

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Чурілова Юлія Вікторівна

УДК 666.762-494

**ВОЛОКНИСТІ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2002

Дисертацією є рукопис

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

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент,
Пітак Ярослав Миколайович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Бабушкін Володимир Іванович,
Харківський державний університет будівництва
та архітектури, завідувач кафедри
будівельних матеріалів та виробів;

кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник,
Мартиненко Валерій Владленович,
ВАТ “Український науково-дослідний інститут
вогнетривів ім. А.С.Бережного”, м. Харків,
заступник директора з наукової роботи.

Провідна установа: Український державний хіміко-технологічний
університет, кафедра хімічної технології
кераміки та скла, Міністерство освіти і науки
України, м. Дніпропетровськ.

Захист відбудеться “ 30 ” січня 2003 р. о 15 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 “ 27 ” грудня 2002 р.

В. о. вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради

Мельник А.П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Пріоритетним напрямком технічного розвитку енергоємних галузей промисловості України є розробка ресурсозберігаючих технологій, що забезпечують зменшення енергетичних, матеріальних та трудових витрат. Досвід застосування теплоізоляційних волокнистих матеріалів показав, що на 5-30 % знижуються витрати палива під час експлуатації агрегатів, в 10 разів зменшується видаток вогнетривів та в 5-6 разів – трудові затрати на створення конструкцій теплогороджень. Безсумнівно й надалі при створенні та модернізації промислових теплових агрегатів перевага буде віддаватися теплоізоляційним матеріалам волокнистої структури, про що свідчить постійний попит та зростаючі обсяги їх виробництва.

На сьогоднішній день для служби в високотемпературних агрегатах в Україні випускаються тільки мулітокремнеземисті волокна та вироби з них, температура експлуатації яких не перевищує 1250 °С. З урахуванням сучасних тенденцій щодо розвитку нових і зростанню продуктивності існуючих технологій необхідним є удосконалення властивостей продукції, що вже виготовляється, та створення нових волокнистих теплоізоляційних матеріалів для застосування при температурах до 1400 °С.

Отримання якісної та високоефективної продукції великою мірою залежить від вибору зв'язуючих речовин, які повинні забезпечувати виробам необхідні для експлуатації при високих температурах властивості. Найбільш перспективними слід зазначити фосфатні зв'язуючі, які добре зарекомендували себе в технологіях щільних вогнетривів, але не знайшли застосування у виробництві теплоізоляційних волокнистих виробів.

Вибір зв'язуючих компонентів повинен ґрунтуватися на аналізі діаграм стану сполук, що використовуються у технології. Будова чотирикомпонентної системи $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$, до якої належать області складів мулітокремнеземистих волокон та алюмо-, магнійфосфатних зв'язуючих, повною мірою не вивчена. Тому необхідним є дослідження її субсолідусної будови з метою виявлення областей складів, придатних для служби в умовах підвищених температур.

У зв'язку з цим встановлення співіснування фаз у системі $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$, розробка будови та створення на її основі волокнистих теплоізоляційних матеріалів для служби при температурах до 1400 °С є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася в рамках науково-дослідної тематики кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХП” відповідно до наказу ХДПУ № 6-2 від 04.01.2000 за темою М 5132

“Розробка теоретичних основ одержання скломатричних композиційних покриттів і матеріалів на основі скла системи $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-TiO_2$ із використанням методу скерованої кристалізації і принципу організованої мікрогетерогенності” (№ Д.Р. 0100U001085), а також відповідно до Закону України про пріоритетні напрямки розвитку науки і техніки від 11.07.2001 № 2623-III за напрямком 6 “Новітні технології і ресурсозберігаючі технології в енергетиці, промисло-вості та агропромислового комплексу”.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка волокнистих теплоізоляційних матеріалів на основі композицій тугоплавкої неметалічної системи $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$ для служби при температурах до $1400\text{ }^{\circ}C$.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- дослідити фазові рівноваги в системі $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$, вивчити субсолідусну будову та виконати повну розбивку чотирикомпонентної системи $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$ на елементарні тетраедри, визначити їх об’єми і ступені асиметрії; побудувати топологічний граф взаємозв’язку, а також надати повну геометро-топологічну характеристику фаз;
- виявити області складів, що придатні для виготовлення теплоізоляційних виробів на основі мулітокремнеземистого волокна та фосфатних зв’язуючих;
- вивчити вплив виду та стану зв’язуючих речовин на властивості теплоізоляційних виробів, встановити оптимальні склади;
- дослідити фізико-хімічні закономірності фазо- та структуроутворення в волокнистих виробках при нагріванні до температур служби;
- здійснити дослідно-промислове виготовлення і випробування в службі розроблених виробів.

Об’єкт дослідження – процеси формування теплоізоляційних матеріалів на основі тугоплавкої неметалічної системи $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$.

Предмет дослідження – закономірності впливу фосфатних зв’язуючих і технологічних параметрів виробництва на показники властивостей теплоізоляційних виробів на основі мулітокремнеземистого волокна.

Методи дослідження. Дослідження будови системи $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$ виконувалось з застосуванням сучасних методів дослідження багатокомпонентних систем: термодинамічного та геометро-топологічного. Структура волокнистих виробів і фазоутворення вивчалися за допомогою фізико-хімічних методів аналізу: петрографічного, рентгенофазового, диференційно-термічного,

електронно-мікроскопічного та метода інфрачервоної спектроскопії. Фізико-механічні властивості теплоізоляційних виробів визначали згідно з вимогами ГОСТів та міжнародних стандартів ISO.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджено фазові рівноваги в тугоплавкій неметалічній системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$, встановлено її будову в області субсолідуса та визначено геометро-топологічні характеристики фаз. Вперше розроблено фізико-хімічні основи виготовлення теплоізоляційних виробів на основі мулітокремнеземистого волокна з застосуванням порошкоподібних алюмо-, магнійфосфатних зв'язуючих. Встановлено механізм формування волокнистих композитів за допомогою зв'язуючих речовин, що вводились як в рідкому, так і в порошкоподібному стані. Виявлено сповільнюючий вплив алюмофосфатного зв'язуючого на процес кристалізації мулітокремнеземистих волокон, що призводить до підвищення термічної стабільності матеріалів на їх основі.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено технологію одержання теплоізоляційних виробів на основі мулітокремнеземистих волокон та алюмо-, магнійфосфатних зв'язуючих. Розроблено технологічну інструкцію на процес виготовлення мулітокремнеземистих плит із застосуванням комбінованого зв'язуючого (затверджена ХДПУ №207.1183.252.0001.087).

В умовах ВАТ "Сіверський комбінат" (м. Сіверськ, Донецька обл.) здійснено випуск дослідно-промислових партій теплоізоляційних мулітокремнеземистих плит для експлуатації при температурах до $1400\text{ }^\circ\text{C}$, які встановлено для промислових випробувань у випалювальній печі ДП "Артемівський завод стінових матеріалів" (м. Артемівськ, Донецька обл.).

Особистий внесок здобувача. Автором визначено напрямки досліджень, сплановано та здійснено виконання теоретичних та експериментальних робіт по вивченню субсолідусної будови системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$, виготовленню та дослідженню властивостей волокнистих теплоізоляційних виробів, зроблено аналіз і узагальнення отриманих результатів.

Внесок співавторів спільних публікацій полягав у науковому керівництві, обговоренні результатів лабораторних експериментів та організації дослідно-промислового виготовлення виробів.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на Міжнародних науково-технічних конференціях "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (м. Харків, 1998-2001 р.); науково-практичній конференції "Проблеми і перспективи одержання конкурентноздатної продукції в гірничо-металургійному комплексі України" (м. Дніпропетровськ, 2000 р.); Міжнародній студентській науково-технічній конференції (м. Белгород, 2001 р.); XV Українській конференції з неорганічної хімії з міжнародною участю

(м. Київ, 2001р.); Перших наукових читаннях ім. академіка НАН України А.С.Бережного “Фізико-хімічні проблеми керамічного матеріалознавства” (м. Харків, 2001 р.); Другій всеукраїнській конференції студентів і аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (м. Київ, 2001 р.); Міжнародних науково-технічних конференціях "Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості" (м. Харків, 2001, 2002 р.); Першій обласній конференції молодих учених "Тобі Харківщину - пошук молодих" (м. Харків, 2002 р.) та ін.

Публікації. По темі дисертації опубліковано 14 робіт: 8 статей і 6 тез.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків, 5 додатків. Повний обсяг дисертації складає 161 сторінку; 14 ілюстрацій по тексту, 37 ілюстрацій на 30 сторінках, 12 таблиць по тексту; 2 таблиці на 2 сторінках, 5 додатків на 21 сторінці, 179 найменувань використаних літературних джерел на 17 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми роботи, освітлено наукове і практичне значення задач досліджень, поставлено мету та указано шляхи її досягнення, подано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячений аналізу науково-технічної літератури. Розглянуто наявні до дійсного часу відомості про складові підсистеми чотирикомпонентної системи $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$ - оксиди, бінарні і трикомпонентні підсистеми, наведено сучасні варіанти діаграм стану з урахуванням результатів наукових досліджень, проведених в останні роки. Аналіз даних показав, що повна будова системи $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$ у літературі відсутня, що ускладнює розробку матеріалів на її основі. Визначено необхідність вивчення будови системи $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$, що викликає інтерес з точки зору визначення складів, придатних для виготовлення високотемпературних матеріалів з використанням фосфатних зв'язуючих речовин.

Проаналізовано стан питання щодо волокон, які одержують на основі сполук системи $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$ та можуть бути використані для створення високотемпературної теплоізоляції. Найбільш широко застосовуються у світовій і вітчизняній промисловості волокна на основі бінарної системи $Al_2O_3-SiO_2$ з вмістом 45-52 % вогнетривкого оксиду Al_2O_3 і 48-55 % склоутворюючого оксиду SiO_2 . Приведено огляд існуючих засобів одержання виробів з волокон, надано характеристику їх основних властивостей. Особливу увагу приділено зв'язуючим матеріалам, що застосовуються для виготовлення волокнистих виробів, надано оцінку їх перевагам та недолікам. Встановлено, що застосування фосфатних зв'язок для створення високотемператур-

ної теплоізоляції на основі алюмосилікатних волокон є перспективним, проте, недостатньо вивченим напрямком.

На основі огляду науково-технічної літератури зроблено висновки про доцільність і важливість проведення досліджень в цих напрямках.

В другому розділі наведено характеристику сировинних матеріалів, описано методики досліджень, які було застосовано в роботі.

Для твердофазного синтезу матеріалів при вивченні співіснування фаз у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ використовувалися реактиви, мінеральні і технічні речовини, що відповідають діючим вітчизняним стандартам. Розробка субсолідусної будови проводилася з застосуванням комплексу сучасних методів аналізу багатокомпонентних систем (фізико-хімічного, термодинамічного, математичного). Обробка результатів досліджень, оцінка параметрів евтектик перетинів та розрахунки геометричних характеристик системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ здійснювалися за допомогою спеціально розроблених програм.

Основним вихідним матеріалом для одержання теплоізоляційних виробів служили мулітокремнеземисті волокна марки МКРР-130 (ГОСТ 23619-91); як зв'язуючі речовини використовували: магній фосфорнокислий, 15-водяний $\text{MgHPO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, марки "Ч", ТУ 6-09-1930-89, алюміній фосфорнокислий $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, марки "Ч", ТУ 6-09-808-92, рідке алюмофосфатне зв'язуюче марки АФС-Н, ТУ У 6-00209740.015-98. Для виготовлення волокнистих теплоізоляційних виробів у лабораторних і промислових умовах застосовували метод формування із гідромаси з наступною термообробкою. Властивості волокнистих виробів визначали згідно з ГОСТ 23619-91, міжнародними стандартами ISO 10635, ISO 5014.

Дослідження фазових і структурних перетворень проводили з залученням сучасних фізико-хімічних методів аналізу: петрографічного (поляризаційний мікроскоп МИН-8), рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3М, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр), електронно-мікроскопічного (електронний мікроскоп ЭВМ-100АК), диференційно-термічного (дериватограф системи F. Paulik - J. Paulik - L. Erdely) та методу інфрачервоної спектроскопії (прилад Specord M-80).

У третьому розділі досліджено субсолідусну будову системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ (надалі прийнято скорочення: Al_2O_3 - А, SiO_2 - S, MgO - М, P_2O_5 - Р). Вивчено область системи $\text{AP-M}_3\text{P-A}_3\text{S}_2\text{-S-M}_2\text{A}_2\text{S}_5$, що примикає до коноди муліт - кремнезем, де можливе протікання сполученої реакції:



для якої була розрахована залежність змінювання вільної енергії Гіббса від температури:

$$\Delta G_T = -1781483,4 - 42,45 \cdot T \text{ (Дж/моль)}.$$

Термодинамічний аналіз реакції та експериментальні дослідження дозволили зробити висновки про те, що сполуки $M_2A_2S_5$ і AP взаємодіють, а A_3S_2 , S , M_3P - не реагують і утворюють “заповнений контур”. Коноди $M_2A_2S_5$ - AP не існує, а область AP - M_3P - A_3S_2 - S - $M_2A_2S_5$ розбивається на два елементарних тетраедри: AP - S - M_3P - A_3S_2 і A_3S_2 - S - M_3P - $M_2A_2S_5$.

З урахуванням отриманих результатів досліджено субсолідусну будову системи та здійснено її тетраедрацію (рис.1). При розбивці системи були враховані 19 фаз; встановлено, що система розбивається на 19 елементарних тетраедрів, для яких було розраховано об'єми і ступені асиметрії.

Побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи (рис.2). Встановлено, що кількість ребер дорівнює 21. Граф - плоский, без “уявних” перетинів ребер, “вставні” тетраедри відсутні. У системі існує 21 комбінація по 3 фази, які не виходять безпосередньо зі складових її трикомпонентних підсистем.

Надано геометро-топологічну характеристику фаз системи. Встановлено, що з найбільшою кількістю фаз співіснують сполуки S , A_3S_2 , M_3P , AP , які володіють в концентраційному тетраедрі найбільшою імовірністю існування. З урахуванням температур плавлення зроблено висновок про те, що склади на основі цих фаз більш переважні з точки зору технологічності для розробки високотемпературних теплоізоляційних виробів. Обгрунтовано вибір областей складів трикомпонентних перетинів M_3P - S - A_3S_2 , A_3S_2 - S - AP і тетраедра AP - S - A_3S_2 - M_3P як найбільш перспективних для виготовлення теплоізоляції на основі мулітокремнеземистих волокон і фосфатних зв'язуючих - сполук AP і M_3P .

У четвертому розділі наведено результати дослідження кристалізації мулітокремнеземистих волокон у присутності алюмофосфатного зв'язуючого. Вивчено поведінку в процесі нагрівання як окремо взятих волокон і алюмофосфатної зв'язки, так при їх тісному контакті - у виробі. Визначено процеси, що відбуваються при твердінні зв'язуючого матеріалу і формуванні адгезійних контактів між волокнами, вивчено фазо- та структуроутворення у виробках під дією температур 1000-1400 °С. Досліджено характер розподілу рідкої алюмофосфатної зв'язки у волокнистому виробі. Встановлено, що вона покриває волокна і частково заповнює міжволоконний простір, концентруючись у

Рисунок 1. Тетраедрація системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$
в області субсолідусу

Рисунок 2. Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів
системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$

місцях їх перетину. Визначено, що під впливом температури здійснюється утворення загального каркасу волокнистого композита за рахунок кристалізації високотемпературної модифікації $AlPO_4$ - кристобафіту в зв'язуючому, який “добудовує” структуру волокон (рис. 3).

а)

Рисунок 3. Мікроструктура волокнистих виробів

(режим зйомки напросвіт):

- а) мулітокремнеземисті волокна без зв'язуючого (х 12000);
 б) мулітокремнеземисті волокна, покриті алюмофосфатним зв'язуючим (х 30000); в) каркас виробу, створений шляхом з'єднання волокон зв'язуючим (х 30000). 1 - волокна, 2 - зв'язуюча речовина.

Встановлено, що кристалізація муліта, яка починається в волокнах при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ та обмежує температуру їх експлуатації, під впливом алюмофосфатного зв'язуючого сповільнюється, про що свідчать зниження показника світлозаломлення волокон і зменшення розмірів кристалів муліта в інтервалі температур $1000\text{-}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. За рахунок цього відбувається підвищення термічної стабільності волокнистих матеріалів майже на 30 % (рис. 4), що свідчить про можливість збільшення температури служби волокнистих виробів до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень по розробці теплоізоляційних виробів на основі мулітокремнеземистих волокон і алюмо-, магнійфосфатних зв'язуючих, які вводилися як у рідкому, так і в порошкоподібному стані.

T_t, %Рисунок 4. Відносна термостабільність (T_t) волокнистих матеріалів:

■ - волокно із зв'язуючим матеріалом ■ - волокно без зв'язуючого.

Встановлено, що для зниження міграції рідкого алюмофосфатного зв'язуючого і фіксації між волокнами агрегатів порошкоподібних фосфатних зв'язок необхідним є введення тимчасових технологічних зв'язок, які характеризуються швидкою зхоплюючою здібністю при низьких температурах, що забезпечує міцність відформованим виробам на довипалювальних стадіях.

Досліджено вплив алюмо- та магнійфосфатних зв'язуючих (АФЗ та МФЗ) на властивості виробів з мулітокремнеземистого волокна. Визначено, що утворення високотемпературостійких сполук - AP і M₃P, яке відбувається під дією температур, забезпечує формування волокнистого композита з необхідними властивостями. Встановлено, що при вмісті 20-25 % рідкого алюмо-фосфатного зв'язуючого вироби після нагрівання до температури 1400 °С мають низьку лінійну усадку (до 3 %), низьку теплопровідність ($\lambda_{600} \leq 0,19$ Вт/(м·К)) і достатню міцність (0,3-0,4 МПа), що відповідає вимогам, які ставляться до матеріалів даного класу, та дозволяє рекомендувати їх для служби в теплових агрегатах як ефективний теплоізоляційний матеріал.

Вивчено термічні перетворення різних форм алюмофосфатів у зв'язці. Визначено, що оптимальна температура термообробки становить 600-650 °С, під час дії якої відбувається утворення полімерних структур метафосфатів, що забезпечує виробам необхідну монтажну міцність - 0,5 МПа. Виключення з технології виготовлення виробів високотемпературного випалу дозволяє знизити витрати паливно-енергетичних ресурсів.

Вперше було досліджено і випробувано застосування порошкоподібних зв'язуючих для одержання виробів із мулітокремнеземистих волокон. Вивчено процеси, що відбуваються на межі поділу фаз *волокно - порошкоподібна зв'язка*. Встановлено, що під впливом температури у виробках

з застосуванням магнійфосфатної зв'язки на контактах зерен з волокнами відбувається утворення вогнетривких сполук - шпінелі $MgO \cdot Al_2O_3$ і форстерита $2MgO \cdot SiO_2$, що створює додаткові зв'язки та сприяє зміцненню композита. Введення комбінації фосфатів алюмінію та магнію сприяє стримуванню процесів кристалізації новоутворень у виробках в інтервалі температур 1000-1200 °С, що дозволяє знизити їх лінійну усадку у порівнянні з виробами, виготовленими із застосуванням тільки магнійфосфатної зв'язки. Визначено оптимальні склади для виготовлення теплоізоляційних виробів: кількість комбінованої алюмомагнійфосфатної зв'язки - 10-15 % при співвідношенні магнійфосфата до алюмофосфату – 1:1-1:2. Розроблені вироби мають низьку теплопровідність (рис. 5) порівняно з плитами марки МКРПГ-400, що виготовляються в промислових умовах.

Таким чином, в результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень розроблено склади теплоізоляційних виробів з використанням порошкоподібних зв'язуючих речовин для експлуатації при температурах до 1200 °С та рідкого алюмофосфатного зв'язуючого - для служби до 1400 °С.

У шостому розділі приведено результати дослідно-промислової апробації технології виготовлення теплоізоляційних плит із мулітокремнеземистих волокон та рідкого алюмофосфатного зв'язуючого в умовах ВАТ "Сіверський комбінат". Властивості виготовлених плит поряд з властивостями промислових плит надано в таблиці.

Теплоізоляційні плити в даний час проходять промислові випробування у випалювальній печі ДП "Артемівський завод стінових матеріалів". Вироби експлуатуються при температурах 1300-1400 °С без ушкоджень і розбіжностей стиків між плитами, що свідчить про стабільність властивостей та якість розроблених виробів. Позитивні результати випробувань дозволяють рекомендувати розробку для подальшого впровадження у виробництво.

У додатках наведено програми, за допомогою яких проводили розрахунки, технологічну інструкцію на типовий технологічний процес виготовлення мулітокремнеземистих плит на комбінованому зв'язуючому, акти випуску дослідно-експериментальних партій плит, акт промислових випробувань.

Рисунок 5. Теплопровідність теплоізоляційних виробів з мулітокремнеземистих волокон та МФЗ (1), МФЗ+АФЗ (2), АФЗ (3); 4 – промислова плита МКРПГ-400.

Таблиця

Властивості теплоізоляційних виробів на основі мулітокремнеземистих волокон

	Розроблені плити, ТИ 207.1183.25.2.000 1.087	ШПГТ-4 50, ТУ У 322-7-00 190503-	МКРПГ-400, ТУ У 322-7-00 190503-065-06
Мас. частка Al_2O_3 на прок. реч., %, не менше	47	40	40
Мас. частка $Al_2O_3+SiO_2$ на прок. реч., %, не менше	92	85	90
Зміна маси при прокал., %, не більше	6	8	8
Уявна щільність, $кг/м^3$, не більше	350	450	400
Теплопров. при $600 \pm 25^{\circ}C$, Вт/(м·К), не більше	0,19	0,28	0,22
Межа міцності на згин, МПа, не менше	0,3	0,4	0,25
Температ. застосування, $^{\circ}C$, не більше	1400	1250	1250

ВИСНОВКИ

1. В роботі вперше досліджено фазові рівноваги в тугоплавкій неметалічній системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$, розроблена її субсолідусна будова, що дозволило встановити перспективні області складів для одержання теплоізоляційних матеріалів на основі мулітокремнеземистих волокон та фосфатних зв'язуючих. Встановлена принципова можливість застосування порошкоподібних алюмо-, магнійфосфатних зв'язуючих для виготовлення волокнистих виробів. Розроблено технологію теплоізоляційних плит, що мають низьку теплопровідність ($\lambda_{600} \leq 0,19$ Вт/(м·К)) та мінімальну лінійну усадку (до 3 %) при нагріванні до температури служби 1400°C . Передбачено термічну обробку виробів при $600\text{-}650^\circ\text{C}$, що дозволить знизити паливно-енергетичні витрати при їх виробництві за рахунок виключення з технологічного процесу високотемпературного випалу.

2. Вперше здійснено розбивку чотирикомпонентної системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ на елементарні тетраедри, для яких розраховано об'єми і ступені асиметрії, побудовано топологічний граф їх взаємозв'язку, надано повну геометро-топологічну характеристику фаз системи.

3. Розраховано температури плавлення і склади евтектик у бінарних і трикомпонентних перетинах області $\text{AP-M}_3\text{P-A}_3\text{S}_2\text{-S-M}_2\text{A}_2\text{S}_5$. Обґрунтовано доцільність вибору сполук AP і M_3P як високотемпературостійких зв'язуючих речовин для виробів на основі мулітокремнеземистих волокон.

4. З залученням сучасних методів досліджень вивчено фізико-хімічні закономірності процесів, що відбуваються в мулітокремнеземистих волокнах і алюмофосфатному зв'язуючому під час нагрівання до температури 1400°C . Встановлено механізм утворення адгезійних контактів за рахунок кристалізації в зв'язці AlPO_4 -кристобафіту, який “добудовує” волокнистий каркас виробів та забезпечує їм міцність при високих температурах.

5. Встановлено, що при нагріванні в присутності рідкого алюмофосфатного зв'язуючого, яке покриває волокна та заповнює міжволоконний простір, сповільнюється процес кристалізації муліта у волокнах, що призводить до підвищення термічної стабільності волокнистих виробів майже на 30%. Встановлено вплив фосфатних зв'язуючих та технологічних параметрів виробництва на властивості волокнистих виробів.

6. Розроблено технологію волокнистих теплоізоляційних виробів, які мають низьку теплопровідність, низьку уявну щільність, достатню міцність та малу лінійну усадку, що дозволяє ре-

комендувати їх як ефективний теплоізоляційний матеріал для служби при температурах до 1400 °С.

7. Вперше випробувано застосування порошкоподібних магній- та алюмофосфатних зв'язуючих для одержання виробів із мулітокремнеземистих волокон. Встановлено механізм формування волокнистого каркасу виробів за допомогою контактів, що утворюються в місцях перетину волокон та зерен зв'язки. Встановлено, що оптимальним є введення порошкоподібних магнійфосфату в комбінації з алюмофосфатом у загальній кількості 10-15% при їх співвідношенні 1:1 – 1:2.

8. Розроблено технологічну інструкцію на процес виготовлення теплоізоляційних плит на основі мулітокремнеземистих волокон і комбінованого зв'язуючого, здійснено випуск дослідно-промислової партії теплоізоляційних плит в умовах ВАТ “Сіверський комбінат” (м. Сіверськ, Донецька обл.), що у даний час проходять промислові випробування увипалювальній печі ДП “Артемівський завод стінових матеріалів” (м. Артемівськ, Донецька обл.) і мають позитивні результати.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. О строении сечения $Al_6Si_2O_{13}-SiO_2-Mg_3P_2O_8$ в области ликвидуса / Питак Н.В., Питак Я.Н., Серова Л.В., Чурилова Ю.В., Чурилов В.В. // Сборник научных трудов Харьковского государственного политехнического университета “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков: ХГПУ, 1998. - Вып. 6, Ч. 3. - С. 143-145.

Здобувачем наведено наявні відомості про будову бінарних підсистем перетину $Al_6Si_2O_{13}-SiO_2-Mg_3P_2O_8$, дано оцінку поверхні ліквідуса перетину $A_3S_2-M_3P$.

2. Чурилова Ю.В., Питак Я.Н., Чурилов В.В. О строении области $AlPO_4-Mg_3P_2O_8-Al_6Si_2O_{13}-SiO_2-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - Харьков: ХГПУ, 1999. – Вып. 90. - С. 49-51.

Здобувачем проведено розрахунки характеристик бінарних і трикомпонентних перетинів. Визначено області складів, що придатні для одержання вогнетривких і тугоплавких матеріалів.

3. Теплоизоляционные материалы на основе МКРР-130 и фосфатных связок / Питак Я.Н., Чурилова Ю.В., Балабай А.Ю., Демиденко Е.В., Ремаренко Е.Г., Черкасская Е.А., Черноиваненко С.В. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - Харьков: ХГПУ, 2000. - Вып. 105. – С. 35-38.

14

Здобувачем розроблені склади, визначені і вивчені властивості теплоізоляційних волокнистих виробів.

4. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. Исследование процессов рекристаллизации мулитокремнеземистых волокон в присутствии алюмофосфатного связующего // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2001. - № 3. – С. 39-42.

Здобувачем досліджені термічні перетворення зв'язуючого матеріалу та процеси мулітоутворення в волокнах у присутності рідкого алюмофосфатного зв'язуючого.

5. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В., Балабай А.Ю. Изучение взаимодействия твердых фосфатных связок с волокнистым наполнителем // Сборник научных трудов ОАО “УкрНИИОгнеупоров им. А.С.Бережного”. – Харьков: Каравелла, 2001. - № 101. – С. 151-156.

Здобувачем вперше випробувано застосування зв'язуючих речовин у порошкоподібному стані для створення волокнистих виробів з мулітокремнеземистих волокон. Досліджено структуру та властивості отриманих матеріалів. Проаналізовано фізико-хімічні процеси, що протікають при формуванні виробів.

6. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. Изучение фазовых превращений в волокнистых композитах на основе МКРВ-АФС в интервале температур 1000-1300 °С // Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”. – Харьков: НТУ “ХПИ”. – 2001. - № 3. – С. 146-149.

Здобувачем вивчено фазоутворення в волокнистих композитах, ідентифіковані кінцеві продукти термічних перетворень у зв'язці та волокнах, встановлено їх вплив на властивості теплоізоляційних виробів.

7. Чурилова Ю.В. Теплоизоляционные материалы на основе волокон системы $Al_2O_3-SiO_2$ // Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”. – Харьков: НТУ “ХПИ”. - 2001. - № 20. – С. 85-89.

Здобувачем узагальнені та проаналізовані результати досліджень по створенню теплоізоляційних виробів з мулітокремнеземистих волокон і фосфатних зв'язуючих, що вводилися як у рідкому, так і в сухому стані.

8. Волокнистые огнеупорные материалы: свойства и применение / Питак Я.Н., Чурилова Ю.В., Чурилов В.В., Федорова В.Е. // Сучасні проблеми металургії: Наукові праці. – Дніпропетровськ: “Системні технології”, 2001. – Т. 3. - С. 490-499.

15

Здобувачем проведено огляд стану ринка волокнистих вогнетривких матеріалів, проаналізовані недоліки та переваги існуючих високотемпературних волокон і матеріалів на їх основі.

9. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. Структура системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ и ее значение в технологии огнеупорных материалов // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”. – Харьков: Каравелла, 2001. – С. 53-54.

Здобувачем вивчено будову системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ в області субсолідуса, здійснено розбивку на елементарні тетраедри.

10. Чурилова Ю.В. Применение алюмо- и магнийфосфатных связей для изготовления теплоизоляционных изделий из муллитокремнеземистого волокна // Збірка тез доповідей Другої Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ. – 2001. – С. 55.

Здобувачем узагальнені результати досліджень по одержанню теплоізоляційних виробів із мулітокремнеземистих волокон та алюмо- і магнійфосфатних зв'язуючих, визначені оптимальні склади та властивості виробів.

11. Исследование влияния состава комбинированной связки на эксплуатационные свойства изделий на основе МКРВ / Черкасская Е.А., Черноиваненко С.В., Дубовик А.М., Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. // Сборник тезисов докладов Международной студенческой научно-технической конференции.–Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2001. – Ч. 1. – С. 69.

Здобувачем експериментально доведена необхідність використання комбінованих зв'язок для одержання теплоізоляційних виробів.

12. Чурилова Ю.В., Питак Я.М. Влияние алюмофосфатной связки на муллитизацию алюмосиликатных волокон // Тези доповідей XV української конференції з неорганічної хімії за міжнародною участю. – Київ: ВПЦ “Київський університет”, 2001. – С. 63.

Здобувачем за допомогою комплексу сучасних методів аналізу вивчено вплив зв'язки на процес утворення муліту в волокнах.

13. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. Оценка областей огнеупорных составов в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”. – Харьков: Каравелла, 2002. – С. 48-49.

Здобувачем визначені тетраедри, області складів яких можуть бути використані для створення вогнетривких матеріалів.

16

14. Черноиваненко С.В., Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. Получение теплоизоляционных изделий на основе муллитокремнеземистых волокон и порошкообразных связующих // Сборник тезисов докладов Международного студенческого форума “Образование, наука, производство”. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. – Ч. 2. – С. 280.

Здобувачем проаналізовані й узагальнені результати досліджень по одержанню теплоізоляційних виробів з мулітокремнеземистих волокон і зв’язуючих матеріалів, що вводяться у вигляді порошку. Дано рекомендації стосовно їх використання.

АНОТАЦІЇ

Чурилова Ю.В. Волокнисті теплоізоляційні матеріали на основі композицій системи $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$. – 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, 2002.

Дисертація присвячена розробці волокнистих теплоізоляційних матеріалів на основі композицій тугоплавкої неметалічної системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ для служби при температурах до $1400^{\circ}C$. Досліджено фазові рівноваги в системі, розроблена її субсолідусна будова. Обґрунтовано доцільність вибору сполук AP і M_3P як високотемпературостійких зв’язуючих речовин для одержання теплоізоляційних виробів з алюмосилікатних волокон. Встановлено, що в присутності рідкого алюмофосфатного зв’язуючого при нагріванні сповільнюється процес кристалізації муліта в волокнах, що призводить до підвищення термічної стабільності матеріалів на їх основі. Показано принципову можливість використання порошкоподібних алюмо-, магнійфосфатних зв’язуючих для одержання теплоізоляційних виробів з мулітокремнеземистих волокон. Розроблено технології теплоізоляційних плит для служби в теплових агрегатах при температурах $1200-1400^{\circ}C$. Попе-

редні випробування виготовлених у промислових умовах плит мають позитивний результат, що дозволяє рекомендувати розробку до подальшого використання.

Ключові слова: тугоплавка неметалічна система, фазові рівноваги, алюмосилікатне волокно, фосфатні зв'язуючі, теплоізоляційні вироби.

Чурилова Ю.В. Волокнистые теплоизоляционные материалы на основе композиций системы $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$. – 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, 2002.

Диссертация посвящена разработке волокнистых теплоизоляционных материалов на основе композиций тугоплавкой неметаллической системы $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$ для службы при температурах до $1400\text{ }^{\circ}C$. Изучены фазовые равновесия в системе, исследовано ее субсолидусное строение. Установлено, что 19 самостоятельных фаз системы образуют в субсолидусе 19 элементарных тетраэдров, для которых рассчитаны объемы и степени асимметрии, построен топологический граф их взаимосвязи. Дана полная геометро-топологическая характеристика фаз системы. Рассчитаны температуры плавления и составы эвтектик в бинарных и трехкомпонентных сечениях области $AP-M_3P-A_3S_2-S-M_2A_2S_5$. Обоснован выбор соединений AP и M_3P в качестве связующих веществ для создания высокотемпературной теплоизоляции на основе алюмосиликатных волокон.

Исследован механизм отвердевания алюмофосфатного связующего, установлен температурный интервал выделения аморфной фазы, способствующей формированию адгезионных контактов. Изучено влияние процессов, протекающих в муллитокремнеземистых волокнах и связующем веществе, на свойства волокнистых изделий. Установлено, что процесс кристаллизации муллита в алюмосиликатных волокнах замедляется в присутствии жидкого алюмофосфатного связующего, что повышает термическую стабильность материалов ~ на 30% при нагревании до $1400\text{ }^{\circ}C$. Электронно-микроскопическими исследованиями определены размеры образующихся кристаллов муллита (0,005-0,01 мкм).

Впервые было опробовано применение порошкообразных фосфатных связующих материалов для изготовления теплоизоляционных изделий на основе муллитокремнеземистых волокон. С применением комплекса современных методов анализа изучены процессы, происходящие на гра-

нице раздела фаз *волокно – порошкообразная связка*. Идентифицировано образование шпинели и форстерита в местах пересечения волокон с зернами связки, что способствует упрочнению изделий.

Исследован механизм образования волокнистого каркаса изделий при введении как жидких, так и порошкообразных связующих материалов. Установлено влияние фосфатных связующих и технологических параметров производства на свойства волокнистых изделий.

Показано, что для достижения необходимых эксплуатационных свойств достаточно осуществлять термообработку изделий из муллитокремнеземистых волокон и алюмофосфатного связующего при 600 - 650 °С, исключая высокотемпературный обжиг.

Выявлена необходимость введения временных технологических связок для стабилизации гидромассы, фиксации равномерно распределенных агрегатов порошкообразных связок между волокнами и снижения миграции жидкого связующего. Разработана технология теплоизоляционных изделий с применением порошкообразных связок для службы при температурах до 1200 °С и жидкого алюмофосфатного связующего - до 1400 °С.

Показатели свойств разработанных материалов и позитивные результаты промышленных испытаний позволили рекомендовать их для дальнейшего использования в производстве.

Ключевые слова: тугоплавкая неметаллическая система, фазовые равновесия, алюмосиликатное волокно, фосфатные связующие, теплоизоляционные изделия.

Churilova Y.V. Fibrous heat-insulating materials on the base of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ system compositions. – Manuscript.

The thesis for a candidate's degree of technical science by speciality 05.17.11 – technology of hard-melting nonmetallic materials. – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Kharkov, 2002.

The thesis is devoted to elaboration of fibrous heat-insulating materials on the base of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ hard-melting nonmetallic system compositions for service at temperatures up to 1400 °С. The phase equilibria in the system has been studied. The subsolidus structure of system has been investigated. A geometric and topological characteristics of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ system phases is given. The fields of compositions, which are suitable for the obtaining the heat-insulating materials on the base of alumino-silica fibers and phosphate binders, are determined. It is established that the alumophosphate binder slows down the mullite crystallization into the fibers and increases thermostability of the

products on their base. The principle possibility of use a binder as a powder for obtaining the heat-insulating wares is shown. The technology of heat-insulating flagstones for a service in the high-temperature plants at temperatures up to 1400 °C has been elaborated. The preliminary tests of manufactured flagstones in lining of furnace have positive results. Thus, obtained materials can be recommended for use under industry conditions.

Key words: hard-melting nonmetallic system, phase equilibria, alumino-silica fibers, phosphate binders, heat-insulating wares.

Відповідальний за випуск к.т.н., с.н.с. Шабанова Г.М.

Підп.до друку 24.12.2002 р. Формат видання 145x215.

Формат паперу 60x90/16. Папір Могра. Друк – ризографія.

Обсяг 0,9 авт.арк. Наклад 100 прим. Зам. № 504.

Видавничий центр НТУ "ХП". Свідоцтво ДК № 116 від 10.07.2000 р.

Друкарня НТУ "ХП", 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.
