

Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

**Горбатко Сергій Віталійович**

УДК 662.741

**КЕРАМІЧНІ СУМІШІ В СИСТЕМІ  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Al - Si$  ДЛЯ  
ВІДНОВЛЕННЯ ФУТЕРІВОК СКЛОВАРНИХ ПЕЧЕЙ**

05.17.11 – Технологія тугоплавких неметалевих матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2009

Дисертацією є рукопис.

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

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

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Геворкян Едвін Спартакович**,  
Українська державна академія  
залізничного транспорту, м. Харків,  
професор кафедри матеріалів та технології виготовлення  
виробів транспортного призначення

кандидат технічних наук  
**Чишкала Володимир Олексійович**,  
Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,  
доцент кафедри матеріалів реакторобудування.

Захист відбудеться «18» червня 2009 р. о 15.00 годині 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 ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Автореферат розіслано «14» травня 2009 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** У відповідальних місцях футерівки ванних скловарних печей використовують бадделеїтокорундові вогнетриви, які піддаються руйнуванню компонентами скломаси, тому практично всі скляні заводи України потребують ремонтів по відновленню футерівки ванних скловарних печей. Проведення капітального ремонту печі вимагає великих трудових і матеріальних витрат (вартість розбирання зношеною і виконання нової кладки і металевого обв'язування скловарної печі досягає декількох млн. доларів США), і приводить до припинення випуску продукції на 1,5-2 місяців.

Один з способів ремонту футерівки є торкретування, але у зв'язку з наявністю вологи у складі торкрет-маси поверхня ремонтованої кладки зазнає різке і глибоке охолодження (швидкість зниження температури складає  $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ).

Подовжити строк служби ванних скловарних печей можливо за рахунок використання методу керамічної наплавки, процес якої полягає в нанесенні шару вогнетривкої маси певного складу, за допомогою спеціального обладнання, на гарячу футерівку, без зупинки печі. При попаданні потоку суміші на гарячу поверхню, паливні компоненти суміші, окислюючись, забезпечують розплавлення вогнетривких частинок самої суміші і розм'якшення поверхні вогнетривкої кладки. Однак реалізація цього метода для відновлення бадделеїтокорундових вогнетривів неможлива без розробки спеціальних керамічних сумішей. Перспективним є використання цих сумішей із сировини вітчизняного виробництва, що повинно приводити до суттєвого зниження вартості ремонтів вогнетривкої футерівки та визначає напрямок дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» в рамках господарчо-договірної роботи «Дослідження фазового складу керамічної наплавки» (ТОВ «Науково-впроваджувальне підприємство «МАК»», м. Донецьк, ДР № 0107U 009057), в якій здобувач був відповідальним виконавцем.

**Мета та задачі дослідження.** Метою роботи є обґрунтування розробки перспективних складів керамічної суміші в системі  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al} - \text{Si}$  для відновлення зруйнованих бадделеїтокорундових вогнетривів в процесі їх служби у футерівці ванних скловарних печей.

У відповідності з цим поставлені наступні задачі:

- дослідити область  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al} - \text{Si}$  системи  $\text{Al} - \text{Si} - \text{Zr} - \text{O}$  для розробки складу сумішей;

- за допомогою термодинамічного аналізу визначити вірогідність протікання реакцій при нанесенні матеріалу методом керамічного наплавлення на вогнетрив;

- дослідити вплив характеристик сировинних компонентів на властивості матеріалу керамічного наплавлення;

- розробити склад керамічної суміші, при нанесенні якої на вогнетрив утворюється матеріал з високими експлуатаційними властивостями: водопоглинанням менше 5%, межою міцності на стиск більше 120 МПа, вогнетривкістю не менше 1780°C.;

- впровадити результати теоретичних і практичних досліджень в умовах виробництва та навчальному процесі.

*Об'єкт дослідження* - процеси фазоутворення в матеріалі керамічної наплавки при гарячому ремонті скловарених печей.

*Предмет дослідження* - керамічні суміші в системі  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al} - \text{Si}$  для відновлення футерівок скловарних печей.

*Методи дослідження.* Структуру та фазовий склад сировинних матеріалів та керамічних зразків вивчали за допомогою рентгенофазового, петрографічного аналізів. Склад сировинних матеріалів та керамічного матеріалу визначали за допомогою хімічного аналізу. Фракційний склад сировинних матеріалів визначали за допомогою гранулометричного аналізу. Визначення відкритої поруватості, водопоглинення, уявної щільності проводилось методом вивішування зразків у насичуючій рідині та на повітрі с подальшим розрахунком показників. Вогнетривкість визначали методом порівняння температур падіння конусів, виготовлених з дослідного матеріалу, та пірометричних конусів в однакових умовах нагрівання. Стійкість до розплаву скломаси визначалось методом нагрівання скла, до температури його плавлення, у заглибині зразка дослідного матеріалу. Міцність на стиск, визначалась методом стискування дослідного зразка до 10 % зменшення початкової висоти зразка. Термодинамічні розрахунки високотемпературних реакцій взаємодіючих компонентів керамічної маси розраховано за допомогою пакету програм MatCad.

**Наукова новизна роботи** полягає у наступному:

- вперше на основі термодинамічного аналізу реакцій встановлено співіснування фаз:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Zr}$ ;  $\text{SiO}_2 - \text{Zr}$ ;  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{ZrO}_2$ , що дало можливість більш детально представити область  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al} - \text{Si}$  в системі  $\text{Al} - \text{Si} - \text{Zr} - \text{O}$ ;

- встановлено, що область  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al} - \text{Si}$  системи  $\text{Al} - \text{Si} - \text{Zr} - \text{O}$  розбивається на шість елементарних тетраедрів, для яких розраховані відносні об'єми, що дало можливість визначити елементарні тетраедри, в області яких знаходяться склади матеріалу керамічної наплавки;

- показано, що в системі  $\text{Al} - \text{Si} - \text{Zr} - \text{O}$  склади бадделейтокорундових вогнетривів знаходяться у перетині  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , що відкриває перспективи для створення матеріалу керамічної наплавки для відновлення бадделейтокорундової футерівки;

- встановлено механізм формування керамічної наплавки, що полягає у взаємному впливу продуктів реакції окиснення Si та Al, діоксиду цирконію, оксиду алюмінію при створенні бадделейтокорундової структури;

- досліджено кінетику гомогенізації керамічної суміші, та встановлено оптимальний час змішування – 40 хвилин, що дало можливість розробити технологічний регламент процесу виготовлення керамічної суміші;

- встановлено, що саме співвідношення Al:Si = 2:1 сприяє стійкому горінню суміші, та отриманню зразків керамічної наплавки з високими експлуатаційними показниками: водопоглинення менше 5 мас. %, межа міцності на стиск більше 120 МПа, вогнетривкість більше 1780 °С.

**Практичне значення одержаних результатів** для скляної та металургійної галузей полягає в визначені області в системі Al – Si – Zr – O, в якій склади керамічних сумішей придатні для застосування при гарячому ремонті теплових агрегатів.

Встановлено, що найбільш близький за фазовим складом до бадделейтокорундових вогнетривів, матеріал керамічної наплавки виходить з суміші, що вміщує 30 мас.% діоксиду цирконію, 55 мас.% корунду, 15 мас.% кремнію та алюмінію;

Розроблено технологічну схему виготовлення керамічної суміші з корунду, діоксиду цирконію, кремнію та алюмінію та підготовлено технологічний регламент процесу для його реалізації.

Результати роботи впроваджені у виробництво суміші для керамічного наплавлення на підприємстві ТОВ «НВП «МАК», та пройшли промислові випробування на ТОВ «Пуск» (м. Іллічівськ). Встановлено, що за експлуатаційними показниками розроблені керамічні суміші не поступаються кращим світовим аналогам (наприклад CERAWELD та інші фірми “Fosbel”).

Результати роботи використовуються у навчальних курсах «Хімічна технологія вогнетривів», «Фізична хімія ТНСМ» на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

**Особистий внесок здобувача** полягає у наступному: виконав аналіз літературних даних по сучасному становищу технологій ремонту вогнетривкої футерівки ванних скловарних печей, визначено напрямок та вибрані методики досліджень; поставлені задачі та забезпечена їх реалізація; сплановані та виконанні лабораторні дослідження, проведені термодінамічні розрахунки, обробка, аналіз та теоретичне обґрунтування експериментальних даних; брав участь у промислових випробуваннях та впровадження результатів роботи у виробництво.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи докладались та обговорювались на: Міжнародній науково-технічній конференції студентів і аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2005 р., 2007р.), XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье» (м. Харків, 2005 р.), Міжнародній науково – технічній конференції молодих спеціалістів «Азовсталь – 2006» (м. Маріуполь, 2006 р.), Українській науково - технічній конференції «Фізико – хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2006 р.), Міжнародній науковій конференції

аспірантів і студентів «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання ресурсів» (м. Донецьк, 2007 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (м. Харків, 2007 р.), Одинадцятій науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2007» (м. Львів, 2007 р.), Міжнародній XV науково-технічній конференції «Теорія та практика процесів подрібнення, розподілу, змішування та ущільнення матеріалів» (м. Одеса, 2007 р., 2008 р.), Другій всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2008 р.), I Міжнародній (III Всеукраїнській) конференції студентів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2008 р.), II науково-практичній конференції «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів» (м. Львів, 2008 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (м. Мінськ, 2008 р.), II семінарі-наradі вчених, викладачів, провідних спеціалістів та молодих дослідників «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии» (м. Белгород, 2009р.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковані 19 робіт, в тому числі 6 статей в фахових виданнях ВАК України.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків, додатків, списку літератури. Робота викладена на 184 сторінках, містить 76 рисунків по тексту, 2 рисунка на 2 окремих сторінках, 64 таблиці по тексту, 6 додатків на 30 сторінках, список літератури налічує 160 джерел на 19 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність роботи, сформульовані мета досліджень і шляхи її вирішення, надано загальну характеристику роботи.

В **першому** розділі надано огляд науково-технічної літератури про сучасний стан способів відновлення вогнетривів у діючих ванних скловарних печах.

Проаналізовані процеси руйнування вогнетривів у футерівці ванних скловарних печей.

Наведений огляд діаграм стану систем компонентів, що входять у склад бадделеїтокорундових вогнетривів, та керамічних сумішей для методу керамічної наплавки.

Доведено, що оскільки основними компонентами бадделеїтокорундових вогнетривів є оксид алюмінію і діоксид цирконію, тому для відновлення цих вогнетривів методом керамічного наплавлення необхідно використовувати як сировинні компоненти  $Al_2O_3$  у вигляді корунду або глинозему,  $ZrO_2$  у вигляді діоксиду цирконію або циркону, як паливні компоненти Al і Si.

Літературний огляд дозволив визначити напрямок проведення досліджень дисертаційної роботи: по-перше дослідити будову області  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al} - \text{Si}$  системи  $\text{Al} - \text{Si} - \text{Zr} - \text{O}$ , по-друге, розробити склад керамічної суміші для відновлення бадделеїтокорундових вогнетривів ванних скловарних печей за допомогою методу керамічного наплавлення.

У **другому розділі** наведено характеристики сировинних матеріалів, що були використані в роботі, обґрунтовано методи дослідження властивостей зразків матеріалу керамічної наплавки.

Дослідження показників сировинних матеріалів проводилось за стандартними методиками: визначення гігроскопічної вологи (ГОСТ 2642.1-86), гранулометричний склад, хімічний аналіз. Властивості зразків матеріалу керамічної наплавки проводились за стандартними методиками: вогнетривкість (ГОСТ 4069-69), міцність на стиск (ГОСТ 4081-80), визначення відкритої поруватості, водопоглинення, уявної щільності (ГОСТ 2409 – 80), хімічний аналіз на кафедрі аналітичної хімії ДонНТУ.

Мікроструктуру матеріалу отриманого методом керамічної наплавки досліджували в шліфах та аншліфах за допомогою поляризаційного мікроскопа МИН-8 (поляризаційний мікроскоп NU-2E), растрового електронного мікроскопа JSM-T300 в УкрНДІВ.

Визначення фазового складу матеріалу отриманого за допомогою методу керамічної наплавки виконували за допомогою рентгенофазового (ДРОН – 3М) методу аналізу. Вихідні термодинамічні данні розраховано за допомогою відомих методик та спеціально розробленої комп'ютерної програми на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

У **третьому розділі** приведені результати дослідження хімічного складу бадделеїтокорундових вогнетривів. Показано, що ці склади лежать в елементарному трикутнику  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ . Тому, надалі, для розробки складу сумішей для керамічного наплавлення вибрана область складів близька до складів бадделеїтокорундових вогнетривів (рис.1). При використанні  $\text{ZrO}_2$  область знаходиться в елементарному трикутнику  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (обл. 1) (рис.2), при використанні циркону область знаходиться в елементарному трикутнику  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{ZrSiO}_4$  (обл. 2) (рис.2).

1 – Бк – 33;

2 – Бк – 37;

3 – Бк – 41

Рис. 1 – Крапки складів бадделеїтокорундових вогнетривів у системі  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$

Рис. 2 – Области дослідження складів матеріалу керамічного наплавлення (1 обл. при використанні  $ZrO_2$ ; 2 обл. при використанні  $ZrSiO_4$ )

У четвертому розділі приведено результати термодинамічного аналізу можливих реакцій компонентів суміші (табл. 1), (рис. 3).

Таблиця 1

**Термодинамічні величини реакцій при 1773 °К**

№ п/п	Рівняння реакцій	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль
1	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ ( $\alpha$ – кварц)	- 462,886
2	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ ( $\alpha$ – тридиміт)	- 490,749
3	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ ( $\alpha$ – кристобаліт)	- 468,476
4	$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$	-1989,88
5	$Si + ZrO_2 \rightarrow SiO_2 + Zr$	- 382,81
6	$4Al + 3ZrO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Zr$	- 2988,58
7	$Si + ZrO_2 + O_2 \rightarrow ZrSiO_4$	+ 1131,64
8	$SiO_2 + ZrO_2 \rightarrow ZrSiO_4$	- 35,08
9	$3Al_2O_3 + 2ZrSiO_4 \rightarrow Al_6Si_2O_{13} + 2 ZrO_2$	- 7051,24

Встановлено співіснування наступних пар фаз:  $Al_2O_3 - Zr$ ,  $SiO_2 - Zr$ ,  $Al_6Si_2O_{13} - ZrO_2$ , що дало змогу провести тетраедрацію дослідженої області  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Al - Si$  системи  $Al - Zr - Si - O$  (рис. 4) і встановити 6 елементарних тетрадрів цієї області і їх відносний об'єм (табл. 2).

На рис. 5 представлена тривимірна область  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Zr$  системи  $Al - Zr - Si - O$ .



Рис. 3 – Залежність енергії Гиббса від температури реакцій

Рис. 4 – Система Al – Zr – Si – O

Таблиця 2

**Елементарні тетраедри області  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Zr}$**

№	а	б	в	г	V, %
1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	– $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	– Zr	– $\text{ZrO}_2$	69,8
2	$\text{Al}_2\text{O}_3$	– $\text{ZrO}_2$	– $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	– O	51,6
3	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	– O	– $\text{SiO}_2$	– $\text{ZrSiO}_4$	84,2
4	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	– O	– $\text{ZrSiO}_4$	– $\text{ZrO}_2$	43,1
5	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	– $\text{SiO}_2$	– Zr	– $\text{ZrSiO}_4$	31,0
6	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	– Zr	– $\text{ZrO}_2$	– $\text{ZrSiO}_4$	15,1

Рис. 5 – Тривимірна область  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Zr}$  системи Al – Zr – Si – O

Найбільший інтерес представляють 1-й і 2-й тетраедри (табл. 2), які мають достатні величини відносного об'єму, до них входять основні складові бадделеітокорундових вогнетривів ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), це забезпечує можливість деякого коливання складу керамічної суміші.

У п'ятому розділі приведені результати дослідження матеріалу який отриманий за допомогою метода керамічної наплавки.

Розроблена технологічна схема отримання керамічної суміші (рис. 6).

Після отримання готової керамічної суміші, наплавлення

Рис. 6 – Технологічна схема отримання керамічної суміші

виробів проводилося за допомогою апарата керамічного наплавлення на спеціальному стенді для досліджень, в якому можливо підтримувати задану температуру.

Проведення наплавлення 11-ти складів сумішей з різним змістом кремнію і алюмінію (табл. 3) і часом змішення 30 хвилин показало, що якнайкращі результати по інтенсивності горіння і швидкості наплавлення матеріалу показала суміш № 11. Для цього складу проаналізовано вплив часу змішення на якість наплавлення і показано, що мінімальний час, протягом якого забезпечується достатня ступінь змішення компонентів складає 40 хвилин, при якому суміш характеризується стійким горінням, а матеріал керамічної наплавки міцністю на стиснення (160 МПа).

В результаті проведених дослідних наплавлень, за якістю горіння, було визначено якнайкраще співвідношення паливних компонентів: кремнію 5 мас.% і алюмінію 10 мас.%. Кількість алюмінію обмежено 10-а мас.% оскільки подальше підвищення його вмісту приводить до підвищення вірогідності «зворотного удару» (коли швидкість розповсюдження полум'я більше швидкості вильоту потоку суміші із торкрет-фурми).

Матеріали одержані з досліджуваних сумішей, показали, що при вмісті  $\text{Si} = 10$  мас.% у матеріалі виявлено 18,1 мас.%  $\text{SiO}_2$ , а при вмісті  $\text{Si} = 5$  мас.%, вміст  $\text{SiO}_2 = 12,2$  мас.% (табл.4).

В роботі розглянута можливість заміни  $\text{ZrO}_2$  на циркон. Була виготовлена серія керамічних сумішей з різним змістом Si і Al як і в попередньому дослідженні. Суміші виготовлялися по тій же технологічній схемі.

Таблиця 3

**Матеріальний склад дослідних керамічних сумішей**

Номер суміші	Вогнетривкі компоненти, мас. %		Паливні компоненти, мас. %	
	Корунд	Діоксид цирконію	Кремній	Алюміній
1	55,0	30,0	10,0	5,0
2	55,0	30,0	9,5	5,5
3	55,0	30,0	9,0	6,0
4	55,0	30,0	8,5	6,5
5	55,0	30,0	8,0	7,0
6	55,0	30,0	7,5	7,5
7	55,0	30,0	7,0	8,0
8	55,0	30,0	6,5	8,5
9	55,0	30,0	6,0	9,0
10	55,0	30,0	5,5	9,5
11	55,0	30,0	5,0	10,0

Таблиця 4

**Результати хімічного аналізу матеріалу отриманого за допомогою метода керамічного наплавлення**

Номер суміші	Вогнетривкі складові, мас. %			Паливні складові, мас. %	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Si	Al
1	43,10	37,50	18,10	1,20	0,10
2	43,45	37,40	17,90	1,10	0,15
3	43,40	37,30	17,90	1,30	0,10
4	46,12	37,10	15,40	1,24	0,14
5	47,36	36,90	14,30	1,28	0,16
6	48,01	37,40	13,20	1,19	0,20
7	46,02	37,50	14,90	1,40	0,18
8	47,69	37,20	13,60	1,32	0,19
9	45,26	37,40	15,70	1,41	0,23
10	46,80	37,10	14,80	1,10	0,20
11	49,08	37,40	12,20	1,14	0,18

Найкращі результати по горінню і швидкості наплавлення показала суміш з максимальним вмістом алюмінію і мінімальним вмістом кремнію (табл. 3).

Встановлений мінімальний час змішення, протягом якого забезпечується достатня ступінь змішення компонентів, що характеризується стійким горінням суміші, який складає 40 хвилин.

Результати хімічного аналізу матеріалів одержаних з досліджуваних сумішей показали, що при вмісті Si = 10 мас.% у матеріалі виявлено 28,1 мас.% SiO<sub>2</sub>, а при вмісті Si = 5 мас.%, вміст SiO<sub>2</sub> = 21,1 мас.% (табл. 5).

Таблиця 5

**Результати хімічного аналізу матеріалу отриманого за допомогою метода керамічного наплавлення**

Номер суміші	Вогнетривкі складові, мас. %			Паливні складові, мас. %	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Si	Al
1	46,27	24,20	28,10	1,14	0,09
2	46,67	24,40	27,70	1,12	0,11
3	46,49	24,50	27,60	1,30	0,11
4	47,42	24,10	27,10	1,21	0,17
5	47,30	23,90	27,40	1,25	0,15
6	47,47	24,40	26,70	1,24	0,19
7	49,09	24,50	25,10	1,19	0,12
8	46,62	25,20	26,80	1,24	0,14
9	48,84	25,40	24,20	1,32	0,24
10	50,81	24,10	23,80	1,10	0,19
11	54,23	23,40	21,10	1,12	0,15

В наслідок проведених рентгенофазових досліджень (рис. 7) в матеріалі одержаному з суміші що містить циркон виявлений ZrO<sub>2</sub>, в матеріалі наплавлень виявлена речовина ZrSi<sub>2</sub>, яка утворюється при взаємодії Si і Zr, а елементарний Zr утворюється при взаємодії Si і Al з ZrO<sub>2</sub>.

а

б

Рис. 7 – Штрих - рентгенограми матеріалу керамічної наплавки

а – рентгенограма матеріалу отриманого з суміші, що містить ZrSiO<sub>4</sub>;

б - рентгенограма матеріалу отриманого з суміші, що містить ZrO<sub>2</sub>

Λ – діоксид цирконію (моноклінний); V - діоксид цирконію (тетрагональний); К – корунд; М – муліт; Ц – циркон; + - кварц; \* - кремній; X – ZrSi<sub>2</sub>

Отримані результати підтверджують термодинамічні розрахунки (табл. 1).

Дослідження властивостей матеріалів одержаних з 4 складів сумішей, що вміщували 15 мас.%, 30 мас.% циркону, та 15 мас.%, 30 мас.% діоксиду цирконію, представлено на рис. 8.

При збільшенні змісту діоксиду цирконію збільшується вогнетривкість матеріалу наплавлення. Показники матеріалу одержаного з суміші що містить 30 мас.%  $ZrO_2$  схожі з показниками матеріалу Fosbel.

Відмінність у властивостях (вогнетривкість, уявна щільність) одержаних матеріалів можна пояснити тим, що крапка складу матеріалу одержаного з суміші що містить 30 мас.%  $ZrO_2$  (склад 1) знаходиться в елементарному трикутнику  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Al_6Si_2O_{13}$  в якому розташована область складів бакорових вогнетривів, а точка складу матеріалу одержаного з суміші що містить 30 мас.% (склад 2) циркону знаходиться в елементарному трикутнику  $ZrO_2 - Al_6Si_2O_{13} - ZrSiO_4$  системи  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$  (рис. 9).

Рис. 8 – Властивості матеріалу керамічної наплавки

Рис. 9 – Крапки складів матеріалу керамічного наплавлення у системі  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$

В наслідок вищевикладеного подальші дослідження проводилися з сумішшю, що містить 30 мас.%  $ZrO_2$ , 55 мас.% корунду, 15 мас.% Si+Al.

Визначення стійкості матеріалу керамічного наплавлення до розплаву, по методу тигля, були виготовлені зразки розміром 50 x 50 x 50 мм. За руйнуючий матеріал був взятий наліт шихтових матеріалів з області завантаження ванної скловарної печі Констянтинівського заводу «Кристал». Наліт шихти був узятий після зупинки печі на капітальний ремонт. Час витримки розплаву в зразку, склав 3 години при температурі 1350 °С.

Петрографічні дослідження (рис. 10) показали, що розплав практично не взаємодіє з матеріалом одержаним методом керамічного наплавлення.

Були промодельовані процеси нанесення матеріалу наплавлення на бадделеітокорундовий вогнетрив (нанесення проводилося на випробувальному стенді). На рис. 11 представлена фотографія місця контакту вогнетриву і матеріалу одержаного методом керамічного наплавлення.

За даними петрографічного аналізу вплавлення матеріалу керамічної наплавки у вогнетрив спостерігається на 2 – 3 мм. У зоні контакту спостерігаються одиничні голковидні кристали муліту, а також дрібні (< 4 мкм) кристали у результаті взаємодії зерен (корунд + ZrO<sub>2</sub>) зі склофазою матеріалу керамічної наплавки.

Також наведені результати дослідження заміни корунду у керамічній суміші на більш активний матеріал – глинозем.

Рис. 10 – Взаємодія розплаву з матеріалом керамічного наплавлення

1 – розплав шихти; 2 – межа контакту розплав – матеріал отриманий методом керамічного наплавлення; 3 – матеріал отриманий методом керамічного наплавлення

Рис. 11 – Місце контакту бадделеїтокорундового вогнетриву та матеріалу отриманого методом керамічної наплавки

1 – матеріал керамічної наплавки; 2 – межа вогнетрив – матеріал керамічної наплавки; 3 – бадделеїтокорундий вогнетрив

Для цього було виготовлено декілька серій керамічних сумішей, в яких змінювалось співвідношення корунд - глинозем, глинозем – паливні компоненти та кількість паливних компонентів. Експериментально встановлено (рис. 12, 13), що найбільший вихід матеріалу керамічної наплавки досягається при використанні в якості вогнетривкого наповнювача у керамічних сумішах корунду.

Відносна маса  
виходу матеріалу  
наплавки %

Співвідношення:  
глинозем / (Si+Al)

Рис. 12 – Відносна кількість виходу матеріалу отриманого методом керамічної наплавки в залежності від кількості глинозему у керамічній суміші

Відносна маса  
виходу матеріалу  
наплавки %

Співвідношення:  
корунд / (Si+Al)

Рис. 13 – Відносна кількість виходу матеріалу отриманого методом керамічної наплавки в залежності від кількості корунду у керамічній суміші

При збільшенні вмісту паливних компонентів рівному 15 мас.% кількість корисно використовуваної суміші складає 74 мас.%, а при вмісті паливних компонентів в суміші 20 мас.% кількість корисно використовуваної суміші складає 62 мас.%, що пояснюється розпилюванням суміші при нанесенні на вогнетрив.

У **шостому розділі** наведено результати промислових випробувань, надано склад суміші, рекомендованої для промислового впровадження, що вміщує 30 мас.% діоксиду цирконію, 55 мас.% корунду, 15 мас.% кремнію та алюмінію. Розроблено технологічний регламент процесу виготовлення експериментальної суміші для керамічної наплавки ЕСДН – Б. Випущені партії експериментальної суміші для керамічної наплавки ЕСДН – Б показники яких відповідають вимогам ТУ. Випробування були проведені на ТОВ «Пуск» (м. Іллічівськ). Результати проведених випробувань показали, що вдалось призупинити руйнування бадделеїтокорундової футерівки скловарної печі, та можливо подовжити строк праці скловарної печі на 2 – 3 міс. (закордонний аналог 1 – 2 міс.). Промислові дослідження мають добрий результат, дослідна суміш рекомендована для впровадження на ТОВ «Пуск» (м. Іллічівськ).

У **додатках** наведена програма розрахунку термодинаміки реакцій, проміжні результати розрахунків, технологічний регламент виготовлення керамічної суміші, акт випуску експериментальної партії керамічної суміші, акт промислових випробувань.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи було вирішено науково-практичне завдання – розроблено теоретичні основи та технологію отримання перспективних керамічних сумішей на основі системи  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Al - Si$ , для відновлення бадделеїтокорундових футерівок скловарних печей.

За результатами роботи зроблені висновки:

1. Експериментальними та теоретичними дослідженнями розширені данні про властивості матеріалу отриманого за допомогою метода керамічної

наплавки для відновлення бадделеїтокорундових вогнетривів ванних скловарних печей. Встановлено зв'язок впливу характеристик компонентів керамічної суміші на властивості матеріалу керамічної наплавки.

2. На основі термодинамічного аналізу реакцій встановлено співіснування наступних пар фаз:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Zr}$ ;  $\text{SiO}_2 - \text{Zr}$ ;  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{ZrO}_2$ , що дало змогу встановити субсолідусну будову області  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al} - \text{Si}$  системи  $\text{Al} - \text{Si} - \text{Zr} - \text{O}$ , яка розбивається на шість елементарних тетраедрів, для яких розраховані відносні об'єми.

3. Показано, що в системі  $\text{Al} - \text{Si} - \text{Zr} - \text{O}$  склади бадделеїтокорундових вогнетривів знаходяться у перетині  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ .

4. Встановлено, що заміна корунду глиноземом призводить до зменшення відносної маси виходу матеріалу наплавки, таким чином використання глинозему не доцільно.

5. Результати дослідження часу зміщення початкових матеріалів для керамічної наплавки показали, що достатня ступінь гомогенізації суміші настає після 40 хвилин зміщення, що підтверджується стійким горінням суміші та високою міцністю зразків керамічної наплавки, котра складає для зразків з  $\text{ZrO}_2 - 160$  МПа, а для зразків з  $\text{ZrSiO}_4 - 120$  МПа.

6. Встановлено, що оптимальним співвідношенням  $\text{Si}:\text{Al}$  у керамічній суміші є 1:2. Збільшення кількості алюмінію (більше 10 мас.%) призводить до підвищення вірогідності «зворотного удару», а підвищення кількості кремнію (з 5 до 10 мас.%) призводить до збільшенню  $\text{SiO}_2$  у матеріалі керамічної наплавки, що негативно відбивається на вогнетривкості матеріалу.

7. Дослідження фазоутворення керамічної наплавки показало, що для зразків, отриманих із сумішей вміщуючих  $\text{ZrO}_2$  основними фазами є корунд, діоксид цирконію (моноклінний, тетрагональний) у незначних кількостях кварц та муліт, кремній кристалічний та сліди  $\text{ZrSi}_2$ , а у зразках, отриманих із сумішей, які вміщують 15 мас.% циркону, крім вищезазначених фаз додатково присутні кварц та муліт (до 5 мас.%), при вмісті у суміші 30 мас.% циркону – присутній  $\text{ZrSiO}_4$  (до 5 мас.%).

8. Встановлено, що близький за фазовим складом до бадделеїтокорундових вогнетривів, матеріал керамічної наплавки виходить з суміші, що вміщує 30 мас.% діоксиду цирконію, 55 мас.% корунду, 15 мас.% кремнію та алюмінію, таке співвідношення компонентів у суміші забезпечує їй найбільш високі експлуатаційні характеристики:  $P_{\text{відк.}} - 15,1 \%$ ;  $W - 4,9 \%$ ;  $\rho_{\text{уявн.}} - 3390 \text{ кг/м}^3$ , вогнетривкість  $1780 \text{ }^\circ\text{C}$ , що відповідає кращім світовим аналогам (Fosbel,  $P_{\text{відк.}} - 14,9 \%$ ;  $W - 5,6 \%$ ;  $\rho_{\text{уявн.}} - 3390 \text{ кг/м}^3$ , вогнетривкість  $1780 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

9. На підприємстві ТОВ «НВП «МАК» випущені дослідно-промислові партії керамічних сумішей, котрі були використанні при гарячому ремонті скловарних печей методом керамічної наплавки ТОВ «Пуск» (м. Іллічівськ). Результати проведених випробувань показали, що можливо подовжити строк праці скловарної печі на 2 – 3 міс. (закордонний аналог 1 – 2 міс.).



10. Результати роботи використовуються у навчальних курсах «Хімічна технологія вогнетривів», «Фізична хімія ТНСМ» на кафедрі технології, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Горбатко С.В. Разработка и совершенствование метода керамической наплавки / А.Н. Манкевич, С.В. Горбатко // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2004. – № 40. – С.107–110.

Здобувачем виконаний пошук і проведена систематизація даних різних науково-технічних джерел щодо методу керамічної наплавки.

2. Горбатко С.В. // Петрографические исследования контактной зоны керамической наплавки с огнеупором при ремонте коксовых батарей / Я.Н. Питак, Ю.Е. Приходько, А.С. Рыщенко, С.В. Горбатко // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2006. – № 44. – С. 105–109.

Здобувачем досліджено місце контакту керамічної наплавки з динасовим вогнетривом.

3. Горбатко С.В. Использование промышленных отходов в керамической наплавке при горячем ремонте ванн стекловаренных печей / Я.Н. Питак, С.В. Горбатко, Ю.Е. Приходько // Огнеупоры и техническая керамика. – Москва: Меттекс. – 2007. – № 11. – С. 24–27.

Здобувачем можливість використання у керамічних сумішах для методу керамічного наплавлення промислових відходів, таких як кремній подрібнений.

4. Горбатко С.В. Керамическая наплавка как способ продления межремонтного периода шамотной футеровки шахтной печи / Я.Н. Питак, Ю.Е. Приходько, С.В. Горбатко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харків: Технологічний центр. – 2008. – № 2/1 (32). – С. 28–31.

Здобувачем досліджені шляхи подовження періоду експлуатації футерівки шахтної печі за допомогою керамічних сумішей методу керамічної наплавки.

5. Горбатко С.В. Исследование влияния соотношения компонентов керамической смеси на свойства материала керамической наплавки для восстановления бакоровой футеровки / Я.Н. Питак Я.Н., С.В. Горбатко, О.Я. Питак // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного». – Харків: Каравела. – 2008. – № 108. – С. 174–179.

Здобувачем досліджено вплив співвідношення компонентів керамічних сумішей на властивості матеріалу керамічної наплавки.

6. Горбатко С.В. Исследование фазового состава материала керамической наплавки для восстановления бадделеитокорундовых огнеупоров / С.В. Горбатко, Я.Н. Питак // Огнеупоры и техническая керамика. – Москва: Меттекс. – 2008. – № 11 – 12. – С. 51–53.

Здобувачем досліджено фазовий склад матеріалу керамічного наплавлення.

7. Горбатко С.В. Разработка и применение метода керамической наплавки / С.В. Горбатко, Я.Н. Питак, А.Н. Манкевич // II Міжнародна науково-технічна конференція студентів і аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології»: тез. доповідей, (Дніпропетровськ, 26-28 квіт. 2005р.) / М-во освіти і науки України, Укр. держ. хіміко-технологічний ун-т [та ін.]. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2005. – С. 197.

Здобувачем розглянуті галузі застосування метода керамічної наплавки.

8. Горбатко С.В. Характер и причины разрушений огнеупорной кладки промышленных печей / Я.Н. Питак, С.В. Горбатко, А.Н. Манкевич // XIII міжнародна науково-практична конференція «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье»: зб. доповідей, (Харків, 19-20 трав. 2005 р.) / М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т «ХПІ» [та ін.]. – Харків: Курсор, 2005. – С. 43.

Здобувачем розглянуто питання застосування методу керамічної наплавки при відновленні футерівки ванних скловарних печей.

9. Горбатко С.В. Керамическая наплавка как эффективное средство продления стока службы камер коксования / С.В. Горбатко // Міжнародна науково – технічна конференція молодих спеціалістів «Азовсталь – 2006»: матеріали конф., (Маріуполь, 26-28 трав. 2006 р.) / Азовсталь. – Маріуполь: Азовсталь, 2006. – С. 138.

Здобувачем розглянута можливість застосування методу керамічної наплавки при відновленні кладки коксових печей.

10. Горбатко С.В. Ваные стекловаренные печи и их ремонт / С.В. Горбатко, Я.Н. Питак, А.Н. Манкевич // Українська науково - технічна конференція «Фізико – хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів»: тез. доповідей, (Дніпропетровськ, 27-29 верес. 2006 р.) / М-во освіти і науки України, Укр. держ. хіміко-технологічний ун-т [та ін.]. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. – С. 62–63.

Здобувачем здійсненні дослідження матеріалу для відновлення футерівки скловарної печі.

11. Горбатко С.В. Использование промышленных отходов в керамической наплавке / С.В. Горбатко, Я.Н. Питак // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання ресурсів: Зб. доповідей [“VI Міжнародної наукової конференції аспірантів і студентів”], (Донецьк, 17-19 квіт. 2007 р.), Т. 1. / відп. Ред. Є.О. Башков, А.І. Панасенко / Дон. держ. адміністрація, М-во освіти і науки України [та ін.]. – Донецьк: ДонНТУ, ДонНУ, 2007. – С. 56–57.

Здобувачем досліджена можливість використання промислових відходів у керамічних сумішах для методу керамічної наплавки.

12. Горбатко С.В. Применение керамической наплавки при ремонте шахтных известковообжигательных печей / Питак Я.Н., Горбатко С.В., Приходько Ю.Е. // Міжнародна науково-технічна конференція «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности»: тез.

доповідей, (Харків, 25-26 квіт. 2007 р.) / Укр. наук. досл. ін-т вогнетривів ім. А.С. Бережного. – Харків: Каравелла, 2007. – С. 36–37.

Здобувачем досліджено питання використання методу керамічної наплавки при ремонті шахтних вапновипальнюваних печей.

13. Горбатко С.В. Коррозия огнеупоров в зоне загрузки ванной стекловаренной печи / Я.Н. Питак, С.В. Горбатко // III Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології»: тез. доповідей, (Дніпропетровськ, 22-24 трав. 2007 р) / М-во освіти і науки України, Укр. держ. хіміко-технологічний ун-т [та ін.]. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2007. – С. 146.

Здобувачем здійснене дослідження нового складу керамічної суміші для відновлення футерівки ванної скловарної печі.

14. Горбатко С.В. Склепіння скловарної печі, його руйнування і ремонт / Я. Пітак, С. Горбатко // Одинадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2007»: зб. наук. праць, (Львів, 30 трав.-1 черв. 2007 р) / М-во освіти і науки України, Львів. нац. ун-т ім. І. Франка [та ін.]. – Львів: Львів. нац. ун-т ім. І. Франка, 2007. – С. У23.

Здобувачем запропоновано відновлювати склепіння скловарної печі керамічною сумішшю, за допомогою керамічного наплавлення.

15. Горбатко С.В. Футеровка пламенного пространства ванной стекловаренной печи. Её разрушение и ремонт / С.В. Горбатко, Я.Н. Питак // Друга всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення»: тез. доповідей, (Донецьк, 18-20 берез. 2008 р.) / відп. Ред. О.М. Шендрик та ін. / М-во освіти і науки України, Дон. нац. ун-т [та ін.]. – Донецьк: ДонНУ, 2008. – С. 148.

Здобувачем пропонується відновлювати вліт регенераторів скловарних печей керамічними сумішами метода керамічної наплавки.

16. Горбатко С.В. Исследование взаимодействия материала керамической наплавки с бакором / С.В. Горбатко, Я.Н. Питак // I Міжнародна (III Всеукраїнська) конференція студентів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: зб. тез допов., (Київ, 23-25 квіт. 2008 р.) / укладач О.В. Гайдай / М-во освіти і науки України, Нац. тех. ун-т України [та ін.]. – Київ: НТУУ «КПІ», 2008. – С. 237.

Здобувачем досліджено місце контакту матеріалу керамічної наплавки з бадделеїтокорундовим вогнетривом.

17. Горбатко С.В. Влияние гранулометрии диоксида циркония у керамических сумешах на властивості матеріалу керамічної наплавки / С.В. Горбатко, Я.Н. Пітак // II науково-практична конференція «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів»: зб. наук. стат., (Львів, 25-26 верес. 2008 р.) / відп. Ред. Я. Вахула / Львів. обл. держ. амін., Нац. ун. «Львівська політехніка» [та ін.]. – Львів: ЛьВЦНТЕІ, 2008. – С. 117–118.

Здобувачем досліджено вплив вогнетривкого компонента керамічної суміші на властивості матеріалу керамічної наплавки.

18. Горбатко С.В. Керамическая наплавка как энергосберегающая технология ремонта тепловых агрегатов / Я.Н. Питак, О.Я. Питак, Ю.Е. Приходько, С.В. Горбатко // Міжнародна науково-технічна конференція «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии»: матеріали конф., (Мінськ, 19-20 лист. 2008 р.), Ч. 1. / Гол. Ред. І.М. Жарський / М-во обр. респ. Білорусь, Бел. держ. техн-ий ун-т. – Мінськ, БДТУ, 2008. – С. 170–174.

Здобувачем досліджено можливість використання методу керамічного наплавлення та матеріалу наплавки для енергозаощадження.

19. Горбатко С.В. О строении области Al – Si – SiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> системы Al – Si – Zr – O / Я.Н. Питак, С.В. Горбатко // II семінар – нарада вчених, викладачів, ведучих спеціалістів та молодих дослідників «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии»: зб. доповідей, (Белгород, 4-6 лют. 2009 р.) / М-во осв. та науки РФ, Рос. ак-мія наук [та ін.]. – Белгород: БДТУ, 2009. – С. 96–100.

Здобувачем досліджено область Al – Si – SiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> системи Al – Si – Zr – O, та встановлено область у системі SiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в якій знаходиться склад матеріалу керамічного наплавлення.

## АНОТАЦІЯ

**Горбатко С.В. Керамічні суміші в системі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> – Al - Si для відновлення футерівок скловарних печей. – 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, 2009.

Дисертація присвячена розробці складу керамічної суміші на основі вітчизняних сировинних матеріалів, для відновлення бадделеїтокорундових вогнетривів у ванних скловарних печах методом керамічної наплавки. В роботі здійснені дослідження властивостей матеріалу отриманого методом керамічної наплавки з керамічної суміші. Вивчено вплив цирконійвміщуючих сировинних матеріалів на властивості матеріалу керамічної наплавки. Одержані результати дозволили визначити вид сировинного матеріалу в якості якого доцільно вводити діоксид цирконію, та отримати при цьому найкращі показники властивостей матеріалу керамічної наплавки.

Досліджено в якості якого виду сировинного матеріалу треба вводити оксид алюмінію щоб отримати найбільший відносний процент виходу матеріалу керамічної наплавки.

Розроблено склад керамічної суміші в системі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> – Al – Si, яка після нанесення за допомогою метода керамічної наплавки має вогнетривкість 1780 °С, поруватість 15 %, водопоглинення 4,9 %. Дану масу рекомендовано для відновлення бадделеїтокорундових вогнетривів у ванних скловарних печах методом керамічної наплавки.

*Ключові слова:* метод керамічної наплавки, бадделеітокорундова футерівка, фізико-хімічні закономірності, фазоутворення, гетерогенна силікатна система, скловарна піч.

## АННОТАЦІЯ

**Горбатко С.В. Керамические смеси в системе  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Al - Si$  для восстановления футеровок стекловаренных печей. – Рукопись.**

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2009.

Диссертация посвящена разработке состава керамической смеси на основе отечественных сырьевых материалов, для восстановления бадделеитокорундовых огнеупоров в ваннах стекловаренных печах методом керамической наплавки.

На основе проведенного термодинамического анализа реакций в материале керамической наплавки, в области  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Al - Si$  системы  $Al - Si - Zr - O$  установлены элементарные тетраэдры в которых расположена область материала керамической наплавки.

Установлено оптимальное время смешения компонентов смеси, в течение которого достигается наилучшая степень смешения компонентов характеризующаяся стойким горением смеси и высокой прочностью на сжатие материала наплавки.

В работе проведены исследования свойств материала полученного методом керамической наплавки из керамической смеси. Изучено влияние цирконийсодержащих сырьевых материалов на свойства материала керамической наплавки. Полученные результаты позволили определить вид сырьевого материала, в качестве которого целесообразно вводить диоксид циркония, и получать при этом наилучшие показатели свойств материала керамической наплавки.

Установлено оптимальное соотношение кремния и алюминия в керамической смеси.

Исследовано, в качестве какого вида сырьевого материала необходимо вводить в керамическую смесь оксид алюминия, чтобы получать наибольший процент выхода материала керамической наплавки.

Исследование фазообразования, в материале полученном методом керамической наплавки из смеси, показало, что для образцов полученных из смесей содержащих  $ZrO_2$  основными фазами являются корунд, диоксид циркония (моноклинный, тетрагональный) в незначительных количествах кварц и муллит, кремний кристаллический и следы  $ZrSi_2$ , а в образцах полученных из смесей содержащих 15 мас.% циркона кроме вышеназванных

фаз дополнительно присутствуют кварц и муллит (до 5 мас.%), при содержании в смеси 30 мас.% циркона присутствует  $ZrSiO_4$  (до 5 мас.%).

Петрографическое изучение места контакта, материала керамической наплавки и бадделеитокорундового огнеупора, показало, что сплавление материала наплавки в огнеупор происходит на 2 – 3 мм, в зоне контакта наблюдаются игловидные кристаллы муллита и кристаллы (< 4 мкм) образованные в результате взаимодействия зёрен (корунд +  $ZrO_2$ ) со стеклофазой материала керамической наплавки.

Разработан состав керамической смеси на основе системы  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Al - Si$ . При нанесении этой смеси с помощью метода керамической наплавки образуется материал, имеющий огнеупорность 1780 °С, пористость 15 %, водопоглощение 4,9 %. Данная смесь рекомендована для восстановления бадделеитокорундовых огнеупоров в ваннных стекловаренных печах методом керамической наплавки.

Ключевые слова: метод керамической наплавки, бадделеитокорундовая футеровка, физико-химические закономерности, фазообразование, гетерогенная силикатная система, стекловаренная печь.

## ANNOTATION

**Gorbatko S.V. Ceramic of a mix on system  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Al - Si$  for restoration laying continuous furnaces. – the Manuscript.**

Candidate's thesis for a scientific degree of Candidate of Technical Degree on specialty 05.17.11 – Technology of Refractory Nonmetallic materials. – National technical university «Kharkov polytechnical institute», Kharkov, 2009.

The thesis is devoted to development of composition of ceramic charge on the basis of domestic raw materials, for restoration of AZS refractory bricks in pot glass-making furnaces by ceramic welding method. In work researches of properties of a material received by method of ceramic welding from ceramic mix have been carried out. Influence of zirconium containing raw materials on properties of a ceramic welding material has been studied. The received results have allowed defining a kind of raw material that contains zirconium oxide in desired form and thus provides the highest level of properties of ceramic welding materials.

It has been investigated what type of alumina raw material should be added into ceramic mix to get the biggest percent of ceramic welding material. Composition of ceramic charge in system  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Al - Si$  has been developed after putting of mixture by ceramic welding method the material with refractoriness 1780 °С, porosity of 15 %, water absorption of 4,9 % has been got. The given charge is recommended for restoration of AZS refractory bricks in pot glass-making furnaces by ceramic welding method.

Key words: ceramic welding, AZS refractory, physical and chemical appropriateness, phase formation, silicate system, glass-making furnaces.

Відповідальний за випуск к.т.н., доц. Федоренко О.Ю.

Підписано до друку 07.05.2009 р. Формат 60x84/16.

Папір офсетний. Друк-різографічний. Умовн. друк. арк. 0,9

Гарнітура Times New Roman. 100 прим. Замовлення № 237

---

---

Надруковано у СПДФО Старолат С.В.

Свідоцтво № 201515 Серія В03 від 04.03.2004 р.

61108, м. Харків, пр. Курчатова, 10