з кварцем, що відображується зростанням кількості кварцу при 1390 °С.

Таким чином, на базі проведених досліджень можливо прогнозувати фазовий склад торкрет-мас та бетонів із заданими експлуатаційними властивостями.

**У четвертому розділі** представлені результати дослідження впливу добавок-модифікаторів на властивості вогнетривкого цементу, що синтезується в перспективній області складів системи CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Розроблена комплексна добавка на основі продукту механохімічної активації суміші гексаметафосфату натрію, казеїну і триполифосфату натрію в співвідношенні 1 : 1 : 2. Отримані із застосуванням комплексної добавки цементу характеризуються високими показниками міцності (міцність на стиск через 28 діб тверднення до 133 МПа) і є швидкотверднучими (міцність на стиск через 3 доби тверднення досягає 51 МПа).

Для одержання бетону високої міцності, щільності та однорідності було здійснено оптимізацію кількісного співвідношення суміжних фракцій заповнювача за допомогою симплекс-градчастого методу планування експерименту.

Рис. 2. Дослідження впливу температури та часу витримки на ступінь мулітизації вогнетривкої глини при випалі шамоту (1 режим – з витримкою при 910 °С, 2 режим – без витримки при 910 °С та 3 режим – з витримкою при 1100 та 1250 °С).  
Температура випалу:  – 1100 °С,  – 1250 °С,  – 1390 °С.

Досліджена залежність характеристик міцності отриманих бетонів від кількості цементу і комплексної добавки. Випробування показали, що найбільшу міцність мають зразки, в складі яких міститься 12 мас. % цементу та 1,3 мас. % комплексної добавки (рис. 3). Область оптиму-

му строго визначена та відмічається у вузькому інтервалі зміни значень параметрів, які варіюються, що вказує на необхідність точного дозування компонентів розроблених складів бетонів.

Проведено випробування механічної міцності бетону при дії підвищених температур і встановлено, що бетон втрачає міцність до 15,7 % від первинної. Вище 700 °С зростання ступеню розміщення фактично завершується. Підвищення температури випалу від 900 °С сприяє початку спікання матеріалу з формуванням щільного полікристалічного структурного каркасу, що супроводжується збільшенням міцності. При термообробці при 1500 °С границя міцності при стисканні для бетону зростає на 80 % порівняно з первинною міцністю.

Рис. 3. Залежність міцності на стиск зразків від кількості цементу та комплексної добавки (ось у – кількість добавки у суміші, мас. %)

Основні фізико-механічні та технічні властивості отриманих бетонів наведено в табл. 2.

Таблиця 2

### Основні фізико-механічні характеристики розроблених бетонів

Найменування показників	Номера складів				
	1	2	3	4	5
Компоненти маси, мас. %					
Алюмосилікатний заповнювач	68,5	70,0	76,7	82,5	83,6
Синтезований цемент	20,0	18,0	12,0	6,0	4,0
Комплексна добавка	3,5	3,0	1,3	0,5	0,4
Вода	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0
Властивості розроблених бетонів					
Міцність на стиск, МПа, у віці:					
3 доби	14,0	15,0	20,0	18,0	12,0
7 діб	25,0	27,0	35,0	34,0	23,0
28 діб	41,0	44,0	52,0	48,0	37,0
Міцність на стиск після термообробки (4 год.) при 1350 °С, МПа	78,0	80,0	87,0	84,0	75,0
Термостійкість, тепломіни (1200 °С – повітря)	> 25				
Вогнетривкість, °С	1560	1570	1600	1610	1630
Температура °С початку деформації під навантаженням 0,2 МПа	1370	1400	1450	1470	1470

Проведено петрографічні дослідження розробленого бетону, встановлено, що контакти зерен заповнювача зі зв'язуючою масою в більшості випадків щільні, а склофаза у зразках представлена малою кількістю (рис. 4).

В результаті проведених випробувань встановлено (табл. 3), що за своїми фізико-механічними та технічними характеристиками бетонні зразки оптимальних складів є перспективними матеріалами для використання їх у різних галузях промисловості.

У п'ятому розділі наведено результати промислових випробувань розроблених сухих сумішей для бетонів та експериментальних виробів на їх основі. Випробування отриманих бетонів були проведені на ВАТ «Кіндратівський вогнетривкий завод», ТОВ НВО «Спецкераміка» та ТПК «Прімекс». Встановлено, що за експлуатаційними показниками сухі суміші для торкрет-мас та бетонів не поступаються кращим імпортним аналогам і можуть бути рекомендовані для використання у металургійній промисловості та у футеровках теплових агрегатів з агресивним середовищем (табл. 3).

Рис. 4. Загальна мікроструктура бетону (збільшення x32).

1 – зерна корунду, 2 – зерна шамоту з голками муліту,  
3 – пори

Таблиця 3

**Порівняльна характеристика фізико-механічних властивостей експериментальних зразків та імпортних аналогів фірми Lafarge**

Вид бетону	Характеристика зразків	Температура випалу, °С	Властивості		
			відкрита поруватість, %	уявна щільність, г/см <sup>3</sup>	міцність на стиск, МПа
вогнетривкий бетон	імпортний бетон	1350	26,5	2,05	26
		1550	18,2	2,02	36
	розроблений склад	1550	4,3	2,63	115
торкрет-маса	імпортна торкрет-маса	1600	5,5	2,50	51
		1550	19,5	2,24	55
	розроблений склад	1600	6,7	2,64	60

У додатках наведено акти випуску експериментальних партій синтезованого цементу та бетонів на його основі, акти випробувань розроблених матеріалів.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи було вирішено науково-практичне завдання отримання сухих сумішей на основі композицій системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , які характеризуються вогнетривкістю, високими міцнісними показниками, низькими значеннями поруватості та стійкістю до агресивних середовищ. За результатами проведених досліджень зроблені наступні висновки:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість отримання сухих сумішей та бетонів на основі композицій системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , які характеризуються високими характеристиками міцності, низькими значеннями поруватості, вогнетривкістю та високим ступенем захисту від дії оксидно-сольових розплавів, що дає можливість використовувати отриманні матеріали при одночасній дії високих температур та агресивного середовища.

2. Розраховано вихідні термодинамічні константи сполук систем  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , відсутні в довідковій літературі, і сформовано скореговану базу термодинамічних даних для бінарних і потрійних сполук цих систем.

3. Досліджено субсолідусну будову діаграми стану трикомпонентної системи  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , виконано тріангуляцію системи  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  і встановлено всі двох- та трифазні стабільні комбінації сполук в 4-х температурних інтервалах (нижче 953 К, від 953 до 1313 К, від 1313 до 1660 К, вище 1660 К), наведено геометро-топологічну характеристику фаз, які входять до її складу, що дає змогу отримувати у матеріалах стабільні комбінації фаз з прогнозованими властивостями.

4. Визначено вплив температури та часу витримки на ступінь мулітизації вогнетривкої глини для випалу шамоту, як компонента сухих сумішей. Експериментально зафіксовано підвищення повноти та інтенсивності мулітизації при застосуванні режимів випалу з ізотермічною витримкою при 910 °С і, особливо, при ступінчастих витримках при 1100 і 1250 °С.

5. Вивчено вплив добавок-модифікаторів на властивості вогнетривкого цементу, що синтезується в перспективній області складів системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Розроблена комплексна добавка на основі продукту механо-хімічної активації суміші гексаметафосфату натрію, казеїну та триполіфосфату натрію в співвідношенні 1 : 1 : 2. В результаті дослідження впливу комплексної добавки на властивості цементу встановлено, що добавка проявляє пластифікуючу дію в початковий період структуроутворення, підвищує щільність упаковки зерен наповнювача при мінімізованому вмісті, блокує найбільш гідравлічно активні фази цементу і сприяє збільшенню інтервалу структуроутворення при скороченні терміну набору початкової міцності. Отримані із застосуванням комплексної добавки цементу є швидкотверднучими (міцність на стиск через 3 доби тверднення досягає 51 МПа) та характеризуються високими показниками міцності (міцність на стиск через 28 днів тверднення до 133 МПа).

6. Розроблено склади сухих сумішей з високими показниками експлуатаційних характеристик: міцність на стиск через 28 днів тверднення 37 – 52 МПа; ступінь розміщення в інтервалі температур 20 – 700 °С до 15 %, термостійкість понад 25 теплоступнів, вогнетривкість 1600 °С, температура початку деформації під навантаженням вище 1450 °С.

7. Промислова апробація оптимальних складів сухих сумішей проведена на ВАТ «Кіндратівський вогнетривкий завод» і встановлено, що по термомеханічній стабільності і фізико-механічним властивостям розроблені матеріали, які можуть використовуватись як торкрет-маси для сталерозливних ковшів, не поступаються кращим імпортним аналогам. Випробування неформованих мас і бетонних виробів на основі дослідної партії сухої суміші проведені в умовах ТОВ НВО «Спецкераміка» і встановлено, що розроблені суміші можуть бути рекомендовані для застосування при виготовленні арматурного шару сталерозливних ковшів; термостійкого футерування робочої зони човникової печі випалу електрокераміки; як ремонтно-відновний матеріал для виготовлення випальних каменів у печах плавки базальту; при виготовленні армованих брусів для заміни плит перекриття радіаційної частини тунелю печі виробництва водню, а також як матеріал для виготовлення зносостійких вставок ежекторів для регенераційного розчину установок хімоводоочищення ТЕЦ. Випробування тиглів із розроблених складів бетонів проведені ТПК «Прімекс» і встановлено, що по експлуатаційним характеристикам отримані вогнетривкі тиглі гарантовано перевищують технічні вимоги і упродовжені на підприємстві для плавки емалевих фрітт.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Семченко Г.Д. Механизм диффузионного массообмена при синтезе сапфирина и кордиерита // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2005. – № 2. – С. 2 – 7.

Здобувачем вивчено механізми дифузійного масообміну з урахуванням участі твердих розчинів.

2. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Шаповалов В.П. Влияние модифицирующей добавки на основные свойства огнеупорных цементов // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2005. – № 14. – С. 121 – 126.

Здобувачем досліджено вплив модифікуючої добавки на міцнісні характеристики при структуроутворенні неформованих вогнетривів.

3. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Шаповалов В.П. Огнеупорные массы для коррозионностойких тиглей // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІвогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравелла, 2005. – № 105. – С. 129 – 136.

Здобувачем проведені випробування розроблених матеріалів в якості тиглів для плавки емалевих фрітт.

4. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Бражник Д.А., Макаренко В.В., Шаповалов В.П., Цапко Н.С. Моделирование границы муллитовых твердых растворов в высокоглиноземистой области системы  $Al_2O_3-SiO_2$  // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2005. – № 52. – С. 143 – 147.

Здобувачем проведено математичне моделювання поведінки твердих розчинів на основі муліту.

5. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Бражник Д.А., Шабанова Г.Н., Шаповалов В.П. Термодинамический анализ фазовых равновесий и триангуляция системы  $CaO-MgO-SiO_2$  // Огне-



упоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2005. – № 12. – С. 8 – 13.

Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки модельних реакцій в системі, систему триангульовано у 4-х температурних інтервалах.

6. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Бражник Д.А., Шаповалов В.П. Равновесные комбинации фаз в субсолидусе системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2006. – № 2. – С. 2 – 6.

Здобувачем проведено термодинамічні дослідження сполук  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  та  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ .

7. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Шаповалов В.П., Корогодская А.Н., Сидоров В.Н. Эффективность добавок-модификаторов в процессах гидратационного твердения высокоглиноземистого цемента // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 13. – С. 16 – 24.

Здобувачем досліджено вплив добавок-модифікаторів на міцнісні показники цементів.

8. Вернигора Н.К., Скородумова О.Б., Логвинков С.М., Городничева И.В. Изменение фазового состава муллитциркониевой керамики при термоциклировании // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2006. – № 5. – С. 2 – 10.

Здобувачем узагальнено результати досліджень фізико-механічних властивостей зразків.

9. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н. Анализ фракционного состава огнеупорных бетонов на шамотном заполнителе // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІ-вогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравелла, 2006. – № 106. – С. 71 – 77.

Здобувачем оптимізовано гранулометричний склад шамотного заповнювача, а також розроблено склади вогнетривких бетонів на його основі.

10. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шумейко В.Н., Зеленцов С.З., Тищенко С.В. Влияние низкотемпературного твердофазного взаимодействия на фазовый состав и микроструктуру материалов системы  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2006. – № 12. – С. 4 – 10.

Здобувачем досліджено властивості матеріалів на основі глинозему та електроплавленого корунду, модифікованих цирконом.

11. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Цапко Н.С., Дистанов В.Б., Шаповалов В.П. Влияние суперпластифицирующих поликарбоксилатных добавок на физико-механические свойства высокоглиноземистого цемента // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 43. – С. 143 – 153.

Здобувачем досліджено строки тужавіння цементного каменю з добавками суперпластифікаторів.

12. Вернигора Н.К., Логвинков С.М. Структурно-фазовая релаксация в материалах системы  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  при термических нагрузках // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 44. – С. 129 – 136.

Здобувачем проаналізовано особливості фазових змін вогнетривких матеріалів в залежності від температури.

13. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Шаповалов В.П. Экспериментальная проверка стабильности тройного соединения  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$  и триангуляции системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2007. – № 3. – С. 14 – 18.

Здобувачем встановлено параметри синтезу сполуки  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ .

14. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова М.М., Шумейко В.Н. Проблемы неравнозначности условий фазообразования в шамоте // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ, 2007. – № 1. – С. 34 – 40.

Здобувачем розглянуто фазові зміни каолініту згідно з діаграмою системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

15. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Цапко Н.С., Шаповалов В.П. Тестирование диаграммы состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  согласно экспериментальным данным термической эволюции каолинита // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – № 8. – С. 161 – 172.

Здобувачем проведено перевірку шляху плавління каолініту згідно з діаграмою системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

16. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Цапко Н.С. Определение термомеханических свойств неформованных огнеупоров для сталеразливочных ковшей // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – № 31. – С. 118 – 123.

Здобувачем визначено основні фізико-механічні властивості розроблених бетонних матеріалів.

17. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Шаповалов В.П. Термодинамическое обоснование использования алюмомагнезиевой шпинели в составе низкоцементных огнеупорных бетонов // Новые огнеупоры. – М.: Фолиум, 2008. – № 2. – С. 56 – 60.

Здобувачем проведено розрахунки реакцій в системі  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  за участю алюмомагнезиевої шпинелі.

18. Пат. 80369 Україна, МПК С 04 В 35/66, С 04 В 35/18. Вогнетривка маса: Пат. 80369 України, МПК С 04 В 35/66, С 04 В 35/18 Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Тищенко С.В., Цапко Н.С., Корогодська А.М., Шаповалов В.П. (Україна); НТУ «ХПІ». – № а 2006 05903; Заявл. 29.05.06; Опубл. 10.09.07, Бюл. № 14. – 6 с.

Здобувачем проведено фізико-механічні випробування зразків з вогнетривкої маси.

19. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шаповалов В.П., Бурак Н.П. Термодинамика фазовых равновесий системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в решении проблем керамического материаловедения // Термодинамика и материаловедение. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2006. – С. 48 – 49.

Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки зміни енергії Гіббса для аналізу протікання основних твердофазних реакцій в дослідженій системі.

20. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н. Коррозионностойкие тигли для варки эмалевых фритт // Материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития» 25-26 мая 2005 г. – Минск, 2005. – С. 72 – 74.

Здобувачем розроблено речовинний та гранулометричний склад матеріала тиглів для плавки емалевих фритт.

21. Логвинков С.М., Вернигора Н.К., Сандул С.В. Строение системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с позиций твердофазных взаимодействий // Материалы Междунар. конф. «Современное материаловедение»

ние: достижения и проблемы» 26-30 сент. 2005 г. – Киев, 2005. – С. 71.

Здобувачем вивчено особливості синтезу муллиту в глиноземистій області.

22. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Семченко Г.Д. Концепция реализации твердофазных реакций в технологии тугоплавких неметаллических материалов // Материалы Междунар. симпоз. «Принципы и процессы создания неорганических материалов» 12-15 апр. 2006 г. – Хабаровск, 2006. – С. 55.

Здобувачем узагальнені відомості по обмінним твердофазним реакціям в системі  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

23. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н. Оптимизация granulometрии шамотного заполнителя в огнеупорных бетонах и торкрет-массах // Сборник тезисов докладов Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» 26-27 апр. 2006 г. – Харьков, 2006. – С. 11 – 12.

Здобувачем проведено фізико-механічні випробування зразків вогнетривких бетонів на шамотному заповнювачі.

24. Вернигора Н.К., Логвинков С.М. Адаптация фазового состава и структуры материалов системы  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  к термическим нагрузкам // Тези доповідей Міжнар. науч.-техн. конф. «Структурна релаксація у твердих тілах» 23-25 трав. 2006 р. – Вінниця, 2006. – С. 257 – 258.

Здобувачем проведений аналіз фазових змін в області  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

25. Вернигора Н.К., Логвинков С.М. Специфика организации фазового состава шамота // Тези доповідей наук.-техн. конф. «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» 27-29 верес. 2006 р. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 94.

Здобувачем розглянуто процеси муллїтізації каолініту.

26. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Цапко Н.С. Особенности термической эволюции каолинита и реакционной диффузии при синтезе муллита // Тезисы докладов межд. конф. «Мезоскопические явления в твердых телах» 26 февр.-1 марта 2007 г. – Донецк, 2007. – С. 37.

Здобувачем охарактеризовано стадії утворення мулїту з урахуванням участі твердих розчинів на основі мулїту та силіманїту.

27. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Цапко Н.С., Суховецкая В.М. Термодинамика твердофазного равновесия комбинаций фаз корунд – цельзиан и муллит – бариевая шпинель // Сборник тезисов докладов Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» 26-27 апр. 2007 г. – Харьков, 2007. – С. 51 – 52.

Здобувачем проаналізовано термодинамічні розрахунки твердофазних реакцій за участю корунду та мулїту.

28. Вернигора Н.К., Шабанова Г.Н., Гапонова Е.А., Цапко Н.С., Миргород О.В., Шабанова М.М. Получение вяжущих материалов на основе отходов очистки сточных вод // Сборник докладов Междунар. науч.-техн. конф. «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии» 18-19 сент. 2007 г. – Белгород, 2007. – Ч. 2. – С. 308 – 311.

Здобувачем проведено дослідження відходів водоочищення та розроблено склади цементу на його основі.

29. Вернигора Н.К., Логвинков С.М. Формирование диссипативных структур при протекании периодических твердофазных реакций в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  // Збірник наукових праць Міжнар. наук. конф. «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур» 10-12 жовт. 2007 р. – Харків, 2007. – С. 70 – 72.

Здобувачем проведено фізико-механічні випробування зразків з кордієритвміщуючих матеріалів.

30. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Макаренко В.В., Цапко Н.С. Наноструктурирование и высокотемпературное упрочнение материалов системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при твердофазных обратимых реакциях // Тезисы докладов XX Всероссийского совещания по температуреустойчивым функциональным покрытиям 27-28 нояб. 2007 г. – С-Пб, 2007. – С. 55 – 56.

Здобувачем проведено узагальнення об'ємних змін за рахунок твердофазних реакцій в системі  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ .

31. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Цапко Н.С. Влияние режимов обжига на муллитизацию огнеупорной глины // Сборник тезисов докладов Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» 23-24 апр. 2008 г. – Харьков, 2008. – С. 42 – 43.

Здобувачем встановлено вплив часу витримки на ступінь мулітизації вогнетривкої глини.

32. Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Цапко Н.С. Исследование особенностей муллитизации огнеупорной глины // Тези доповідей Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. 23-25 квіт. 2008 р. – Київ, 2008. – С. 246.

Здобувачем визначено коефіцієнти кристалічності муліта, ступінь аморфності та кількість остаточного кварцу в зразках вогнетривкої глини після випалювання.

## АНОТАЦІЇ

**Вернигора Н.К. – Сухі суміші на основі системи  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  для торкрет-мас та бетонів. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2008.

Дисертація присвячена питанням розробки та одержання сухих сумішей та бетонів на основі композицій системи  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , що характеризуються високими показниками міцності, низькими значеннями поруватості, вогнетривкістю та стійкістю до агресивних середовищ. Отриманню сухих сумішей передувало теоретичне дослідження трикомпонентних систем  $CaO-MgO-Al_2O_3$ ,  $CaO-MgO-SiO_2$  та  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , що входять до складу чотирикомпонентної системи. Проаналізовано і показано адекватність відображення фазових змін в каолініті відповідно до досліджуваного варіанту діаграми стану системи  $Al_2O_3 - SiO_2$ , що забезпечило виділення ряду раніше невідомих закономірностей процесів мулітизації. Розроблено комплексну добавку на основі продукту механо-хімічної активації суміші гексаметафосфату натрію, ка-

зеїну та триполіфосфату натрію. Отримані із застосуванням комплексної добавки цементу характеризуються високими показниками міцності: міцність на стиск через 28 діб тверднення до 133 МПа і є швидкотверднучими: міцність на стиск через 3 доби тверднення досягає 51 МПа. Ґрунтуючись на проведених теоретичних дослідженнях одержано нові склади торкрет-мас та бетонів з високими значеннями експлуатаційних характеристик: міцність на стиск через 28 діб тверднення 37 – 52 МПа; ступінь розміцнення в інтервалі температур 20 – 1500 °С – 15 %, термостійкість понад 25 теплосмін, вогнетривкість 1600 °С, температура початку деформації під навантаженням вище 1450 °С.

*Ключові слова:* високоглиноземний цемент, бетон, добавка-модифікатор, суха вогнетривка суміш, вогнетривкість, ступінь розміцнення, чотириккомпонентна система, триангуляція.

### **Вернигора Н.К. – Сухие смеси на основе системы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> для торкрет-масс и бетонов. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2008.

Диссертация посвящена вопросам разработки и получения сухих смесей и бетонов на основе композиций системы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, характеризующихся высокими показателями прочности, низкими значениями пористости, огнеупорностью и стойкостью к агрессивным средам.

В ходе работы рассчитаны исходные термодинамические константы соединений систем CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, отсутствующие в справочной литературе, и сформирована скорректированная база термодинамических данных для бинарных и тройных соединений этих систем. Исследовано субсолидусное строение диаграммы состояния трехкомпонентной системы CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, выполнено ее полное разбиение на элементарные треугольники и установлены все двух- и трехфазные стабильные комбинации соединений в 4-х температурных интервалах, дана геометро-топологическая характеристика фаз, входящих в ее состав.

Проанализирована и показана адекватность отображения фазовых изменений в каолините в соответствии с исследуемым вариантом диаграммы состояния системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, что обеспечило выделение ряда ранее неизвестных закономерностей процессов муллитизации. Экспериментально зафиксирован позитивный эффект повышенной полноты и интенсивности муллитизации при применении спрогнозированных режимов обжига с изотермической выдержкой при 910 °С и, особенно, при ступенчатых выдержках при 1100 и 1250 °С.

Разработана комплексная добавка на основе продукта механо-химической активации смеси гексаметафосфата натрия, казеина и триполифосфата натрия в соотношении 1 : 1 : 2. Полученные с применением комплексной добавки цементы характеризуются высокими прочностными показателями (прочность на сжатие через 28 суток твердения до 133 МПа) и являются быстротвердеющими (прочность на сжатие через 3 суток твердения достигает 51 МПа).

Разработаны новые составы сухих смесей для торкрет-масс и бетонов с высокими значениями эксплуатационных характеристик: прочность через 28 суток твердения 37 – 52 МПа; степень разупрочнения в интервале температур 20 – 1500 °С – 15 %, термостойкость свыше 25 теплосмен, огнеупорность 1600 °С, температура начала деформации под нагрузкой выше 1450 °С.

Промышленная апробация оптимальных составов сухих смесей проведена на ОАО «Кондратьевский огнеупорный завод» и установлено, что по термомеханической стабильности и физико-механическим свойствам бетонные образцы не уступают лучшим импортным аналогам. Испытания неформованных масс и бетонных изделий на основе опытной партии сухой смеси проведены ООО НПО «Спецкерамика» и установлено, что разработанные смеси могут быть рекомендованы для применения при изготовлении термостойкой футеровки рабочей зоны челночной печи для обжига электрокерамики; в качестве ремонтно-восстановительного состава для горелочных амбразур и материала для изготовления горелочных камней для плавки базальта; при изготовлении армированных брусьев замены плит перекрытия радиационной части тоннеля печи производства водорода, а также в качестве материала для изготовления износостойких сложнопрофильных вставок эжекторов для регенерационного раствора установок химводоочистки ТЭЦ. Испытания тиглей из разработанных составов бетонов проведены ТПК «Примэкс» и установлено, что по эксплуатационным характеристикам полученные огнеупорные тигли гарантированно превышают технические требования и внедрены на предприятии для плавки эмалевых фритт.

*Ключевые слова:* высокоглиноземистый цемент, бетон, добавка-модификатор, сухая огнеупорная смесь, огнеупорность, степень разупрочнения, четырехкомпонентная система, триангуляция.

**Vernigora N.K. – Dry mixes on the basis of compositions of the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system for torkret-masses and concrete. – The manuscript.**

The thesis of a candidate's degree of technical sciences by speciality 05.17.11 – technology of high-melting non-metallic materials. – National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov, 2008.

The thesis is devoted to the development and obtaining dry mixtures and concrete on the basis of the compositions of CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system. They are characterized by a refractoriness, high levels of strength, low porosity and corrosion resistance. The theoretical study of the ternary systems which are the part of the four-component system was conducted. Phase changes in the kaolin according to research alternative charts of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system were analyzed. These allowed enable the allocation of a number of previously unknown patterns for mullitisation processes. An integrated additive on the basis of chemical-mechanical product activation of the hexametaphosphate sodium, casein and sodium tripoliphosphate sodium mixture was developed. Cement with the complex addition characterized with strength in 28 days up to 133 MPa and durability through 3 days up to 51 MPa.

Developed compositions of dry mixtures characterized with durability in 28 days up to 37-52 MPa; degree of softening in the interval of temperatures 20-1500 °C less than 15 %, heat-resistance over 25, refractoriness is 1600 °C, temperature of deformation is higher 1450 °C.

*Keywords:* cement, concrete, modification addition, dry mixture, refractoriness, degree of softening, fourcomponent system, triangulation.

Відповідальний за випуск д.т.н., проф. Пітак Я.М.

Підписано до друку 11.03.2008 р. Формат 60x84/16.

Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9

Гарнітура Times New Roman. Тираж 100 прим. Замовлення № 538

---

---

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16

