

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**



**Остапенко Ігор Анатолійович**

УДК 666.762

**ПЛИТИ ШИБЕРНИХ ЗАТВОРІВ З  
БЕЗВИПАЛЬНОЮ ОСНОВОЮ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних 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 і науки України, м. Харків.

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

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, с.н.с.  
**Пашенко Євген Олександрович**,  
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля  
НАН України, м. Київ,  
завідувач лабораторії;

кандидат технічних наук, доцент  
**Литовченко Сергій Володимирович**,  
Харківський національний університет  
імені В.Н. Каразіна,  
доцент кафедри матеріалів реакторобудування.

Захист відбудеться « 29 » 10 2009 р. о 12-00 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 розісланий « 28 » 09 2009 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Технічний прогрес в області розливання сталі характеризується широким впровадженням шибєрних затворів, обладнаних шибєрними плитами замість стопорних пристроїв. Це підвищує надійність у роботі і якість зливки, а також дозволяє автоматизувати процес виробництва сталі на даному етапі.

З метою економії дорогих високоякісних вогнетривів доцільне застосування складених шибєрних плит, у яких тільки вкладиш виготовлений з високовогнетривкого матеріалу, а іншу частину плити (основу) виробляють із менш дефіцитного та дешевшого матеріалу, оскільки маса вкладишу становить 15-20% від загальної маси плити.

Виходячи з жорстких умов, у яких працює шибєрний затвор для розливання сталі, до його конструкції, а також до матеріалів, з яких він виготовлений, та до якості його виготовлення пред'являються дуже високі вимоги. Це стосується термостійкості, жаростійкості, хімічної стійкості до розплавленої сталі й домішок, що перебувають в ній (таких як кисень, оксиди різних металів і інші хімічні сполуки – сульфідів, фосфідів, тощо).

Тому задача, що поставлена в даній роботі, по розробці теоретичних основ і технології складених шибєрних плит з безвипальною основою для шибєрних затворів є актуальною.

Технічним результатом даної роботи має бути розробка оптимальних складів для виготовлення вкладишів шибєрних плит та їх безвипальнової основи за енергозберігаючою технологією, що дозволить знизити температуру термообробки і підвищити властивості матеріалів у порівнянні з вогнетривами, які одержують за відомими технологіями.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася в рамках науково-дослідної тематики кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» згідно з Державною програмою „Нові сполуки і матеріали” підрозділ 7.03.03 „Наукові основи і розробка сучасних видів силікатних і тугоплавких неметалічних матеріалів різноманітного функціонального призначення”. Здобувач був відповідальним виконавцем госпдоговірних робіт: “Дослідження взаємодії глиноземвмісного заповнювача (корунд, шпінель, мулітокорунд) з фосфатним зв'язуючим (поліфосфат натрію, АХФС)” (ВАТ «Кіндратівський вогнетривкий завод», с.м.т. Дружківка, ДР № 0107U010529), ”Дослідження переклазвміщуючих багатокомпонентних систем та розробка на їх основі складів мас шибєрних плит для розливу сталі” (ВАТ «Кіндратівський вогнетривкий завод», с.м.т. Дружківка)

**Мета і задачі досліджень.** Метою дисертаційної роботи є розробка теоретичних основ і впровадження у виробництво технології складених плит шибєрних затворів для розливки сталі з безвипальною основою.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- дослідити фазові рівноваги в системі  $\text{CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ,

визначити співіснуючі фази та здійснити повну розбивку системи на елементарні тетраедри, визначити їх відносні об'єми, температуру появи розплаву та ступінь асиметрії;

- побудувати граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів цієї системи та надати геометро-топологічну характеристику окремим фазам; виявити області системи, придатні для технології вогнетривких матеріалів;

- уточнити субсолідусну будову системи  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ , побудувати топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів; визначити елементарні тетраедри, що описують склади периклазового вогнетриву та металургійного шлаку та побудувати діаграму зміни фазового складу в перетині периклазовий вогнетрив – металургійний шлак;

- дослідити вплив модифікуючих добавок на спікання корундового, шпінелекорундового та периклазового вкладишів;

- дослідити вплив органічних і фосфатвмісних зв'язок на експлуатаційні характеристики безвипальної основи, запропонувати порядок їх введення в шихту;

- розробити технологічні параметри виробництва складених плит шибєрних затворів, здійснити випуск промислової партії і провести випробування в службі в сталерозливних ковшах.

*Об'єкт дослідження* – складені шибєрні плити з мулітокорундовою основою і шпінелекорундовим, периклазовим або корундовим вкладишем.

*Предмет дослідження* – закономірності фазо- та структуроутворення при синтезі вкладишів і основи шибєрних плит з заданими експлуатаційними характеристиками.

*Методи дослідження:* фізико-механічні, експлуатаційні та захисні властивості вогнетривких матеріалів визначали згідно з діючими ДСТУ. При дослідженні багатокомпонентних систем для прогнозування імовірності утворення сполук в матеріалах в процесі їх термообробки використовували термодинамічний метод з застосуванням ПК. Структура та фазовий склад матеріалів визначалися за допомогою рентгенофазового, петрографічного, електронно-мікроскопічного аналізів. Для оптимізації складів і режимів термообробки матеріалів використовувалися методи планування експерименту та пошуку екстремумів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Теоретично обґрунтовано та експериментально доведена можливість отримання складеної шибєрної плити з безвипальною мулітокорундовою основою та випаленим корундовим або периклазовим вкладишем. Вперше:

- встановлено субсолідусну будову системи  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , проведено її тетраедрацію, побудовано граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів і надано геометро-топологічну характеристику фаз системи;

- уточнено субсолідусну будову системи  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  і визначено області, що перспективні в технології вогнетривів, запропоновано методику і побудовано модель зміни фазового складу в перетині периклазовий вогнетрив – металургійний шлак;

- доведено, що введення модифікуючих домішок в тонкомолоту

складову вогнетривкої шихти при виробництві корундових (периклазових) вкладишів призводить до утворення твердих розчинів ізовалентного та неізовалентного типу і істотно зменшує температуру спікання виробів, встановлено оптимальну кількість модифікуючих домішок: для периклазових вогнетривів – 0,3 мас.% ільменіту; для корундових вогнетривів – 0,5 мас.% рутилу;

- досліджено комплексний вплив органічних і фосфатвмісних зв'язок на властивості безвипальної основи, встановлено порядок їх введення в шихту: поліфосфат натрія, АХФС, ЛСТ.

**Практичне значення одержаних результатів.** Проведені дослідження будови систем  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  дозволили визначити оптимальні області складів, що придатні для виробництва вогнетривких матеріалів.

На підставі одержаних результатів наукових досліджень розроблено технології безвипальної основи, корундового та периклазового випалених вкладишів шибєрних плит з високими експлуатаційними властивостями, що має суттєве значення в галузі виробництва вогнетривів.

Розроблено та затверджено технологічну інструкцію на виробництво дослідних партій шибєрних плит. Запропоновану технологію впроваджено в умовах ВАТ „Кіндратівський вогнетривкий завод”, де виготовлено промислову партію складених шибєрних плит марки МКСПКТ №7 0 70 в об'ємі 5,34 тони. Вказані вироби використані в 275 шибєрних затворах для розливання сталі в ковшах ємністю 150 тон на ММК ім. Ілліча (м. Маріуполь).

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

**Особистий внесок здобувача.** Всі наукові результати, що викладені в дисертації та винесені на захист, одержано здобувачем особисто. Серед них: формулювання задач досліджень, їх реалізація з наступним осмисленням, математичною обробкою й інтерпретацією одержаних результатів у вигляді закономірностей і висновків, безпосередній участі в відпрацюванні технології виробництва в умовах ВАТ «Кіндратівський вогнетривкий завод» та у випробуванні в ММК ім. Ілліча.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2008 р.); 1 Міжнародній конференції студентів, аспірантів, та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2008 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (м. Харків, 2008 р.); Міжнародній XVI науково-технічній конференції «Теорія та практика процесів

подрібнення, розподілу, змішування та ущільнення матеріалів” (м. Одеса, 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 – нараді вчених, викладачів, провідних спеціалістів та молодих дослідників «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии» (м. Белгород, 2009 р.).

**Публікації.** Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 19 наукових працях, серед них: 6 статей у фахових наукових виданнях ВАК України, 5 деклараційних патентів України на винахід.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків, 5 додатків. Повний обсяг дисертації складає 199 сторінок; 27 рисунків по тексту, 1 рисунок на 1 окремій сторінці; 32 таблиці по тексту, 8 таблиць на 10 окремих сторінках; 5 додатків на 63 сторінках; 125 найменувань використаних літературних джерел на 11 сторінках.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

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

**Перший розділ** присвячено аналізу тенденцій розвитку сучасних вогнетривких матеріалів для розливки сталі, зокрема матеріалів для виготовлення плит шибєрних затворів.

Наведено огляд діаграм стану дво- та трикомпонентних систем, що є складовими чотирикомпонентних систем  $\text{CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-MgO-FeO-SiO}_2$ , та визначено подальші напрямки їх дослідження. Показано перспективність композицій цих систем при проектуванні складів вогнетривких матеріалів та проведення досліджень при взаємодії вогнетрива та металургійного шлака.

Наведено вимоги до плит шибєрних затворів і показано, що плити поточного виробництва не в повній мірі відповідають зростаючим вимогам сучасної промисловості по цілому ряду параметрів: термостійкість, міцність на стиск, вихід браку при формуванні, ресурсо- та енергозбереження та інші.

Показано, що перспективними в цьому напрямку є матеріали на основі системи  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , а для виробництва безвипальної основи шибєрних плит найбільше підходять мулітокремнеземисті композиції з застосуванням фосфатних зв'язок.

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

**У другому розділі** наведено характеристики сировинних матеріалів,

які використано в роботі, обґрунтовано методи дослідження властивостей сировинних матеріалів, напівфабрикату та готових виробів.

Властивості зразків вогнетривких матеріалів визначались за стандартними методиками.

Мікроструктуру матеріалу досліджували в шліфах та аншліфах за допомогою поляризаційних мікроскопів МИН-8 та NU-2E в ВАТ „УкрНДІВ ім. А.С.Бережного” (м. Харків).

Визначення фазового складу вкладишів та основи плит виконували за допомогою рентгенофазового методу аналізу (ДРОН -3М).

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

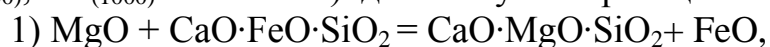
**У третьому розділі** представлено результати теоретичних досліджень субсолідусної будови чотирикомпонентних систем  $\text{CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-MgO-FeO-SiO}_2$ .

В системі  $\text{CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  встановлено лише одну внутрішню коноду  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$  ( $L=434\%$ ). В області субсолідусу система розбивається на 10 елементарних тетраедрів, що наведено на рис.1

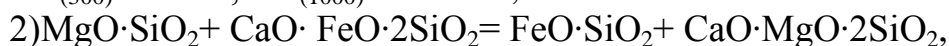
Рис.1 Положення елементарних тетраедрів в концентраційному в системі  $\text{CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ .

Мінімальна температура появи розплаву в системі  $\text{CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  дорівнює 1571 К, а відповідний склад розташований в елементарному тетраедрі  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10} - \text{MgO} - \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Найвища температура, при якій ще зберігається тверда фаза в системі, дорівнює 3099 К (температура топлення  $\text{MgO}$ ), а інтервал топлення складає 1528 К. Найбільш технологічними враховуючи точність дозування (ступінь асиметрії елементарного тетраедра і його об'єм), є композиції тетраедрів  $\text{CaO-MgO-ZnO-ZnAl}_2\text{O}_4$  і  $\text{CaO-Ca}_3\text{SiO}_5\text{-MgO-ZnAl}_2\text{O}_4$ . Для технології вогнетривких матеріалів в повному обсязі можуть бути використані склади елементарних тетраедрів  $\text{CaAl}_4\text{O}_7\text{-CaAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$  ( $T_e=1902$  К),  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$  ( $T_e=1941$  К). З інших елементарних тетраедрів можуть бути використані склади, що прилегли до вогнетривких сполук.

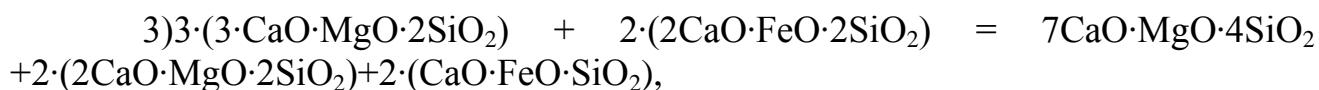
Для визначення пар співіснуючих фаз проведено термодинамічний аналіз реакцій і розраховано зміну вільної енергії Гібса при 300 К і 1000 К ( $\Delta G_{(300)}$ ,  $\Delta G_{(1000)}$  в кал/моль) для наступних реакцій:



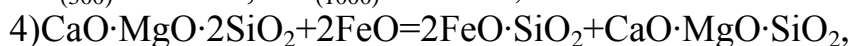
$$\Delta G_{(300)} = -9722, \Delta G_{(1000)} = -10240 ;$$



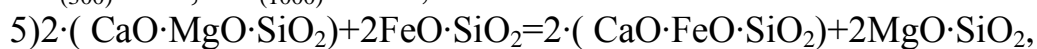
$$\Delta G_{(300)} = -9180, \Delta G_{(1000)} = -8900;$$



$$\Delta G_{(300)} = 331310, \Delta G_{(1000)} = 301000;$$



$$\Delta G_{(300)} = 114, \Delta G_{(1000)} = 2480;$$



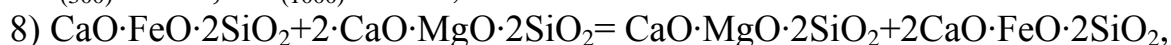
$$\Delta G_{(300)} = 12350, \Delta G_{(1000)} = 12000;$$



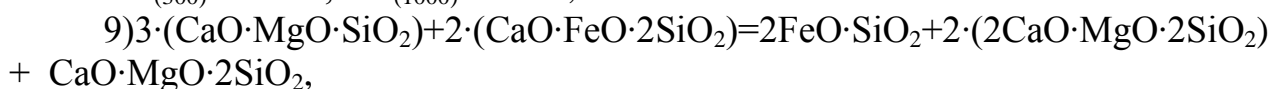
$$\Delta G_{(300)} = 3150, \Delta G_{(1000)} = 6300;$$



$$\Delta G_{(300)} = -198, \Delta G_{(1000)} = 3540;$$



$$\Delta G_{(300)} = -2790, \Delta G_{(1000)} = -200;$$



$$\Delta G_{(300)} = -2310, \Delta G_{(1000)} = -8400.$$

Для реакції 8  $\Delta G=0$  при температурі близько 1050 К. Нижче цієї температури реакція термодинамічно неможлива і співіснуючими будуть фази  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , а вище 1050 К співіснують фази  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Таким чином, в системі  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  встановлено наступні внутрішні коноди (попарно співіснуючі фази):  $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4 - \text{FeO}$ ;  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 - \text{FeO}$ ;  $\text{CaMgSiO}_4 - \text{FeO}$ ;  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{CaMgSiO}_4$ ;  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ;  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ;  $\text{FeSiO}_3 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ;  $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4 - \text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4 - \text{CaFeSiO}_4$ ;  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 - \text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ ;  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ .

Встановлено, що комбінація фаз  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  утворює “заповнений контур”, а конода  $\text{CaMgSiO}_4 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  не існує (рис.2.а), а комбінація фаз  $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4 - \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{CaFeSiO}_4$  утворює “пустий контур”, пронизаний конодою  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 - \text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ . (рис. 2.б).

Рис.2 - Розбивка областей системи  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  на елементарні тетраедри.

При встановленні будови системи враховані 20 фаз: 4 оксида, що складають систему, 8 бінарних сполук, 8 потрійних сполук. В області субсолідуса система розбивається на 33 елементарних тетраедра.

З найбільшою кількістю фаз співіснують фази:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MgO}$  (відповідно – 10, 10, 10, 9, 9, 8). Фаза  $\text{FeO}$  присутня в 10 елементарних тетраедрах і має найбільший об’єм існування - 736,9 %. Значні об’єми існування в цій системі мають фази:  $\text{MgO}$  (626,9),  $\text{CaMgSiO}_4$  (376,0),  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (348,8),  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (285,1).

Встановлено взаємозв’язок елементарних тетраедрів, що здійснюється за допомогою 48 ребер (трикомпонентні перерізи). Мінімальна температура



появи розплаву в системі  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  складає 1031 К і розташована в області, обмеженій фазами  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ . Інтервал топлення 2068 К. Для технології вогнетривких матеріалів мають інтерес, з урахуванням температури появи розплаву, об'єму і ступеню асиметрії, склади в елементарних тетраедрах  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Ca}_3\text{SiO}_5 - \text{FeO}$ ,  $\text{CaMgSiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgO} - \text{FeO}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{MgO} - \text{FeO}$ ,  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 - \text{CaMgSiO}_4 - \text{MgO} - \text{FeO}$ .

**Четвертий розділ** присвячено дослідженням впливу модифікуючих домішок на властивості корундових, шпінелекорундових та периклазових вкладишів.

Для спікання периклазових вогнетривів використовували домішки, катіони яких мають більший заряд, ніж катіони магнію, частіше з зарядом  $3+$  ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) та  $4+$  ( $\text{Ti}^{4+}$ ). Ці домішки утворюють твердий розчин і структурні недосконалості в вигляді вакансій по катіону в кристалічній ґратці  $\text{MgO}$ .

Для виготовлення вкладишів використовували плаваний периклаз з вмістом  $\text{MgO}$  96,4 (склад 1А) ; 97,5 (склад 2А) та 98,6 мас. % (склад 3А). Як і модифікуючі домішки використовували ільменіт ( 0,3 мас. % , склад 1Б ), рутил (0,6 мас. %, склад 2Б) та комплексну домішку ( 0,45 мас. % , склад 3Б ), яка складається з оксидів заліза ( $2+$ ), хрому, алюмінію та титану. Випал зразків без модифікуючої домішки проводили при температурі  $1890^\circ\text{C}$ , а з модифікуючими домішками - при температурі  $1720^\circ\text{C}$ .

Встановлено, що при введенні модифікуючих домішок в склад шихти поліпшуються експлуатаційні показники виробів: поруватість зменшується на 2-5%, майже в двое збільшується міцність на стиск (рис.3,4).

Рис. 3. Поруватість зразків оптимальних складів для А-поточного виробництва; Б-зразків з застосуванням модифікуючих добавок.

Рис. 4. Міцність зразків оптимальних складів для А-поточного виробництва; Б-зразків з застосуванням модифікуючих добавок.

Дослідження мікроструктури показало (рис.5), що в зразках без модифікуючих домішок процес спікання пройшов недостатньо повно про що свідчить наявність великої кількості дрібних сітчастих тріщин (рис.5.а).

1 - периклаз; 2 - пори; 3 - мікротрещини;  $\times 100$ .

Рис. 5 - Мікроструктура периклазових вкладишів (вміст  $\text{MgO}$  98,6%):

- а) зразок, виготовлений без модифікуючої добавки (склад 3А);  
 б) зразок з введенням комплексної модифікуючої добавки МД-3 (склад 3Б).

Зерна периклазу мають переважно первісну кутасту форму, що утворена при подрібненні матеріалу з характерними мікротрещинами. В зразках тієї ж шихти, але з комплексною домішкою МД-3, процес спікання пройшов більш повно, про що свідчить структура (рис.5.б) та властивості виробів (рис.3,4).

Периклазові вкладиші зі складу 3.б рекомендовано для випробувань в шибєрних плитах в промислових умовах при розливці сталі з ковшів ємністю 250 тон.

Досліджено фазовий склад в перерізі металургійний шлак – периклазовий вогнетрив. За допомогою хімічного аналізу встановлено склад металургійного шлаку: 42,29 мас.%  $\text{SiO}_2$ ; 40,24 мас.%  $\text{MgO}$ ; 15,7 мас.%  $\text{FeO}$ ; 1,43 мас.%  $\text{CaO}$ . Встановлено, що цей склад знаходиться в елементарному тетраєдрі №12 (табл. 1)

Таблиця 1

**Характеристика елементарних тетраєдрів в перерізі металургійний шлак – периклазовий вогнетрив**

| №  | Елементарні тетраєдри   | Об'єм $V_i$ , % |
|----|---|-----------------|
| 6  | $\text{CMS} - \text{M}_2\text{S} - \text{M} - \text{F}$               | 153,0           |
| 12 | $\text{CMS}_2 - \text{MS} - \text{M}_2\text{S} - \text{F}_2\text{S}$  | 31,3            |
| 19 | $\text{CMS} - \text{CMS}_2 - \text{M}_2\text{S} - \text{F}_2\text{S}$ | 40,2            |
| 20 | $\text{CMS} - \text{M}_2\text{S} - \text{F}_2\text{S} - \text{F}$     | 60,5            |

Склад, що описує периклазовий вогнетрив, знаходиться в елементарному тетраєдрі №6 (табл.1). Шлях від складу вогнетрива до складу металургійного шлаку проходить по елементарним тетраєдрам 6 – 20 - 19 – 12. Зміна фазового складу периклаз-металургійний шлак показана на рис.6.

Рис.6. Зміна фазового складу композиції шлак – вогнетрив в елементарних тетраєдрах: I –  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_4 - \text{MgSiO}_3 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , II -  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{CaMgSiO}_4$ , III -  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{FeO} - \text{CaMgSiO}_4$  IV -  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{FeO} - \text{CaMgSiO}_4 - \text{MgO}$

Аналіз рис.6 показує, що на початку взаємодії периклазового вогнетрива з металургійним шлаком основними кристалічними фазами є  $MgO$  та  $Mg_2SiO_4$ , а фази  $FeO$  та  $CaMgSiO_4$  складають рідку фазу при температурі розтопленого металу. Петрографічний аналіз підтвердив ці висновки і показав, що після експлуатації вогнетриву на межі вогнетрив – шлак кількість шлаку складає приблизно 20 мас.%, а кількість силікатного розтопу 7-10%.

Корундові вкладиші отримували з табульованого глинозему (вміст  $Al_2O_3$  – 99,4%). Як модифікуючу домішку використовували рутил в кількості 0,5мас.%, який вводили в дрібнодисперсну фракцію табульованого глинозему (табл.2).

Термообробку дослідних корундових вкладишів проводили при температурах 1830°C та 1750°C. Показано, що введення модифікуючої домішки дозволяє суттєво підвищити міцність на стиск та зменшити на 70° температуру випалу.

Таблиця 2

### Склад та властивості корундових вкладишів

| № складів | Вміст модифікуючої добавки, мас. % | Вид модифікуючої добавки | Температура випалу, °C | Властивості отриманих зразків |  |
|-----------|------------------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------------|--|
|           |                                    |                          |                        | Пористість, %                 | Міцність при стиску, Н/мм <sup>2</sup> |
| 10        | –                                  | –                        | 1830                   | 13,4                          | 168                                    |
| 15        | 0,5                                | МД–2                     | 1830                   | 5,4                           | 285                                    |
| 18        | 0,5                                | МД–2                     | 1750                   | 13,6                          | 289                                    |

**П'ятий розділ** присвячений розробці складів та технології безвипальної основи шиберної плити. Як вихідні матеріали використовували мулітокорунд (МК) трьох фракцій, магнезію випалену (ОМ). Як зв'язки застосовували алюмохромфосфатну зв'язку (АХФС), лігносульфонат технічний (ЛСТ), поліфосфат натрію (ПФН) (табл.3).

Запропоновано наступний порядок приготування маси. Завантажують в змішувач зернисті фракції мулітокорунду і перемішують 1-2 хвилини. Далі послідовно вводять: 2/3 частини поліфосфату натрію, дрібнодисперсний мулітокорунд, розчин алюмохромфосфатної зв'язки, лігносульфонат технічний, магнійвмісний компонент, 1/3 частини поліфосфату натрію. Доведення маси до потрібної вологості проводять додаванням розчину поліфосфату натрію. Така послідовність введення компонентів при підготовці маси забезпечує оптимальні умови для реакцій взаємодії мінеральних фаз з фосфатними зв'язками з утворенням відповідних поліфосфатів. При цьому контролюється швидкість цих реакцій і рівномірність виділення тепла, що виключає перегрів маси. Термообробку проводять при температурі 185 – 280 °C (рис.6).

Таблиця 3

### Склад дослідних шихт.

| № шихти | Компоненти, мас. % |    |      |     |      |     |
|---------|--------------------|----|------|-----|------|-----|
|         | ПФН                | ОМ | АХФС | ЛСТ | МК   | СМ  |
| 1*      | -                  | -  | 5    | -   | 87   | 8   |
| 2*      | -                  | -  | 12,5 | -   | 81   | 6,5 |
| 5       | 9                  | 5  | 0,7  | 0,6 | 84,7 | -   |
| 6       | 8,5                | 6  | 1,5  | 1,2 | 82,8 | -   |
| 10      | 13                 | 6  | 0,7  | 1,0 | 79,3 | -   |
| 11      | 11                 | 4  | 0,8  | 0,6 | 83,6 | -   |
| 12      | 13                 | 7  | 6    | 1,3 | 72,7 | -   |
| 13      | 10                 | 5  | 1,0  | 0,8 | 83,2 | -   |
| 14      | 9                  | 3  | 4    | 1,1 | 82,9 | -   |

\*- По відомим технологіям  
СМ - сульфат магнію

Аналіз отриманих результатів (табл.5) показує переваги виробів по запропонованій технології як на стадії формування сирцю, так і на стадії готових виробів (шихти №5,11,13 табл.5) по зрівнянню з виробами, які отримано за відомими технологіями (шихти №1,2 табл.4).

**У шостому розділі** наведено дані, щодо практичного використання результатів дисертаційної роботи.

1\* (2, 3, 4,5) – порядок введення компонентів шихти

Рис. 6. Технологічна схема виробництва безвипальної мулітокорундової основи для плит шибєрних затворів.

Розроблено технологію периклазового вкладиша з застосуванням модифікованої добавки в вигляді ільменіта з високими експлуатаційними показниками: межа міцності на стиск - вище 160 МПа, поруватість - нижче 11%, при цьому температура термообробки зменшена на 170 °С.

Розроблено технологію корундового вкладиша з застосуванням модифікуючої добавки у вигляді рутіла. Експлуатаційні показники: межа міцності на стиск – 280 МПа, поруватість – 13,6%, температура термообробки зменшена на 80°С.

Розроблено технологію безвипальної основи на основі мулітокорунду, фосфатних та органічних зв'язок. Ця технологія по зрівнянню з технологією поточного виробництва забезпечує: підвищення міцності сирцю в 2-3 рази; зменшення браку при формуванні в 3-4 рази; підвищення міцності готових виробів в 3-4 рази і зменшення відкритої поруватості після термообробки; зменшення собівартості виробів на 15-20% внаслідок економії енергоресурсів і зменшення браку в порівнянні з випаленими виробами.

**Показники властивостей основ плит для шибєрних затворів**

| № шихти | Показники властивостей |                |                     |           | Особливості формовки |
|---------|------------------------|----------------|---------------------|-----------|----------------------|
|         | Сирець                 |                | Готові вироби       |           |                      |
|         | $\sigma_{сж}$ , МПа    | Вихід браку, % | $\sigma_{сж}$ , МПа | $P_0$ , % |                      |
| 1*      | 1,9                    | 17,4           | 22                  | 23,1      | Р                    |
| 2*      | 2,3                    | 19,2           | 27                  | 20,9      | Р                    |
| 3       | 2,6                    | 25,0           | 18,6                | 24,8      | Р                    |
| 4       | 2,5                    | 17,1           | 29,4                | 21,8      | ПМ                   |
| 5       | 11,5                   | 2,1            | 125,4               | 16,1      | -                    |
| 6       | 8,4                    | 3,1            | 85,1                | 17,2      | -                    |
| 7       | 4,1                    | 10,2           | 43,3                | 20,2      | Р                    |
| 8       | 6,5                    | 1,9            | 75,4                | 14,5      | -                    |
| 9       | 7,8                    | 2,0            | 86,7                | 15,1      | -                    |
| 10      | 4,1                    | 14,3           | 36,2                | 28,3      | ПМ                   |
| 11      | 10,3                   | 2,0            | 115,2               | 15,1      | -                    |
| 12      | 9                      | 24,0           | 20,4                | 29,1      | Р                    |
| 13      | 9,4                    | 2,5            | 138,4               | 15,8      | -                    |
| 14      | 7,1                    | 3,9            | 76,4                | 16,8      | -                    |

\*- по відомим технологіям

Р – руйнування виробів при знятті з пресформи.

ПМ – прилипання маси до пластин пресформи.

Розроблені технології застосовано при виробництві складеної шибєрної плити марки МКСПКТ №7 0 70 відповідно з ТТ „Плиты огнеупорные безобжиговые составные для шибєрних затворов сталеразливочных ковшей марки МКСПКТ – 90”. В умовах ВАТ „Кіндратівський вогнетривкий завод” виготовлено 5,34 тони плит і передано для проведення промислових випробувань на ОАО „ММК ім. Ілліча”.

У додатках наведено технологічну інструкцію, акти випуску промислової партії шибєрних плит та їх застосування в умовах ККЦ ММК ім. Ілліча (м. Маріуполь, Донецька обл.), програми розрахунків в багатокомпонентних системах.

**ВИСНОВКИ**

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичну задачу – розроблено склади та технологію плит шибєрних затворів з безвипальною основою.

За результатами роботи зроблені висновки:

1. Отримано нові дані про субсолідусну будову системи  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, що в системі існує тільки одна конода  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  -

$\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ , яка проходить у тримірному просторі. Проведено тетрадрацію цієї системи, побудовано граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів і надано геометро-топологічну характеристику фаз системи. Встановлено, що для технології вогнетривких матеріалів перспективними є композиції в елементарних тетраедрах  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ( $T_e=1902$  K),  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ( $T_e=1941$  K).

2. Уточнено субсолідусну будову системи  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ . За допомогою термодинамічного методу аналізу встановлено співіснуючі фази в системі, показано наявність комбінацій фаз, що утворюють „заповнений” та „пустий контур”. Встановлено, що система розбивається на 33 елементарних тетраедра і взаємозв'язок між ними здійснюється за рахунок 48 ребер графа. Визначено області, перспективні в технології вогнетривів – елементарні тетраедри  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Ca}_3\text{SiO}_5 - \text{FeO}$ ,  $\text{CaMgSiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgO} - \text{FeO}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{MgO} - \text{FeO}$ ,  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 - \text{CaMgSiO}_4 - \text{MgO} - \text{FeO}$ . Запропоновано методику і побудовано модель зміни фазового складу в перетині периклазовий вогнетрив – металургійний шлак.

3. Показано, що введення модифікуючих домішок (рутіл, ільменіт та інші) в тонкомолоту складову вогнетривкої (периклаз, корунд) шихти при виробництві корундових (периклазових) вкладишів призводить до утворення твердих розчинів ізовалентного та неізовалентного типу і істотно зменшує температуру спікання виробів (на 80-170°C). Встановлено оптимальну кількість модифікуючих домішок: для периклазових вогнетривів – 0,3 мас.% ільменіту; для корундових вогнетривів – 0,5 мас.% рутілу.

4. На основі дослідження комплексного впливу органічних і фосфатвмісних зв'язок на властивості безвипальної основи встановлено порядок їх введення в шихту: поліфосфат натрія, АХФС, ЛСТ, що дає змогу регулювати процеси фазоутворення при виготовленні виробів.

5. Розроблено склади та технологію корундового та периклазового вкладишів з застосуванням модифікуючих домішок. Розроблено склад та технологію безвипальної основи плити для шибєрних затворів, що дає змогу отримувати складені плити для шибєрних затворів з підвищеними експлуатаційними властивостями.

6. Виготовлено промислову партію складених плит відповідно з ТТ „Плиты огнеупорные безобжиговые составные для шибєрних затворов сталеразливочных ковшей марки МКСПКТ – 90” в обсязі 5,34 т.

7. Проведено промислові випробування складених шибєрних плит в умова ОАО „ММК ім. Ілліча” і надано рекомендації щодо впровадження цієї технології в промисловості на ВАТ „Кіндратівський вогнетривкий завод”.

8. Результати роботи використовуються у навчальних курсах: „Фізична хімія ТНСМ”, „Фазові рівноваги та діаграми стану багатокомпонентних систем”, „Хімічна технологія вогнетривів” на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут”.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Остапенко И.А. О строении системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  / Я.Н. Питак, О.Я. Питак, И.А. Остапенко // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного».- Харків: Каравела.- 2007.- С. 39-45.

Здобувачем встановлено співіснування фаз та субсолідусну будову системи, визначено області складів, які придатні для технології вогнетривів.

2. Остапенко И.А. Исследование механизма износа периклазовых вкладышей шиберных плит при разливке стали / Остапенко И.А. Лактионов В.И., Дроздов Г.М., Питак Я.Н. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2007. – № 32. – С. 100–107.

Здобувачем визначено фактори зносу периклазових вкладишів та запропоновано шляхи підвищення їх експлуатаційних властивостей.

3. Остапенко И.А. Энергосберегающая технология производства шиберных плит для разливки стали / Остапенко И.А., Лактионов В.И., Дроздов Г.М., Питак Я.Н. // Огнеупоры и техническая керамика. – Москва: Меттекс. – 2008. – № 1. – С. 37–40.

Здобувачем запропоновано склади та технологію виробництва складених шиберних плит з безвипальною основою.

4. Остапенко И.А. Спекание высокоогнеупорных оксидов с применением модифицирующих добавок / Остапенко И.А., Лактионов В.И., Дроздов Г.М. // Огнеупоры и техническая керамика. – Москва: Меттекс. – 2008. – № 6. – С. 11–16.

Здобувачем визначено механізм впливу модифікуючи добавок на процес спікання, запропоновано модифікуючи добавки для виробництва периклазових та корундових вкладишів шиберних плит.

5. Остапенко И.А. О геометро-топологической характеристике фаз системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  / Остапенко И.А., Питак Я.Н., Питак О.Я., Рыщенко А.С. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». - Харків: НТУ «ХПІ». - 2008. - №39. - С. 120-125.

Здобувачем надано геометро-топологічну характеристику фаз системи  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ .

6. Остапенко И.А. О строении системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  и ее значении в технологии огнеупоров. / Питак Я.Н., Питак О.Я., Остапенко И.А. // Огнеупоры и техническая керамика. – Москва: Меттекс. – 2008.- №11/12.- С. 16-21.

Здобувачем проведено тетраедрацію системи, надано геометро-топологічні характеристики фаз та визначено області, які придатні для технології вогнетривів.

7. Пат. 19325 Україна, МПК С 04 В 28/34 . Вогнетривка маса для виготовлення безвипалювальних виробів / Остапенко І.А., Лактіонов В.І., Дроздов Г.М., Ларюкіна Н.О., Павлова Н.М., Каліберда Л.Б. (Україна); ВАТ «Маріупольський металургійний комбінат ім. Ілліча».- № u 2006 06216; заявл. 05.06.2006; Опубл. 15.12.2006, Бюл. №12.- 5с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо найновітніших досягнень в напрямку виробництва безвипальних вогнетривів для розливки сталі, запропоновано склад вогнетривкої маси.

8. Пат. 58397 Україна, МПК В 22 Д 41/28 . Плита для безстопорного розливу металу / Стуценко М.В., Остапенко І.А., Дроздов Г.М. (Україна); ВАТ «Маріупольський металургійний комбінат ім. Ілліча».- №2003010744; заявл. 28.01.2003; Опубл. 15.08.2007, Бюл. №8.- 5с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо досягнень в напрямку безстопорної розливки сталі, запропоновано склад звязуючого та наповнювача для втулки.

9. Пат. 79694 Україна, МПК С 04 В 35/035 . Спосіб виробництва шиберної плити / Остапенко І.А., Дроздов Г.М., Лактіонов В.І., Павлова Н.М. (Україна); ВАТ «Маріупольський металургійний комбінат ім. Ілліча».- № а 2005 09833; заявл. 19.10.2005; Опубл. 10.07.2007, Бюл. №10.- 4с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо досягнень в виробництві шиберних плит, запропоновано спосіб виробництва плити.

10. Пат. 79918 Україна, МПК С 04 В 33/30. Спосіб виготовлення шиберної плити з вогнетривів / Остапенко І.А., Лактіонов В.І., Дроздов Г.М., Ларюкіна Н.О., Павлова Н.М., Каліберда Л.Б. (Україна); ВАТ «Маріупольський металургійний комбінат ім. Ілліча».- № а 2006 09723; заявл. 11.09.2006; Опубл. 25.07.2007, Бюл. №11.- 3с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо досягнень в виготовленні плит з вогнетривів, запропоновано спосіб виготовлення шиберної плити.

11. Пат. 85262 Україна, МПК С 04 В 35/101. Спосіб виготовлення шпінелекорундового матеріалу і вогнетривка маса на його основі / Остапенко І.А., Лактіонов В.І., Дроздов Г.М., Павлова Н.М., Каліберда Л.Б. (Україна); ВАТ «Маріупольський металургійний комбінат ім. Ілліча».- № а200701138; заявл. 05.02.2007; Опубл. 12.01.2009, Бюл. №1.- 6с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо досягнень в виготовленні шпінелекорундового матеріалу та запропоновано спосіб виготовлення шпінелекорундового матеріалу та вогнетривів на його основі.

12. Остапенко И.А. Термодинамический анализ реакций в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  / Могила Л.Г., Остапенко И.А., Питак О.Я., Питак Я.Н. // Друга всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення»: тез. доповідей, (Донецьк, 18-20 берез. 2008 р.) / відп. Ред. О.М. Шендрік та ін. / М-во освіти і науки України, Дон. нац. ун-т [та ін.]. – Донецьк: ДонНУ, 2008. – С. 67.

Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки вірогідності протікання реакцій в системі  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  та визначено співіснуючі фази.

13. Остапенко И.А. Ресурсосберегающая технология безобжигового муллитокорундового основания шиберной плиты / Остапенко И.А., Питак О.Я., Питак Я.Н. // Збірка тез доповідей Другої Всеукраїнської конференції



студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» .- Донецьк: ДонНУ, 2008.- С. 104.

Здобувачем запропоновано склад шихти та порядок введення окремих компонентів при виробництві безвипальної основи шибєрних плит.

14. Остапенко И.А. О температурной границе субсолидусного строения систем на примере системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  и ее сечений./ Остапенко И.А., Питак Я.Н., Питак О.Я. // Збірка тез доповідей 1 Міжнародної (III Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів, та молодих вчених з хімії та хімічної технології (23-25 квітня 2008 р., м.Київ) укладач Гайдай О.В., К. 2008.- С. 242.

Здобувачем побудовано поверхні ліквідусу в подвійних та потрійних перерізах системи  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

15. Остапенко И.А. Дослідження структури і фазового складу вкладишів шибєрних затворів після розливання сталі./ Рищенко О.С., Остапенко И.А., Пітак Я.М., Пітак О.Я., Могила Л.Г.// Збірка тез доповідей 1 Міжнародної (III Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів, та молодих вчених з хімії та хімічної технології (23-25 квітня 2008 р., м.Київ) укладач Гайдай О.В., К. 2008.- С. 238.

Здобувачем досліджено структуро- та фазоутворення на контакті вогнетрив (периклазовий, корундовий) – металургійний шлак.

16. Остапенко И.А. Дослідження з розробки складів мас мулітокорундової основи складених плит для шибєрних затворів./ Остапенко И.А., Пітак Я.М., Старолат О.Є., Пітак О.Я., Старолат С.В.// Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 23-24 апреля 2008 года: Тез докл. – Харьков: Каравелла, 2008.- С. 14-15.

Здобувачем запропоновано склади мас для виготовлення безвипальної основи шибєрних плит.

17. Остапенко И.А. О сосуществовании фаз в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  / Остапенко И.А., Питак Я.Н., Питак О.Я., Очкас Ю.В.//Збірка наукових статей 2 науково-практичної конференції «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів». Львів, 25-26 вересня .- Львів: ЛьВЦНТЕІ, 2008.- С.148-150.

Здобувачем визначено співіснуючі фази і внутрішні коноди системи  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ .

18. Остапенко И.А. Ресурсосберегающая технология вкладышей составных шибєрних плит для розливки сталі / Остапенко И.А., Старолат Е.Е., Питак Я.Н., Питак О.Я., Старолат С.В., Рыщенко А.С.// Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 2008г. .-Минск: БГТУ, 2008, ч.1.- С. 254-257.

Здобувачем обґрунтовано оптимальні склади синтезу периклазових та корундових вкладишів з застосуванням модифікуючих добавок.

19. Остапенко И.А. Моделирование фазового состава в сечении шлак – огнеупор. / Питак Я.Н., Питак О.Я., Остапенко И.А. // Сборник докладов II

семинара – совещания ученых, преподавателей, ведущих специалистов и молодых исследователей «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии».- Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2009.- С.299-303.

Здобувачем запропоновано схему досліджень та побудовано модель фазових перетворень в перерізі периклазовий вогнетрив – металургійний шлак.

## АНОТАЦІЇ

### **Остапенко І.А. – Плити шибєрних затворів з безвипальною основою.- 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.

Дисертацію присвячено розробці наукових основ технології складених плит шибєрних затворів з безвипальною основою.

Досліджено будову систем  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  в області субсолідусу. Проведено термодинамічний аналіз ймовірного протікання реакцій та визначено співіснуючі фази. Встановлено, що система  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  розбивається на 10 елементарних тетраєдрів, а система  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  розбивається на 33 елементарних тетраєдра. Побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраєдрів та визначено області складів, що придатні для технології вогнетривів та для характеристики взаємодії шлаку та вогнетриву.

Досліджено вплив модифікуючих добавок на властивості периклазового, корундового та шпінелекорундового вкладишів. Показано, що введення в шихту вкладишів модифікуючих добавок дозволяє підвищити експлуатаційні властивості вкладишів та зменшити температуру випалу.

Досліджено вплив фосфатних та органічних зв'язок на властивості безвипальної мулітокорундової основи шибєрної плити. Визначено оптимальний порядок введення компонентів при приготуванні шихти.

Розроблено технології периклазового та корундового вкладишів та мулітокорундової безвипальної основи шибєрної плити. Розроблені технології впроваджені в виробництво при виготовленні складених плит для шибєрних затворів.

**Ключові слова:** вогнетривкі матеріали, технологія складених плит шибєрних затворів, корундові та периклазові вкладиші, фазові рівноваги в багатокомпонентних оксидних системах, діаграма стану.

### **Остапенко И.А.- Плиты шибєрных затворов с безобжиговым основанием.- 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, 2009.

Диссертация посвящена разработке теоретических основ технологии составных плит шиберных затворов с безобжиговым основанием.

Исследовано строение систем  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  в области субсолидуса. Проведен термодинамический анализ возможных реакций и определены сосуществующие фазы. Показано, что в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  имеется одна коннода  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ , которая проходит в трехмерном пространстве и система разбивается на 10 элементарных тетраэдров. В системе установлено 12 коннод, приходящих в трехмерном пространстве. При этом система разбивается на 33 элементарных тетраэдра, которые взаимосвязаны при помощи 48 ребер – трехкомпонентных сечений, приходящих в трехмерном пространстве. В обеих системах определены области составов, пригодные для технологии огнеупоров и описания процессов на границе огнеупор – шлак. Построена модель фазовых переходов в сечении периклазовый огнеупор – металлургический шлак.

Проведены исследования по разработке составов вкладышей различного состава и показано, что введение модифицирующих добавок позволяет повысить эксплуатационные показатели вкладышей и снизить температуру обжига изделий. Показано, что это достигается за счет образования изовалентных и неизовалентных твердых растворов между основными оксидами шихты и оксидами модифицирующих добавок.

Исследовано влияние фосфатных и органических связок на свойства безобжигового муллитокорундового основания составной шиберной плиты. Показано влияние каждой из связок на процессы фазообразования при их взаимодействии с основной кристаллической составляющей. Определен оптимальный порядок введения связок в шихту, позволяющий регулировать температурный режим при подготовке шихты.

Разработаны технологии корундовых и периклазовых вкладышей с применением модифицирующих добавок. Разработана технология безобжигового муллитокорундового основания. Разработанные технологии внедрены в производство при изготовлении составных плит для шиберных затворов.

**Ключевые слова:** огнеупорные материалы, технология составных плит шиберных затворов, корундовые и периклазовые вкладыши, фазовые равновесия в многокомпонентных оксидных системах, диаграмма состояния.

**Ostapenko I.A. – Plates of slide gates with nonfired basis. – Manuscript.**

The dissertation on completion of a scientific degree of the candidate of engineering science on a speciality 05.17.11 – Technology of refractory nonmetallic materials. – National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute ", Kharkiv, 2009.

Dissertation is devoted to development of scientific bases of technology of compound plates of slide gates with nonfired basis.

Structure of systems  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  in subsolidus area has been investigated. Thermodynamic analysis of probable passing of reactions has been carried out and coexisted phases have been determined. It has been established, that the system  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  is broken on 10 elementary tetrahedrons, and the system  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  is broken on 33 elementary tetrahedrons. Topological graphs of interconnection of elementary tetrahedrons and compositions' areas, suitable for technology of refractories and for characterization of interaction of slags and refractory have been determined.

Influence of the modifying additives on properties of periclase, corundum and spinel-corundum bushes has been investigated. It has been shown, that the introduction in charge of the bushes of the modifying additives allows to increase operational properties of the bushes and to reduce firing temperature.

Influence of phosphate and organic bindings on properties of nonfired mullite-corundum basis of gate plate has been investigated. The optimum order of introduction of components at preparation of the charge has been determined.

Technology of both periclase and corundum bushes and mullite-corundum **nonfired** basis of gate plate has been developed. The developed technologies have been introduced into production at manufacturing of compound plates for slide gates.

**Key words:** refractory materials, technology of compound plates of slide gates, corundum and periclase bushes, phase equilibriums in multicomponent oxide systems, state diagram.

Відповідальний за випуск  
кандидат технічних наук,  
доцент Федоренко О.Ю.

Підписано до друку 11.09.2009 р. Формат 60x90/16.  
Папір офсетний. Друк – ризографія. Умовн. друк. арк. 0,9.  
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 357

---

Надруковано у СПДФО Старолат В.М.  
Свідоцтво серія В02 № 248113 від 14.10.1999 р.  
61057, м. Харків, вул. Сумська, 4

---