

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

**Пітак Ярослав Миколайович**

УДК 666.7

**ВОГНЕТРИВКІ ТА ЖАРОСТІЙКІ НЕФОРМОВАНІ МАТЕРІАЛИ  
НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ  $RO - R_2O_3 - RO_2 - P_2O_5$**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків - 2005

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 консультант: доктор технічних наук, професор  
**Рищенко Михайло Іванович**,  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”, м. Харків  
завідувач кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, старший науковий співробітник

Пащенко Євгеній Олександрович,  
**Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля**  
**НАН України, м. Київ;**  
старший науковий співробітник;

доктор технічних наук, професор  
Ситник Римма Дмитрівна,  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”, м. Харків;  
**професор кафедри органічної хімії;**

доктор технічних наук, професор  
Бабушкін Володимир Іванович,  
**Харківський державний технічний університет будівництва та архітектури, м. Харків;**  
**завідувач кафедри будівельних матеріалів та виробів.**

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

Захист відбудеться 26.12.2005 р. о 12 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 25.11.2005 р.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** На початку третього тисячоліття успіхи матеріалознавства в значній мірі будуть пов'язані з розвитком керамічних технологій, включаючи й вогнетривкі матеріали. В умовах науково-технічного прогресу роль вогнетривких матеріалів, що мають комплекс цінних властивостей – вогнетривкість, термостійкість, високу механічну міцність при підвищених температурах, шлако- та металостійкість, хімічну стійкість та інші – постійно зростає, особливо з урахуванням необхідності реалізації ресурсо- та енергозберігаючих технологій в Україні. Світові тенденції виробництва вогнетривів за останні 20 років свідчать про зростання об'ємів виробництва неформованих матеріалів.

Інтенсифікація промислового виробництва та розвиток різних галузей науки та техніки обумовлює необхідність розробки матеріалів, що характеризуються спеціальними, іноді унікальними фізичними, хімічними та механічними властивостями.

Подальший розвиток ряду галузей промисловості, таких як металургія, енергетика, хімія, виробництво вогнетривів, в'язучих та будівельних матеріалів, передбачає зріст об'ємів використання нових видів неформованих вогнетривких матеріалів, що дозволяють ефективно вирішувати технічні та матеріалознавчі задачі. У зв'язку з цим проблема створення вітчизняних неформованих матеріалів, таких як набивні маси, вогнетривкі цементи та бетони, волокнисті теплоізоляційні матеріали, екзотермічні суміші, є актуальною.

Досягнення цієї мети передбачає більш глибоке вивчення будови багатокомпонентних систем, що дозволить зрозуміти процеси, що відбуваються в матеріалах при високих температурах, та вирішити важливі прикладні задачі, які пов'язані з обумовленим вибором складів, розробкою раціональних технологічних прийомів. Виходячи з цього актуальною є розробка методологічного підходу щодо одержання вогнетривких і жаростійких неформованих матеріалів з комплексом регульованих експлуатаційних властивостей. Вирішення цієї проблеми можливо тільки шляхом створення теоретичної основи і наукової бази даних для розробки широкого спектру нових видів вогнетривких і жаростійких неформованих матеріалів на основі фізико-хімічних закономірностей будови багатокомпонентних систем.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” у рамках держбюджетних та госпдоговірних досліджень. Як науковий керівник очолював науково-дослідну роботу “Дослідження системи  $\text{CaO-MgO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  та розробка фізико-хімічних основ одержання

нових жароміцних неорганічних матеріалів” (напрямок 4 “Нові перспективні технології”), “Исследование системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  и разработка физико-химических основ получения высокопрочных жаростойких цементов” (Д.Р. 0195.000883). Був відповідальним виконавцем науково-дослідних робіт : “Исследование возможности создания неформованных материалов для тепловых агрегатов, применяемых для плавки алюминиевых и медных сплавов ” (ПО “Харьковвторцветмет”, № Д.Р. 0181.1011167), “Разработка экспериментального защитного покрытия для огнеупорной кладки электропечей цветного литья” (Постанова Президії АН УРСР №174 від 27.12.1985р., № Д.Р. 0186.0068205), “Исследование субсолидусного состояния многокомпонентных оксидных систем с целью получения полифункциональных покрытий по керамике различного назначения” (за наказом Міністерства освіти № 37 від 13.02.97, № Д.Р. 0197U001931), “Разработка теоретических основ получения стекломатричных композиционных покрытий и материалов на основе стекла системы  $\text{R}_2\text{O-RO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  с использованием метода направленной кристаллизации и принципа организованной микрогетерогенности”, (за наказом ХДПУ № 6-2 від 04.01.2000р., напрямок 6 “Найновітніші технології і ресурсозберігаючі технології в енергетиці, промисловості і агропромисловому комплексі”, згідно з Законом України о пріорітетних напрямках розвитку науки і техніки від 11.07.2001р. № 2623-III, Д.Р. 0100U001085).

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розробка наукових основ створення вогнетривких та жаростійких неформованих матеріалів з підвищеними експлуатаційними властивостями на основі фізико-хімічних закономірностей керованого фазо- та структуроутворення в системі  $\text{RO-R}_2\text{O}_3\text{-RO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ .

Для досягнення поставленої мети вирішені задачі:

- обґрунтувати вибір базових багатокомпонентних оксидних систем для виготовлення вогнетривких та жаростійких неформованих матеріалів, які забезпечують високі показники їх експлуатаційних властивостей;
- синтезувати і дослідити бінарні та трикомпонентні сполуки, що утворюються у вивчаємих двох- та багатокомпонентних системах;
- дослідити співіснування фаз у вивчаємих системах та на цій основі провести повну розбивку систем на елементарні політопи та визначити їх геометричні характеристики;
- побудувати топологічні графи взаємозв'язку елементарних політопів у дослідних системах та надати їх характеристику, дати геометро-топологічну характеристику фаз систем;
- побудувати поверхні ліквідусу з метою визначення областей складів, що відповідають задаваним температурним границям експлуатації розробляємих жароміцних та вогнетривких неформованих матеріалів;
- дослідити фізико-хімічні процеси при термообробці вихідних матеріалів та процеси

структуро- та фазоутворення при синтезі цементного клінкеру, набивних мас, волокнистих матеріалів та їх властивості;

- встановити особливості гідратації розроблених цементів в системах  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ;

- реалізувати результати досліджень в умовах виробництва та в навчальному процесі.

**Об'єкт дослідження** – вогнетривкі і жаростійкі неформовані матеріали на основі композицій системи  $\text{RO-R}_2\text{O}_3\text{-RO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ .

**Предмет дослідження** – закономірності фазо- та структуроутворення при синтезі вогнетривких і жаростійких неформованих матеріалів з заданим комплексом експлуатаційних характеристик.

**Методи дослідження.** Структура і фазовий склад матеріалів визначались за допомогою сучасних методів аналізу: рентгенофазового, диференційно-термічного, петрографічного, інфрачервоної спектроскопії, електронно-мікроскопічного та інших. Дослідження будови системи  $\text{RO-R}_2\text{O}_3\text{-RO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ( $\text{RO} = \text{MgO}, \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{SrO}$ ;  $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{RO}_2 = \text{SiO}_2, \text{ZrO}_2$ ) здійснювалось з використанням термодинамічного, геометро-топологічного та вищезазначених фізико-хімічних методів. Властивості сировинних матеріалів, напівфабрикатів та готової продукції визначались згідно діючим ДСТУ, ГОСТам та стандартам ISO. Обробка експериментальних даних та оптимізація складів неформованих матеріалів здійснювалась із залученням методів планування експерименту, математичної статистики, з використанням розробленої розрахункової методики оцінки поверхні ліквідусу в двох-, трьох- та чотирьохкомпонентних системах, методики оцінки геометро-топологічних характеристик фаз у багатокомпонентних фізико-хімічних системах та побудови топологічних графів взаємозв'язку елементарних політопів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше отримано такі результати:

- розроблено методику оцінки поверхні ліквідусу і програмне забезпечення, що дозволяє графічно і аналітично обробляти і реалізовувати моделі будови багатокомпонентних систем;

- розраховано термодинамічні константи і сформовано базу термодинамічних даних для сполук системи  $\text{RO-R}_2\text{O}_3\text{-RO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ( $\text{RO} = \text{MgO}, \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{SrO}$ ;  $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{RO}_2 = \text{SiO}_2, \text{ZrO}_2$ ), яка є первинною основою для проведення аналізу супряжених реакцій в багатокомпонентних системах ;

- отримано нові наукові дані щодо субсолідусної будови чотирикомпонентних систем  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , доповнено знання щодо будови систем  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , проведена їх тетраедрація; надана повна геометро-топологічна характеристика фаз систем;

- науково обґрунтовано методологію розробки вогнетривких і жаростійких матеріалів на основі композицій системи  $RO-R_2O_3-RO_2-P_2O_5$ , яка дозволила виділити найбільш технологічні області складів в багатокомпонентних системах і визначити умови синтезу заданих фаз в розробляємих матеріалах;

- встановлено особливості процесів фазо- та структуроутворення при формуванні композиційних матеріалів на основі мулітокремнеземистого волокна і різноманітних фосфатних зв'язок під дією високих температур. Доказано позитивний вплив алюмофосфатної зв'язки на термостабільність і міцність вогнетривких волокнистих матеріалів при підвищених температурах експлуатації (до 1400 °C);

- із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу встановлено особливості процесу гідратації і тверднення цементів в системах  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $CaO-SrO-Al_2O_3-ZrO_2$ , що дозволяє отримати широкий асортимент вогнетривких і жаростійких неформованих матеріалів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Виконані теоретичні дослідження дозволили сформуванню бази даних щодо будови системи  $RO-R_2O_3-RO_2-P_2O_5$ , що включає діаграми стану, характеристики елементарних тетраедрів, термодинамічні і геометро-топологічні характеристики індивідуальних сполук, температури і склади евтектик, яка може бути покладена в основу дослідження більш складних багатокомпонентних систем і використана при проведенні наукових досліджень та проектуванні нових складів матеріалів різноманітного призначення.

Результати досліджень з одержання вогнетривких і жаростійких неформованих матеріалів реалізовані:

- при виготовленні мулітокремнеземистих плит в умовах ВАТ “Сіверський комбінат” (м. Сіверськ, Донецької обл.) на основі розробленої технології теплоізоляційних виробів (на основі мулітокремнеземистого волокна і алюмо- та магнійфосфатних зв'язуючих). Промислові випробування цих плит здійснено в випалювальній печі ДП “Артемівський завод стінових матеріалів” (м. Артемівськ, Донецької обл.);

- при виготовленні комплектуючих виробів криптолових печей на основі розробленої технології вогнетривкого цементу і вогнетривкого заповнювача (композицій системи  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ). Ці вироби впроваджені в умовах ВАТ “Український науково-дослідний інститут вогнетривів ім. А.С. Бережного” (м. Харків) і Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”;

- при виготовленні вогнетривких блоків на основі розробленої технології жаростійкого цементу (композицій системи  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ), одержаного в умовах Харківського дослідного цементного заводу. Промислові випробування вогнетривких блоків проведені в футеровці обертової печі ВАТ “БАЛЦЕМ” (м. Балаклея, Харківська обл.);

- при виготовленні вогнетривких виробів для стін високотемпературної печі, а також тиглів для спікання високотемпературних оксидних матеріалів на основі розробленої технології високовогнетривкого цементу і заповнювача (на основі композицій системи  $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ), які пройшли випробування в умовах Харківського національного університету ім. Каразіна;

- при розробці технології набивної маси (на основі композицій цинквміщуючих систем:  $\text{ZnO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ) для футеровки індукційних каналних печей для плавки мідьвміщуючих сплавів, яка впроваджена на ВО “Харьковвторцветмет” (м. Харків);

- в навчальному процесі у НТУ “ХП” у рамках курсів: “Фізична хімія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів”, “Фазові рівноваги і діаграми стану багатокомпонентних систем”, “Планування експерименту в технологічних дослідженнях” та виконання дипломних робіт, і стала основою навчального посібника “Фізико-хімічні системи тугоплавких, неметалічних і силікатних матеріалів”.

**Особистий внесок здобувача.** Всі наукові результати, викладені в дисертації та винесені на захист, отримано особисто здобувачем. Серед них: постановка задачі досліджень та забезпечення її реалізації; участь у проведенні експериментальних досліджень; математична обробка, аналіз та інтерпретація наукових результатів; узагальнення отриманої інформації та формулювання висновків, участь в розробці та реалізації методик лабораторних досліджень і технологічних рекомендацій, проведені випробувань та впроваджені оптимальних складів вогнетривких та жаростійких неформованих матеріалів на промислових підприємствах.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: 6 Всесоюзній нараді “Высокотемпературная химия силикатов и оксидов” (Ленінград, 1988 р.), науково-технічній конференції “Экономия ресурсов при производстве и применении огнеупоров и использовании отходов” (м. Харків, 1992 р.) Міжнародних науково-технічних конференціях “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье” (м. Харків, 1993 - 2005 рр.); Міжнародній конференції “Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций”, Ч.1 “Энерго- и ресурсосбережение и экологические аспекты в силикатной технологии” (м. Белгород, Росія, 1993, 1995 рр.); Міжнародній конференції-виставці “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів” (м. Львів, 1994 р.), семінарі “Защитные металлические и неметаллические покрытия” (м. Київ, 1994 р.), Міжнародній науково-технічній конференції “Розвиток технічної хімії в Україні” (м. Харків, 1995 р.), Всеросійській нараді “Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики” (м. Москва, 1995 р.), 13<sup>th</sup> International Conference on Building Materials “13. Ibausil” (Weimar, Германія, 1997), Міжнародній науково-технічній конференції “Эффективные огнеупоры на рубеже XXI столетия” (м.

Харків, 2000 р.); Міжнародній науково-методичній конференції “Інженерна освіта на межі століть: традиції, проблеми, перспективи” (м. Харків, 2000 р.), 14<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering “CHISA 2000” (Praha, 2000), науково-методичній конференції “Проблеми і перспективи одержання конкурентноздатної продукції в гірничо-металургійному комплексі України” (м. Дніпропетровськ, 2000 р.), Міжнародній науково-технічній конференції “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” (м. Харків, 2001 – 2005 рр.), Перших та других наукових читаннях ім. академіка НАН України А.С.Бережного (м. Харків, 2001, 2004 рр.), Міжнародних науково-технічних конференціях “Теорія та практика процесів подрібнення, розподілу, змішування та ущільнення матеріалів” (м. Одеса, 2003, 2004 рр.), International Conference “Geometric Topology: Infinite – Dimensional Topology, Absolute Extensors, Applications” (м. Львів, 2004), III Міжнародній науково-технічній конференції “Композиційні матеріали” (м. Київ, 2004), а також на науково-методологічних семінарах кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” (1992 – 2004 рр.).

**Публікації.** Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 74 наукових працях, серед них: 1 навчальний посібник з грифом МОН України, 38 наукових публікаціях (з них 25 статей у фахових виданнях ВАК України), 2 патенти України на винахід, 3 авторських свідоцтва СРСР та 30 тезах та матеріалах конференцій.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, висновків, 23 додатків. Повний обсяг дисертації складає 406 сторінок; 60 ілюстрацій за текстом, 27 ілюстрацій на 24 сторінках; 67 таблиць за текстом, 15 таблиць на 14 сторінках; 23 додатки на 85 сторінках; список використаних літературних джерел з 346 найменувань на 35 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету досліджень та шляхи її досягнення, висвітлено наукове та практичне значення результатів досліджень, надано загальну характеристику роботи.

**Перший розділ** присвячено аналізу науково-технічної літератури з питань особливостей будови багатокомпонентних систем, прогресивних тенденцій розвитку виробництва вогнетривких та жаростійких неформованих матеріалів та їх застосування в металургії, енергетиці, хімічній промисловості, цементній та будівельній галузях. Систематизовано дані вітчизняних та закордонних авторів про сучасні розробки в області будови дво-, три- та деяких чотирикомпонентних систем, що складають систему  $RO-R_2O_3-RO_2-P_2O_5$  ( $RO = MgO, CaO, ZnO, SrO$ ;  $R_2O_3 = V_2O_3, Al_2O_3$ ;  $RO_2 = SiO_2, ZrO_2$ ). Проаналізовано існуючі шляхи отримання таких вогнетривких



неформованих матеріалів, як вогнетривкі волокнисті теплоізоляційні матеріали, вогнетривкі цементи та бетони на їх основі, набивні маси для індукційних печей.

Узагальнення літературних даних дозволило встановити, що найбільш перспективною для отримання вогнетривких та жаростійких неформованих матеріалів з підвищеними експлуатаційними властивостями є композиції на основі багатокомпонентної системи  $RO-R_2O_3-RO_2-P_2O_5$ . Однак, аналіз будови багатокомпонентних систем показав, що трикомпонентні системи, такі як  $MgO-SiO_2-P_2O_5$ ,  $CaO-SiO_2-P_2O_5$ ,  $ZrO_2-SiO_2-P_2O_5$ ,  $ZnO-ZrO_2-B_2O_3$ ,  $ZnO-SiO_2-B_2O_3$ ,  $ZrO_2-SiO_2-B_2O_3$ ,  $Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ , та чотирикомпонентні системи  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ,  $CaO-SrO-Al_2O_3-ZrO_2$ ,  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  вивчені недостатньо. Не проводилось детальне вивчення таких систем  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ ,  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ ,  $ZnO-ZrO_2-SiO_2-B_2O_3$ ,  $ZnO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5$ ,  $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5$ ,  $MgO-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5$ ,  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ , що викликає значні труднощі в створенні теоретичної концепції щодо отримання нового класу вогнетривких та жаростійких неформованих матеріалів на основі цих систем.

У другому розділі наведено характеристику природної, техногенної та синтетичної сировини, обґрунтовано вибір методик досліджень та апаратури, надано опис розрахункових методів та прикладного програмного забезпечення, застосованих у роботі.

У третьому розділі представлено результати теоретичних досліджень субсолідусної будови чотирикомпонентних систем  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ ,  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ ,  $ZnO-ZrO_2-SiO_2-B_2O_3$ ,  $ZnO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5$ ,  $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5$ ,  $MgO-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5$ ,  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ ,  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ,  $CaO-SrO-Al_2O_3-ZrO_2$ ,  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , та потрійних підсистем, що входять до їх складу, з метою теоретичного обґрунтування можливості прогнозування фазоутворення та створення на основі композицій цих систем широкого спектру вогнетривких та жаростійких неформованих матеріалів.

Вивчено область  $AlPO_4-Mg_3P_2O_8-Al_6Si_2O_{13}-SiO_2-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  системи  $Al_2O_3-SiO_2-MgO-P_2O_5$ . Встановлено, що конода  $AP-M_2A_2S_5$  не існує, сполуки  $Mg_3P_2O_8$ ,  $Al_6Si_2O_{13}$  і  $SiO_2$  не реагують і досліджувана область розбивається на два елементарні тетраедри, для яких розраховані ступінь асиметрії, об'єми і температури плавлення евтектик. Визначено характеристики псевдобінарних і трикомпонентних перетинів вивчаємої області. Аналіз даних будови системи дозволив визначити області складів, які придатні для виготовлення високотемпературної теплоізоляції на основі мулітокремнеземистих волокон, а саме, перетини  $M_3P-S-A_3S_2$  ( $T_e = 1562$  K),  $A_3S_2-S-AP$  ( $T_e = 1823$  K) і тетраедр  $AP-S-A_3S_2-M_3P$  ( $V_i = 192$  %,  $T_e = 1551$  K, ступінь асиметрії 1,973), і обґрунтувати доцільність застосування сполук  $M_3P$  та  $AP$  в якості зв'язуючих матеріалів.

Дані щодо будови системи  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ , наведені в літературі, потребують уточнення, оскільки в них є суперечливі дані по трикомпонентним сполукам. Так не підтверджено існування фаз наступного складу: “ $\text{CZS}_2$ ”,  $\text{CZS}_6$ ”, “ $\text{CZS}$ ”, “ $\text{C}_3\text{AZ}_2$ ”. Нами при побудові системи враховані нові сполуки ( $\text{CZ}_4$ ,  $\text{C}_6\text{Z}_{19}$ ,  $\text{C}_2\text{Z}_7$ ), які синтезовані в останній час та наведені в літературі. Дослідженнями системи  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$  встановлено існування таких потрійних сполук як  $\text{C}_2\text{ZS}_4$ ,  $\text{C}_3\text{ZS}_2$ ,  $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$ , що знайшло відображення в роботах других авторів.

З метою уточнення співіснування фаз в системі  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$  було розглянуто можливість протікання наступних реакцій:



для яких було розраховано залежність зміни вільної енергії Гіббса від температури:

$$1. \Delta G = 178240 - 31.05 \cdot T, \text{ (Дж/моль);}$$

$$2. \Delta G = 56650 + 45.61 \cdot T, \text{ (Дж/моль).}$$

Термодинамічний аналіз цих реакцій показав, що в області субсолідусу (до температури 1430 К) співіснуючими є комбінації фаз  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7-\text{ZrO}_2-\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  і  $\text{CaZrO}_3-\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . При визначенні елементарних тетраедрів в області солідусу нами враховано 24 фази і система розбивається на 33 елементарних тетраедра. В цій системі для технології жаростійких в'язучих матеріалів викликають інтерес сполуки, які мають найбільшу ймовірність існування ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ), і їх композиції, які утворюють елементарні тетраедри зі значними відносними об'ємами і низьким ступенем асиметрії ( $\text{C}_2\text{S}-\text{CA}-\text{CZ}-\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$ ,  $T_e = 1744 \text{ K}$ ,  $V_i = 31,7 \%$ ;  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{CZ}-\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$ ,  $T_e = 1802 \text{ K}$ ,  $V_i = 21,9 \%$ ), що свідчить про їх технологічність.

При встановленні субсолідусної будови системи  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  враховано 4 оксиди, 23 бінарних оксидних сполуки, 4 потрійних сполуки і чотирикомпонентну сполуку  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{15}$  (всього 32 фази), які утворюють 43 елементарних тетраедра (табл. 1, 2, рис. 1).

Аналіз даних табл. 1, 2, і рис. 1 показує, що найбільшу ймовірність існування мають фази  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  ( $\text{щ}_i=0,1321$ ),  $\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_8$  ( $\text{щ}_i=0,1167$ ),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  ( $\text{щ}_i=0,0824$ ),  $\text{SiO}_2$  ( $\text{щ}_i=0,1269$ ),  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{15}$  ( $\text{щ}_i=0,0732$ ). Композиції тетраедрів № 14, 12, 13 з об'ємами 132,1 %, 60,5 %, 34,1 %, які складені вищезазначеними фазами, в більшій мірі відповідають вимогам з реалізації технології вогнетривких матеріалів.

Таблиця 1

Елементарні тетраедри системи  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 

Номер тетраедра	Елементарні тетраедри	Об'єм $V_i$ , %
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>

1	AP <sub>3</sub> -CP <sub>2</sub> -SP-P	9,5
2	AP <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> P <sub>3</sub> -SP-CP <sub>2</sub>	2,5
3	AP <sub>3</sub> -CP-SP- C <sub>2</sub> P <sub>3</sub>	4,3

Продовження таблиці 1

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
4	AP <sub>3</sub> -CP-SP-A <sub>2</sub> P <sub>3</sub>	11,0
5	AP-CP-SP-A <sub>2</sub> P <sub>3</sub>	7,9
6	AP-CP-SP-S <sub>5</sub> P <sub>3</sub>	13,9
7	C-C <sub>3</sub> S-C <sub>3</sub> A-C <sub>4</sub> P	38,5
8	AP-CP-S <sub>5</sub> P <sub>3</sub> -S	69,3
9	AP-CP-C <sub>7</sub> P <sub>5</sub> -S	30,5
10	AP-C <sub>7</sub> P <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> P-S	35,6
11	AP-C <sub>2</sub> P-C <sub>3</sub> P-S	42,2
12	AP-C <sub>3</sub> APS <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> P-S	60,5
13	AP-A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> P-C <sub>3</sub> APS <sub>2</sub>	34,1
14	AP-A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -S-C <sub>3</sub> APS <sub>2</sub>	132,1
15	AP-A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> P-A <sub>3</sub> P	40,5
16	A-A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> P-A <sub>3</sub> P	48,5
17	C <sub>3</sub> APS <sub>2</sub> -S-C <sub>3</sub> P-CAS <sub>2</sub>	17,7
18	C <sub>3</sub> APS <sub>2</sub> -A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> P-CAS <sub>2</sub>	10,0
19	C <sub>3</sub> APS <sub>2</sub> -A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -S-CAS <sub>2</sub>	38,6
20	C <sub>3</sub> P-A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -A-CAS <sub>2</sub>	26,0
21	C <sub>3</sub> P-CA <sub>6</sub> -A-CAS <sub>2</sub>	16,6
22	C <sub>3</sub> P-CA <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> AS-CAS <sub>2</sub>	52,5
23	C <sub>3</sub> P-CS-C <sub>2</sub> AS-CAS <sub>2</sub>	35,5
24	C <sub>3</sub> P-CS-S-CAS <sub>2</sub>	81,0
25	C <sub>3</sub> P-CA <sub>6</sub> -CA <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> AS	13,2
26	C <sub>3</sub> P-CA <sub>2</sub> -CA-C <sub>2</sub> AS	14,0
27	C <sub>3</sub> P-C <sub>5</sub> SP-CA-C <sub>2</sub> AS	7,5
28	C <sub>7</sub> S <sub>2</sub> P-C <sub>5</sub> SP-CA-C <sub>2</sub> AS	3,6
29	C <sub>3</sub> P-C <sub>5</sub> SP-CS-C <sub>2</sub> AS	10,2
30	C <sub>7</sub> S <sub>2</sub> P-C <sub>5</sub> SP-CS-C <sub>2</sub> AS	4,8
31	C <sub>7</sub> S <sub>2</sub> P-CA-C <sub>2</sub> S-C <sub>2</sub> AS	10,0
32	C <sub>7</sub> S <sub>2</sub> P-C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -CS-C <sub>2</sub> AS	8,1
33	C <sub>7</sub> S <sub>2</sub> P-C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> AS	5,5
34	C <sub>7</sub> S <sub>2</sub> P-C <sub>2</sub> S-CA-C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	9,9
35	C <sub>7</sub> S <sub>2</sub> P-C <sub>2</sub> S-C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> A	10,4
36	C <sub>7</sub> S <sub>2</sub> P-C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> A-C <sub>3</sub> S	7,0
37	C <sub>7</sub> S <sub>2</sub> P-C <sub>5</sub> SP-CA-C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	3,5
38	C <sub>7</sub> S <sub>2</sub> P-C <sub>3</sub> A-C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> SP	3,7
39	C <sub>7</sub> S <sub>2</sub> P-C <sub>3</sub> A-C <sub>4</sub> P-C <sub>3</sub> S	9,9
40	C <sub>7</sub> S <sub>2</sub> P-C <sub>3</sub> A-C <sub>4</sub> P-C <sub>5</sub> SP	1,6

41	$C_5SP-C_3A-C_4P-C_3P$	3,3
42	$C_5SP-C_3A-C_3P-C_{12}A_7$	7,8
43	$C_5SP-C_3P-C_{12}A_7-CA$	7,4

Таблиця 2

Геометро-топологічна характеристика фаз системи  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ 

Формула сполуки	В скількох тетрадрах присутня	Зі скількома фазами співіснує	Об'єм існування, $V_i$ , %	Імовірність існування, $\psi_i$
C	1	3	38,5	0,0096
A	3	5	91,1	0,0228
S	9	10	507,4	0,1269
P	1	3	9,5	0,0024
$C_3S_2$	2	4	13,6	0,0034
$C_3P$	19	17	528,4	0,1321
$A_3S_2$	7	7	329,8	0,0824
AP	10	11	466,6	0,1167
$A_2P_3$	2	4	18,9	0,0047
$C_2AS$	11	10	164,8	0,0412
$CAS_2$	8	8	277,8	0,0694
$C_3APS_2$	6	5	292,9	0,0732

Рис. 1. Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів чотирикомпонентної системи  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

Загальна характеристика досліджених систем (кількість фаз та елементарних тетраедрів в системі, кількість ребер топологічного графа взаємозв'язку елементарних тетраедрів, кількість конод, які проходять в тримірному просторі, фази з найбільшою ймовірністю існування) наведена в табл. 3. Ці дані являються науковою підставою для розробки технології вогнетривких та жаростійких неформованих матеріалів.

Таблиця 3.

Загальна характеристика систем

№	Система	Кількість фаз	Кількість елем. тетраедрів	Кількість ребер графа	Кількість конод, які проходять в тримірному просторі	Фази з найбільшою ймовірністю існування
1	$\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	27	49	70	23	MA, M, CAS <sub>2</sub> , Q
2	$\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	33	53	75	23	C <sub>3</sub> P, S, M, M <sub>2</sub> S
3	$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	19	19	21	3	M <sub>3</sub> P, S, A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , AP,
4	$\text{MgO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	17	17	19	3	M <sub>3</sub> P, ZS, S, M <sub>2</sub> S
5	$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$	24	33	44	11	CAS <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> AS, Z, CZ
6	$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	33	44	58	17	C <sub>3</sub> P, S, AP, A <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
7	$\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$	8	6	6	1	ZnA
8	$\text{ZnO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$	12	15	20	6	ZS, S, ZnB, Zn <sub>2</sub> S
9	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	16	14	14	1	AP, ZS, A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , S,

**Четвертий розділ** присвячено технологічним розробкам вогнетривких волокнистих матеріалів на основі композицій системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ .

З метою одержання вогнетривких волокнистих виробів на основі мулітокремнеземистих волокон для служби при температурах, що перевищують традиційні 1150 – 1260 °С, були обрані зв'язуючі речовини, кінцевими продуктами термічних перетворень яких є високотемпературостійкі сполуки AP та M<sub>3</sub>P.

З метою встановлення можливості використання МКРВ при більш високих температурах нами було досліджено вплив температури на процес кристалізації (мулітоутворення) МКРВ. Встановлено, що вже після термічної обробки при 1300 °С закристалізовані ділянки волокон складають близько 40 % волокнистої маси, що призводить до їх руйнування ("окрихчування"). Кристалічна фаза, яка представлена мулітом, існує переважно іглуватої форми (розмір кристалів – 4 – 6 мкм). При застосуванні в якості адгезиву рідкого алюмофосфатного зв'язуючого за

допомогою електронної мікроскопії зафіксовано рівномірне покриття їм волокон (рис. 2); при цьому чіткої межі розділу двох фаз (волокна та зв'язки) не спостерігається, що свідчить про взаємодію між ними.

а)

б)

Рис. 2. Мулітокремнеземисті волокна:

а) без зв'язки, 1000 °С (Ч 12000); б) покриті алюмофосфатним зв'язуючим, 1000 °С (Ч 78000).

Комплексні дослідження композитів на основі мулітокремнеземистого волокна та рідкого алюмофосфатного зв'язуючого дозволили встановити, що саме в місцях контактів зв'язки з волокном відбувається упорядкування склофази, уповільнюється зростання кристалів муліту, що позитивно впливає на експлуатаційні властивості волокнистих виробів при дії температур до 1400 °С.

На наш погляд механізм формування такого волокнистого композиту є наступним. За рахунок координації груп  $[\text{PO}_4]$  зв'язки та груп  $[\text{SiO}_4]$  остаточної склофази “будується” загальний структурний каркас виробу. Утворення стійких угруповань  $[\text{AlO}_4]\text{-}[\text{PO}_4]$ , де тетраedr  $[\text{AlO}_4]$  є спільним як для склофази алюмосилікатних волокон, так і для алюмофосфатного зв'язуючого, що упорядковує структуру склофази волокнистого композиту. Результати ІЧ-спектроскопії підтвердили, що у волокнистому зразку присутнє алюмосилікатне скло, спектр якого схожий на спектр муліту, але ж відрізняється від нього більшою дифузністю спектральних полос та їх зміщенням після термообробки при 1300 °С (рис. 3).

Рис. 3. ІЧ- спектр проби волокнистого зразку, термообробленого при 1300 °С

Встановлено, що вже при температурі 1300 °С помітно відбувається взаємодія  $Al(PO_3)_3$  зв'язки з матеріалом волокна, яка завершується кристалізацією  $AlPO_4$  в модифікації кристобафіту (рис. 4).

Рис. 4. Рентгенограма волокнистого зразку, термообробленого при 1300 °С:

● –  $AlPO_4$  (кристобафіт); ○ –  $Al_6Si_2O_{13}$ ; □ –  $Al(PO_3)_3$ .

Протікання вищезазначених процесів забезпечує підвищення термічної стабільності волокнистих матеріалів (більш 85 % волокон не руйнується) і відповідно збільшення температури їх служби до 1400 °С.

Вперше застосовано порошкоподібні зв'язуючі та досліджено процес формування волокнистого композиту з твердими алюмо- та магній фосфатними в'язучими під дією температур. Встановлено, що високі міцність та теплоізолюючі властивості виробам забезпечують саме “крапкові” контакти в місцях перетину волокон та зерен зв'язки.

Встановлено оптимальні склади та технологічні параметри одержання вогнетривких теплоізоляційних виробів на основі мулітокремнеземистого волокна та алюмо- (АФЗ) і магній фосфатних (МФЗ) зв'язуючих, що застосовуються як в рідкому (АФЗ), так і в твердому стані (МФЗ та АФЗ+МФЗ). Властивості вогнетривких теплоізоляційних виробів наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Характеристика вогнетривких теплоізоляційних виробів

Властивості	Композиція зі зв'язуючою речовиною			МКРПГ–400
	АФЗ	МФЗ	АФЗ + МФЗ	
Уявна щільність, кг/м <sup>3</sup>	340 – 370	340	280-290	400
Лінійна усадка, %	2,5	3	4 – 4,5	4 – 5
Межа міцності на згин, МПа	0,3 – 0,35	0,15	0,8 – 1,1	0,25
Теплопровідність при 600 °С, Вт/м·К	0,19	0,09	0,13	0,22
Температура застосування, °С	1400	1200	1200	1250

У п'ятому розділі теоретично обґрунтовані принципи регулювання фазового складу жаростійких та вогнетривких в'язучих матеріалів на основі багатокомпонентних систем з участю лужноземельних оксидів (CAZS, CSrAZ і CMAS). З цією метою проведено термодинамічний аналіз реакцій фазоутворення, що дозволив обґрунтувати шляхи цілеспрямованого синтезу цементів різної вогнетривкості та міцності. Встановлено кінетичні залежності і особливості протікання твердофазних процесів в чотирикомпонентних системах CAZS, CSrAZ і CMAS, визначені швидкості реакцій фазоутворення клінкерів жаростійких і вогнетривких цементів в сировинних сумішах з різною питомою поверхнею.

Синтез відбувався в інтервалі температур 1273 – 1973 К з ізотермічною витримкою при максимальній температурі від 0,25 до 3 годин. Для реалізації поставленої мети нами були використані композиції з різним співвідношенням заданих фаз, які наведено в табл. 5.

Таблиця 5

Заданий фазовий склад цементів

№ композиції	Фазовий склад, мас. %							
	CA	C <sub>7</sub> A <sub>3</sub> Z	C <sub>2</sub> S	SrA	CZ	SrZ	Q	MA
1	10	20	10	–	60	–	–	–
2	20	20	10	–	50	–	–	–
3	20	20	20	–	40	–	–	–
4	25	–	–	25	25	25	–	–
5	20	–	–	20	30	30	–	–
6	30	–	–	10	20	40	–	–
7	25	–	–	–	–	–	25	50
8	50	–	–	–	–	–	25	25
9	33,3	–	–	–	–	–	33,3	33,3

Встановлено, що процеси фазоутворення, які відбуваються при синтезі жаростійких та вогнетривких цементів, з помітною швидкістю починають протікати при температурі 900 °С і закінчуються при 1300 – 1400 °С. Визначено, що процес взаємодії оксидів в сировинних сумішах складається з двох періодів. На початку швидкість твердофазної реакції лімітується швидкістю хімічної взаємодії оксидів на поверхні розділу фаз, яка залежить від дисперсності матеріалу. В подальшому, при зростанні товщини шару продуктів реакції, швидкість фазоутворення лімітується процесами дифузії. Розраховано енергію активації процесу фазоутворення, що дорівнює 85,62 кДж/моль для клінкеру CAZS-цементу, 25,16 кДж/моль для клінкеру CSrAZ-цементу та 18,90 кДж/моль для клінкеру CMAS-цементу. Останнє свідчить про необхідність



підвищення температури синтезу клінкеру складу CAZS.

З залученням комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу досліджено фазовий склад синтезованих клінкерів. Встановлено, що основними фазами CAZS-цементу є дікальцієвий силікат, алюмінат та цирконат кальцію, а також складна сполука  $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$ ; CSrAZ-цементу – алюмінати та цирконати кальцію і стронцію; CMAS-цементу – алюмінат кальцію, магнезіальна шпінель та чотирикомпонентна сполука Q, яка має склад  $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ .

Показано, що синтезовані цементи є гідравлічноактивними в'язучими і в залежності від фазового складу характеризуються низьким водоцементним відношенням 0,19 – 0,35, швидкими термінами тужавіння: початок 0,35 – 1,62 г, кінець 1,62 – 3,85 г; різною швидкістю твердненням (межа міцності на стиск через 3 доби тверднення знаходиться в межах 17,9 МПа – 74 МПа); високою межею міцності на стиск через 28 діб тверднення (від 46,8 МПа до 87 МПа) (табл. 6).

Таблиця 6

## Властивості синтезованих цементів

№	В/Ц	Термін тужавіння, годин		Міцність на стиск, МПа				Вогнетрив-кість, °С
		початок	кінець	1 доба	3 доби	7 діб	28 діб	
1	0,25	1,62	2,48	–	21,60	42,40	56,30	> 1800
2	0,25	1,08	1,62	–	28,60	64,80	74,60	> 1800
3	0,27	1,10	1,64	–	17,90	35,00	46,80	> 1800
4	0,33	0,52	2,56	25,60	32,80	44,60	65,40	> 2000
5	0,35	0,52	3,85	18,80	30,00	42,40	56,00	> 2000
6	0,19	0,48	4,00	67,20	74,30	82,40	87,50	> 2000
7	0,28	0,35	1,80	38	50	65	62	> 1600
8	0,31	0,39	1,48	30	43	50	60	> 1600
9	0,35	0,75	1,98	40	48	55	80	> 1600

Встановлено особливості процесу тверднення і гідратації жаростійких і вогнетривких цементів. Виявлено, що міцність цементного каменя в початковий період тверднення в залежності від фазового складу клінкеру обумовлена гідратацією алюмінатів кальцію і стронцію, а в більш пізні строки – за рахунок збільшення долі гідросилікатних фаз. Визначено, що висока міцність CAZS і CSrAZ- цементів пов'язана з збагаченням продуктів тверднення гелем гідроксидів алюмінію і цирконію, які зменшують швидкість гідратації, внутрішню напругу, яка виникає в процесі формування структури цементного каменя. Тому доцільним є використання цирконійвміщуючих фаз в композиціях для виготовлення цементів, які рекомендовані для експлуатації при температурах вище 1600 °С.

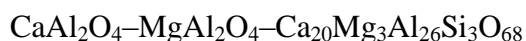
Доказана наявність гідралічних властивостей однієї з фаз системи С–М–А–S – Q-фази ( $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ ). Рентгенофазовий аналіз дозволив встановити, що при гідратації цієї сполуки утворюються наступні кристалогідрати:  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaCO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_{17}\text{O}_{68}(\text{OH})_8$ ,  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , які забезпечують високу міцність цементного каменя (60 МПа після 28 суток тверднення).

На прикладі системи  $\text{CaO}\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  проведена оптимізація складів цементу з застосуванням симплекс – решітчастого планування. Встановлені залежності таких показників як міцність і вогнетривкість від складу цементів (рівняння для  $Y_{\text{міцн.}}$  та  $Y_{\text{вогн.}}$ ), за результатами яких побудовані симплекс – діаграми “склад – міцність” (рис. 5) та “склад – вогнетривкість” (рис. 6). За цими показниками визначені оптимальні складі цементу (заштриховані області).

$$Y_{\text{міцн.}} = 64,00x_1 + 56,00x_2 + 344,00x_1x_2 - 128,00x_1x_3 + 168,00x_2x_3 - 26,67x_1x_2(x_1 - x_2) + 76,00x_2x_3(x_2 - x_3) + 426,67x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 42,67x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 565,30x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 399,30x_1^2x_2x_3 - 1852,00x_1x_2^2x_3 - 837,00x_1x_2x_3^2$$

де  $x_1, x_2, x_3$  – відносний вміст  $\text{CaAl}_2\text{O}_4, \text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$  відповідно

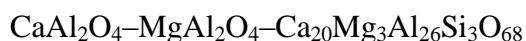
Рис. 5. Симплекс діаграма „склад – міцність” перетину



$$Y_{\text{вогн.}} = 1605,00 x_1 + 2105,00 x_2 + 1395,00 x_3 - 388,00 x_1x_2 + 24,00 x_2x_3 + 517,33 x_1x_2(x_1 - x_2) + 517,33 x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 10,67 x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 106,67 x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 32,00 x_1^2x_2x_3 + 4010,66 x_1x_2^2x_3 - 570,66 x_1x_2x_3^2$$

де  $x_1, x_2, x_3$  – відносний вміст  $\text{CaAl}_2\text{O}_4, \text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$  відповідно

Рис. 6. Симплекс діаграма „склад – вогнетривкість” перетину

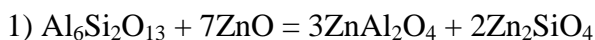


Визначено, що оптимальними є склади: в системі  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2 - 10\% \text{ C}_2\text{S} + 20\% \text{ CA} + 50\% \text{ CZ} + 20\% \text{ C}_7\text{A}_3\text{Z}$ , параметри синтезу - температура  $1700^\circ\text{C}$ , ізотермічна витримка 3 години; в системі  $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2 - 20\% \text{ CA} + 30\% \text{ CZ} + 20\% \text{ SrA} + 30\% \text{ SrZ}$ , параметри синтезу – температура  $1600^\circ\text{C}$  з ізотермічною витримкою 3 години; в системі  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2 - 25\% \text{ CA} + 50\% \text{ MA} + 25\% \text{ Q}$ , параметри синтезу – температура  $1450^\circ\text{C}$  та витримка при максимальній температурі 3 години.

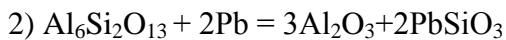
У шостому розділі наведено результати експериментальних досліджень щодо визначення фізико-хімічних і технічних властивостей набивних мас (на основі композицій систем  $\text{ZnO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ), призначених для футеровки індукційних печей виплавки сплавів латуні та бронзи.

Визначальним показником придатності вогнетривких композицій при експлуатації в індукційних печах для плавки латуні та бронзи є металостійкість, яка характеризується металороз'їданням футерівки.

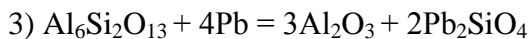
Дослідження властивості мас на основі дістен – силіманітового концентрату і спеченого корунду показали їх низьку стійкість до розплаву латуні (металороз'їдання  $6,0\text{ мм}$  та  $7,1\text{ мм}$  відповідно), яка є наслідком хімічної взаємодії розплаву металу з матеріалом футерівки. Це підтверджується наступними термодинамічними розрахунками.



$$\text{DG(T)} = -6498 + 1,38\text{T}, \text{ Дж/г-ат. форм.}$$



$$\text{DG(T)} = -1338 + 1,067\text{T} \text{ Дж/г-ат. форм.}$$



$$\text{DG(T)} = -1641 + 0,978\text{T}, \text{ Дж/г-ат. форм.}$$

Ці дані підтверджуються також будовою діаграм стану  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$ . Оксид цинку не співіснує з мулітом, а з корундом утворює нову фазу  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . В системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$  утворюються складні сполуки з низькими температурами плавлення, які до того ж утворюють низькотопкі евтектики. Низькі показники металостійкості мали маси на основі дуніту (металороз'їдання  $4,8\text{ мм}$ ).

Аналіз будови системи  $\text{Cu}_2\text{O(CuO) - SiO}_2$  показав, що в ній є евтектика при  $1070^\circ\text{C}$ , склад якої  $92\text{ мас. \% Cu}_2\text{O}$  і  $8\text{ мас. \% SiO}_2$ . Кількість  $\text{SiO}_2$  в точці евтектики невелика порівняно з  $\text{Cu}_2\text{O}$ , що передбачає високу стійкість футеровок на основі кварциту при виплавці латуні та бронзи.

Аналіз діаграми стану  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  показав, що вона є простою евтектичною. При температурі експлуатації футеровки ( $1200 - 1250^\circ\text{C}$ ) і застосуванні в її складі  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $2 - 5\text{ мас. \%}$ ) в якості спікаючої добавки, в композиціях цієї системи утворюється тридиміт і незначна кількість розплаву, що дозволяє отримати плівку боросилікатного скла на поверхні футеровки, яка має

високу стійкість до розплаву латуні та бронзи. Тому подальші дослідження проводились з масами на основі кварциту (табл. 7). Для підвищення хімічної стійкості в склад набивних мас окрім кварциту вводили циркон, хромомагnezит та оксид цинку, а для спікання – борну кислоту. Властивості цих композицій наведено в табл. 8.

Встановлено, що введення оксиду цинку в маси на основі кварциту сприяє утворенню на поверхні зерен кварцу плівки вілеміту, яка захищає зерна кварцу від дії агресивних інгредієнтів латуні та бронзи. Це підтверджується петрографічними дослідженнями набивних мас після їх експлуатації в індукційних печах.

Таблиця 7

Масовий склад (%) композицій на основі кварциту

Марка зразків	Кварцит фракції		Хромомагnezит фракції $\leq 0,5$ мм	Циркон	Оксид цинку	Борна кислота
	0,5 – 2,5 мм	$\leq 0,5$ мм				
K <sub>14</sub>	40	–	30	20	5	5
K <sub>19</sub>	50	–	20	20	5	5
K <sub>21</sub>	40	20	25	5	5	5
K <sub>22</sub>	40	20	20	10	5	5
K <sub>23</sub>	40	20	15	15	5	5
K <sub>24</sub>	40	20	10	20	5	5
K <sub>26</sub>	40	30	20	5	–	5
K <sub>27</sub>	40	40	10	5	–	5
K <sub>28</sub>	40	50	–	5	–	5
K <sub>29</sub>	40	30	15	10	2	3
K <sub>30</sub>	40	40	5	10	2	3
K <sub>ц1</sub>	35	35	15 (SiC)	10	2,5	2,5
K <sub>ц2</sub>	40	50	2 (SiC)	5	1,0	2,0
K <sub>ц3</sub>	40	40	5 (SiC)	10	2,0	3,0
K3	44,5	40	13 (SiC)	–	–	2,5
Kx4	50	–	45	–	–	5
Kx5	40	20	35	–	–	5
Kx6	40	30	25	–	–	5

Властивості композицій на основі кварциту

Марка зразків	Відкрита поруватість, По, %	Межа міцності на стиск, [ $\sigma_{сж}$ ], МПа	Термостійкість (кількість теплозмін)	Металостійкість, (роз'їдання розплавом латуні, мм)
K <sub>14</sub>	25,8	19,1	10	1,2
K <sub>19</sub>	24,0	27,0	12	3,2
K <sub>21</sub>	25,0	36,1	20	2,9
K <sub>22</sub>	22,5	38,4	22	2,1
K <sub>23</sub>	20,0	54,0	12	2,0
K <sub>24</sub>	19,6	46,3	14	2,3
K <sub>26</sub>	23,8	22,0	35	0,7
K <sub>27</sub>	20,5	25,0	61	1,0
K <sub>28</sub>	17,4	28,1	63	1,4
K <sub>29</sub>	16,6	24,5	15	1,8
K <sub>30</sub>	17,0	22,6	22	1,1
K <sub>ц1</sub>	20,4	38,0	23	0,3*
K <sub>ц2</sub>	17,0	28,5	63	1,2*
K <sub>ц3</sub>	22,0	13,3	40	8,5*
K <sub>З</sub>	19,7	20,1	21	1,5
K <sub>х4</sub>	23,6	30,4	27	0,05
K <sub>х5</sub>	19,7	36,4	32	0,03
K <sub>х6</sub>	22,9	28,1	25	1,2

Показано, що введення в набивні маси на основі кварциту циркона суттєво збільшує металостійкість футеровки. Так для набивних мас, призначених для футеровки печей виплавки латуні, оптимальною є кількість циркона 5 мас. % (K<sub>26</sub>), а для футерівки печей виплавки бронзи – 10 мас. % (K<sub>ц1</sub>). Аналіз експериментальних даних (табл. 8) показав, що в якості основи для футеровок печей виплавки латуні найбільш придатні маси, які включають кварцит, борну кислоту, хроміт (K<sub>х4</sub>, K<sub>х5</sub>, K<sub>х6</sub>), а для печей плавки бронзи – маси, які включають кварцит, циркон, оксид цинку, борну кислоту (K<sub>ц1</sub>, K<sub>ц2</sub>).

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

Розроблено технологію теплоізоляційних виробів на основі мулітокремнеземистого волокна і алюмо- та магнійфосфатних зв'язуючих; розроблена технологічна інструкція (затверджена ХДПУ № 207.1183.25.2.0001.087) на процес виготовлення мулітокремнеземистих плит з застосуванням алюмофосфатного зв'язуючого. Здійснено випуск дослідно-промислових партій мулітокремнеземистих плит в умовах ВАТ "Сіверський комбінат" (м. Сіверськ, Донецької обл.) з наступним промисловим випробуванням в випалювальній печі ДП "Артемівський завод стінових матеріалів" (м. Артемівськ, Донецької обл.).

Розроблено технологію вогнетривкого цементу на основі композицій системи  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ . В лабораторії в'язучих матеріалів Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" виготовлено дослідну партію вогнетривкого цементу, вогнетривкого заповнювача і на їх основі виготовлено партію комплектуючих виробів крипових печей, які впроваджені в умовах ВАТ "Український науково-дослідний інститут вогнетривків ім. А.С. Бережного" (м. Харків) і Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Загальний економічний ефект від впровадження розроблених складів вогнетривких цементів склав 172000 грн.

Розроблено технологію жаростійкого цементу на основі композицій системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . На Харківському дослідному цементному заводі виготовлені промислові партії жаростійкого цементу, який застосовано при виготовленні вогнетривких блоків. Промислові випробування вогнетривких блоків проведені в футеровці обертової печі ВАТ "БАЛЦЕМ" (м. Балаклея, Харківська обл.). Економічний ефект від впровадження вогнетривких блоків в футеровці обертової печі склав 192000 грн.

Розроблено технологію високовогнетривкого цементу і виробів на основі композицій системи  $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . На кафедрі матеріалів реакторобудування Харківського національного університету ім. Каразіна проведено випробування вогнетривких виробів та їх впровадження для стін високотемпературної печі, а також тиглів для спікання високотемпературних оксидних матеріалів, що дало змогу отримати економічний ефект в розмірі 50000 грн.

Розроблено технологію набивної маси на основі композицій систем  $\text{ZnO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  для футеровки індукційних каналних печей для плавки мідьвміщуючих сплавів, яку застосовано на ВО "Харьковвторцветмет" (м. Харків). Економічний ефект від впровадження набивної маси склав 39000 грн.

**У додатках** наведено прикладні програми оцінки температури евтектики багатокомпонентних систем, термодинамічного аналізу можливості протікання фізико-хімічних реакцій, геометро-топологічної характеристики фаз системи; наведено акти випуску експериментальних, дослідно-промислових партій та впровадження в виробництво розробок вогнетривких і жаростійких неформованих матеріалів, розрахунки економічної ефективності.

## ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливу науково-прикладну проблему – розроблено наукові основи одержання нових видів вогнетривких та жаростійких неформованих матеріалів на основі композицій системи  $RO-R_2O_3-RO_2-P_2O_5$ . Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовані такі висновки:

1. Отримано нові дані про субсолідусну будову багатокомпонентних систем:

- розроблено методику оцінки поверхні ліквідусу і програмне забезпечення, що дозволяє графічно і аналітично обробляти і реалізовувати моделі будови багатокомпонентних систем;

- розраховано термодинамічні константи і сформовано базу термодинамічних даних для сполук системи  $RO-R_2O_3-RO_2-P_2O_5$  ( $RO = MgO, CaO, ZnO, SrO$ ;  $R_2O_3 = B_2O_3, Al_2O_3$ ;  $RO_2 = SiO_2, ZrO_2$ );

- отримано нові наукові дані щодо субсолідусної будови чотирикомпонентних систем  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ ,  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ ,  $ZnO-ZrO_2-SiO_2-B_2O_3$ ,  $ZnO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5$ ,  $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5$ ,  $MgO-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5$ ,  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ , доповнено знання щодо будови систем  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $CaO-SrO-Al_2O_3-ZrO_2$ , проведено їх тетраедрацію; надано повну геометро-топологічну характеристику фаз системи;

- науково обґрунтовано методологію розробки вогнетривких і жаростійких матеріалів на основі композицій системи  $RO-R_2O_3-RO_2-P_2O_5$ , яка дозволила виділити найбільш технологічні області складів в багатокомпонентних системах і визначити умови синтезу заданих фаз в розробляємих матеріалах.

2. Встановлено особливості процесів фазо- та структуроутворення при формуванні композиційних матеріалів на основі мулітокремнеземистого волокна і фосфатних зв'язок під дією підвищених температур. Виявлено, що саме в місцях контактів алюмофосфатної зв'язки з мулітокремнеземистим волокном відбувається упорядкування склофази за рахунок утворення стійких угруповань  $[AlO_4]-[PO_4]$ , де тетраedr  $[AlO_4]$  є спільним як для склофази алюмосилікатних волокон, так і для алюмофосфатного зв'язуючого. Доведено позитивний вплив алюмофосфатної зв'язки на уповільнення росту кристалів муліту, що підвищує термостабільність волокнистих матеріалів та їх експлуатаційні властивості при дії температур до  $1400^{\circ}C$ .

3. З застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу встановлено особливості гідратації і тверднення цементів в системах  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $CaO-SrO-Al_2O_3-ZrO_2$ . Виявлено, що міцність цементного каменя в початковий період тверднення в залежності від фазового складу клінкеру обумовлена гідратацією алюмінатів кальцію і стронцію, а в більш пізні строки – за рахунок збільшення долі гідросилікатних фаз. Це дозволяє отримати широкий асортимент вогнетривких та жаростійких неформованих матеріалів.

4. Показано, що введення в набивні маси на основі кварциту циркону суттєво збільшує металостійкість футеровки при плавці мідьвміщуючих сплавів. Так, для набивних мас, призначених для футеровки печей виплавки латуні, оптимальною є кількість циркона 5 мас. %, а для футеровки печей виплавки бронзи – 10 мас. %. В якості основи для футеровок печей виплавки латуні найбільш придатні маси, що включають кварцит, борну кислоту, хроміт, а для печей плавки бронзи – маси, що включають кварцит, циркон, оксид цинку, борну кислоту.

5. Розроблено технологію теплоізоляційних виробів на основі мулітокремнеземистого волокна і алюмо- та магнійфосфатних зв'язуючих та технологічну інструкцію (затверджена ХДПУ № 207.1183.25.2.0001.087) на процес виготовлення мулітокремнеземистих плит з застосуванням алюмофосфатного зв'язуючого. Здійснено випуск дослідно-промислових партій мулітокремнеземистих плит в умовах ВАТ “Сіверський комбінат” (м. Сіверськ, Донецької обл.) з наступним промисловим випробуванням в випалювальній печі ДП “Артемівський завод стінових матеріалів” (м. Артемівськ, Донецької обл.).

6. Розроблено технологію вогнетривкого цементу на основі композицій системи  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ . В лабораторії в'язучих матеріалів Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” виготовлено дослідну партію вогнетривкого цементу, вогнетривкого заповнювача і на їх основі виготовлено партію комплектуючих виробів криптолових печей, які впроваджені в умовах ВАТ “Український науково-дослідний інститут вогнетривів ім. А.С. Бережного” (м. Харків) і Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

7. Розроблено технологію жаростійкого цементу на основі композицій системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . На Харківському дослідному цементному заводі виготовлені промислові партії жаростійкого цементу, який застосовано при виготовленні вогнетривких блоків. Промислові випробування вогнетривких блоків проведені в футеровці обертової печі ВАТ “БАЛЦЕМ” (м. Балаклея, Харківська обл.).

8. Розроблено технологію високовогнетривкого цементу і виробів на основі композицій системи  $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . На кафедрі матеріалів реакторобудування Харківського національного університету ім. Каразіна проведено випробування вогнетривких виробів для стін високотемпературної печі, а також тиглів для спікання високотемпературних оксидних матеріалів.

9. Розроблено технологію набивної маси для футерівки індукційних каналних печей для плавки мідьвміщуючих сплавів і застосована на ВО “Харьковвторцветмет” (м. Харків).

10. Виконані теоретичні дослідження дозволили сформулювати базу даних по будові системи  $\text{RO-R}_2\text{O}_3\text{-RO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , яка включає діаграми стану, характеристики елементарних тетраедрів, термодинамічні і геометро-топологічні характеристики індивідуальних сполук, температури



і складу евтектик, яка разом з розробленою методологією субсолідусної будови систем та розробки технологій на цій основі може бути покладена в основу дослідження більш складних багатоконпонентних систем, використана при проведенні наукових досліджень і проектуванні нових складів матеріалів різноманітного призначення, застосована в навчальному процесі у рамках курсів: “Фізична хімія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів”, “Фазові рівноваги і діаграми стану багатоконпонентних систем”, “Планування експерименту в технологічних дослідженнях” і виконанні дипломних робіт на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалюй НТУ “ХП”, і стала основою навчального посібника “Фізико-хімічні системи тугоплавких, неметалічних і силікатних матеріалів”.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бережний А.С., Пітак Я.М., Пономаренко О.Д., Соболев Н.П. Фізико-хімічні системи тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів: Навчальний посібник. - К.: НМК ВО, 1992.- 172 с.

Здобувачем підготовлено глави 7 та 8 навчального посібника, які пов'язані з темою дисертації.

2. Дегтярева Э.В., Боярина И.Л., Кабакова И.И., Криворучко П.П., Мирошник Л.В., Пьяных Н.Л., Питак Я.Н., Крупкина Н.Г. Исследование различных типов глинозема для производства корундовых огнеупоров // Огнеупоры. – М., 1984. - № 12. - С. 7-12.

Здобувачем виконано комплексне дослідження формування структури і властивостей корундових вогнетривів.

3. Питак Я.Н., Нагорный А.О., Шабанова Г.Н. О субсолидусном строении системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 1997. - № 9. – С. 19-21.

Здобувачем проведено узагальнення результатів дослідження будови системи C-A-S-P та надано геометро-топологічну характеристику фаз.

4. Питак Я.Н. Геометро-топологическая характеристика фаз системы  $\text{MgO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  // Сборник научных трудов ХГПУ “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков: ХГПУ, 1998. - Вып. 6, Ч. 3. - С.139-142.

5. Питак Я.Н. Субсолидусное строение системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  и ее значение в технологии огнеупоров // Сборник научных трудов УкрНИИОгнеупоров - Харьков: Каравелла, 1998. - С. 152-158.

6. Питак Я.Н. Строение системы  $\text{ZnO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_3$  // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 1999.- Вып.26.– С. 45-48.

7. 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 узагальнено результати досліджень будови області  $AlPO_4 - Mg_3P_2O_8 - Al_6Si_2O_{13} - SiO_2 - Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  системи  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$ . Надано характеристику бінарних та потрійних перерізів.

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

Здобувачем обґрунтовано оптимальні склади та технологічні параметри синтезу теплоізоляційних матеріалів на основі МКРР-130.

9. Питак Я.Н. О субсолидусном строении системы  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - P_2O_5$  и ее применении в технологии огнеупоров // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІ вогнетривів ім. А.С.Бережного” - Харків: Каравелла, 2000. - № 100. - С. 90-94.

10. Питак Я.Н., Проскурня Е.М. О субсолидусном строении области  $CaAl_4O_7 - Ca_7Al_6ZrO_{16} - CaAl_2O_4 - CaZrO_3 - SrZrO_3 - SrAl_2O_4$  системы  $CaO - SrO - Al_2O_3 - ZrO_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2000. - № 10. - С. 28-31.

Здобувачем обґрунтовано оптимальну область отримання вогнетривких цементів та запропоновано методику дослідження системи.

11. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. Изучение фазовых превращений в волокнистых композитах на основе МКРВ-АФС в интервале температур 1000-1300°C // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” - Харків: НТУ “ХПІ”, 2001.-№ 3. С. 146-149.

Здобувачем досліджено процеси фазоутворення в волокнистих композитах при 1000-1300°C та встановлено їх властивості.

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

Здобувачем висунуто гіпотезу щодо сповільнюючої дії алюмофосфатного зв'язуючого на процес рекристалізації мулітокремнеземистого волокна та доведено її експериментально.

13. Пітак Я.М., Проскурня О.М. Вогнетривкий цемент на основі алюмінатів та цирконатів лужноземельних елементів // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІ вогнетривів ім. А.С.Бережного” - Харьков: Каравелла, 2001. -№ 101. - С. 109-112.

Здобувачем обґрунтовано оптимальні склади синтезу вогнетривких цементів на основі алюмінатів та цирконатів лужноземельних елементів.

14. Лисачук Г.В., Питак Я.Н., Питак О.Я. Термодинамический анализ реакций и модель диаграммы плавкости системы  $ZnO - Al_2O_3 - TiO_2$  // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІ-Вогнетривів ім. А.С.Бережного” - Харків: Каравелла, 2002. - №102. - С. 122-125.

Здобувачем з використанням методики термодинамічних розрахунків визначено співіснування фаз в системі Zn-A-T, встановлено її будову.

15. Питак Я.Н. О субсолидусном строении системы  $MgO - ZrO_2 - SiO_2 - P_2O_5$  и ее значении в технологии огнеупоров // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. - Харків: НТУ “ХПІ”, 2002. - №16. - С. 77-81.

16. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В., Федорова В.Е. Эффективные теплоизоляционные материалы волокнистой структуры на основе системы  $Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - P_2O_5$  // Строительные материалы и изделия. - К., 2002. - №2. - с.18-20.

Здобувачеві належить узагальнення та інтерпретація результатів рентгенофазового аналізу та процесів фазоутворення теплоізоляційних матеріалів під впливом температур.

17. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. Изучение строения системы  $Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - P_2O_5$  в области субсолидуса // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. - Харків: НТУ “ХПІ”, 2002. - №17. - С. 66-70.

Здобувачем вивчено будову системи A-S-M-P, проведено її тетраедрацію, надано геометро-топологічну характеристику фаз.

18. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. Субсолидусное строение системы  $Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - P_2O_5$  // Стекло и керамика – М., 2003. - № 5. - С. 27-29.

Здобувачем обґрунтовано вибір вогнетривких композицій з урахуванням температур евтектик, ймовірності існування фаз, об’єму тетраєдрів.

19. Лисачук Г.В., Питак Я.Н., Питак О.Я. О строении некоторых областей системы  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3$ . // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривівв імені А.С.Бережного”. – Харків: Каравелла, 2003. – С. 139-145.

Здобувачем встановлено співіснування фаз та субсолидусну будову області  $CaO - Ca_3V_2O_6 - CaAl_2O_4 - Ca_2Al_2SiO_7 - Ca_2SiO_4$  системи C-A-S-B.

20. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. О влиянии алюмофосфатного связующего на кристаллизацию муллитокремнеземистых волокон. // Новые огнеупоры. – М., 2004. - № 4. - С. 41 – 43.

Здобувачем з застосуванням сучасних методів досліджень вивчені процеси фазоутворення на контакті волокно - зв'язка і визначено позитивний вплив алюмофосфатного зв'язуючого на термостабільність волокон.

21. Семенченко Е.А., Шабанова Г.Н., Питак Я.Н., Непорядкина М.А. Получение шпильсодержащих цементов с использованием нетрадиционных видов сырья // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. - Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. - № 15. - С. 81-84.

Здобувачем обґрунтовано можливість використання відходів содового виробництва при синтезі жароміцних цементів в системі С-М-А-С.

22. Питак Я.Н., Лисачук Г.В., Питак О.Я. Термодинамический анализ реакций и модель диаграммы плавкости системы  $ZnO - Al_2O_3 - MgO$  // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” - Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. - № 32.- С. 42-46.

Здобувачем проведено розрахунки термодинамічної вірогідності протікання реакцій в системі Zn-А-М, визначено співіснування фаз і досліджено будову системи.

23. Питак Я.Н., Приходько Ю.Е. Изучение типов защитных покрытий и разработка состава смеси для ремонта огнеупорной кладки коксовых печей. // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. - Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. - № 33. - С. 17-20.

Здобувачу належить узагальнення та інтерпретація рентгенофазового та петрографічного аналізу покриттів на основі композиції  $SiO_2-Al_2O_3-Si-Al$ .

24. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. Исследование процесса формирования волокнистого композита при нагревании // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.- Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. - № 34. - С. 97-101.

Здобувачем встановлено механізм з'єднання мулітокремнеземистих волокон алюмофосфатним зв'язуючим.

25. Лисачук Г.В., Питак Я.Н., Питак О.Я. Моделирование поверхности ликвидуса системы  $ZnO - MgO - TiO_2$  // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів імені А.С. Березного”. - Харків: Каравела, 2004. - № 104. - С. 94-99.

Здобувачем запропоновано рівняння для побудови поверхні ліквідусу, визначено співіснуючі фази системи  $ZnO - MgO - TiO_2$ .

26. Лисачук Г.В., Питак Я.Н., Питак О.Я. О строении системы  $ZnO-CaO-TiO_2$  // Вестник науки и техники. – Харьков: НТУ “ХПИ”, ООО “ХДНТ”, 2004. - № 1. – С. 66-70.

Здобувачем доведено ймовірність протікання реакцій в системі  $ZnO-CaO-TiO_2$  та надано характеристики евтектик в підсистемах.

27. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Зеленцов С.З., Проскурня Е.М., Семенченко Е.М. Огнеупорные цементы на основе алюминатов, силикатов и цирконатов кальция // Тематический отраслевой сборник. - Харьков: УГНИИО, 1993. - С. 156-160.

Здобувачем обґрунтовані оптимальні області одержання вогнетривкого цементу в системах С-А-Z, С-Z-S.

28. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Нагорный А.О., Лях А.С. Физико-химические основы получения огнеупорных цементов на основе алита и четырехкальциевого фосфата // Тематический отраслевой сборник.- Харьков: УГНИИО, 1994. - С. 181-183

Здобувачем обґрунтовано можливість отримання вогнетривких цементів в перерізі  $MgO-Ca_3SiO_5-Ca_4P_2O_9$ .

29. Шабанова Г.Н., Скрылева М.В., Питак Я.Н., Тараненкова В.В. Исследование продуктов гидратации огнеупорных цементов на основе алюминатов, силикатов, и цирконатов кальция.- Разработка, производство и применение высококачественных огнеупоров: Тематический отраслевой сборник.- Харьков: УГНИИО, 1994, с.173-180.

Здобувачем з застосуванням сучасних методів досліджень визначено фази, що утворюються при гідратації вогнетривкого цементу системи С-А-Z-S.

30. Питак Я.Н., Тараненкова В.В., Шабанова Г.Н., Ткачева З.И. Огнеупорные цементы на основе составов псевдосистемы  $Ca_2SiO_4 - CaAl_2O_4 - CaZrO_3 - Ca_7Al_6ZrO_{18}$  // Сборник научных трудов УкрНИИОгнеупоров. - Харьков: Основа, 1995. - С. 46-48.

Здобувачем оптимізовано склади вогнетривких цементів в системі С-А-Z-S.

31. Скородумова О.Б., Семченко Г.Н., Питак Я.Н., Кобец Н.Ю., Тюнин С.В. Синтез кордиерита золь-гель методом. // Сборник научных трудов УкрНИИОгнеупоров -Харьков: Основа, 1995, с.137-141.

Здобувачем доведено можливість використання хлориду магнію у вигляді відходу титанового виробництва для синтезу стехіометричного кордіериту.

32. Питак Я.Н., Семенченко Е.А., Шабанова Г.Н., Нагорный А.О., Проскурня Е.М. Рециркуляция вторичных ресурсов в технологии огнеупорных вяжущих материалов // Сборник научных трудов УкрНИИОгнеупоров. - Харьков: Каравелла, 1996. - С. 184-188.

Здобувачем запропоновано застосування відходів Первомайського хімкомбінату та Никитовського вогнетривкого заводу при синтезі Q-цементу.

33. Питак Я.Н., Проскурня Е.М., Шабанова Г.Н., Кравченко И.Г. Специальные цементы на основе составов сечения  $CaAl_2O_4 - SrAl_2O_4 - SrZrO_3$  // Сборник научных трудов УкрНИИ-Огнеупоров. - Харьков: Каравелла, 1996. -с.181-183.

Здобувачем обґрунтовано оптимальні склади та технологічні параметри синтезу вогнетривких цементів в перерізі СА-SiA-SrZ.

34. Семенченко Е.А., Шабанова Г.Н., Питак Я.Н. Комплексное использование отходов производства в строительной индустрии // Цемент. - СПб, 1997. - № 1. - С. 27-29.

Здобувачем доведена можливість використання твердих відходів содового виробництва для одержання цементів в системі  $CA-MA-C_2S$ .

35. Питак Н.В., Питак Я.Н. Серова Л.В., Чурилова Ю.В., Чурилов В.В. О строении сечения  $Al_6Si_2O_{13} - SiO_2 - Mg_3P_2O_8$  в области ликвидуса. // Сборник научных трудов ХГПУ: "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье".- Харьков:ХГПУ, 1998. - С. 143-145.

Здобувачем визначено області вогнетривких композицій в перерізі  $M_3P-A_3S_2$ .

36. Нагорный А.О., Питак Я.М. Дослідження міжфазної взаємодії в системі  $CaCO_3 - Al_2O_3 - H_3PO_4$  для створення механохімічного в'язучого. // Вестник ХГПУ, 1999. Вып. 26. , с.64-66.

Здобувачем досліджені процеси міжфазної взаємодії карбонату кальцію, глинозему та ортофосфорної кислоти.

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

Здобувачем надано огляд сучасних волокнистих вогнетривких матеріалів, обґрунтовано можливість отримання вогнетривких волокнистих виробів з фосфатними зв'язуючими з підвищеною температурою експлуатації.

38. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В., Балабай А.Ю. Изучение взаимодействия твердых фосфатных связок с волокнистым наполнителем. //Збірник наукових праць ВАТ "УкрНДІвогнетривів ім. А.С.Бережного" №101.- Харьков: Каравелла, 2001, .- с. 151-156.

Здобувачем досліджено процеси фазоутворення та формування структури при виготовленні волокнистих композитів на твердих фосфатних зв'язуючих.

39. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. Фазовые равновесия в системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - P_2O_5$ . // Вестник БелГТАСМ, №5.- Белгород: БелГТАСМ, 2003.- с.217-219.

Здобувачем здійснено термодинамічний аналіз реакцій та встановлено співіснуючі фази в системі  $Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - P_2O_5$ .

40. Патент України 57285А МПК 6 C04B38/02 Композиція для виготовлення теплоізоляційних виробів / Питак Я.М., Чурилова Ю.В.; Заявл. 11.07.2002; Опубл. 16.06.2003; Бюл. № 6. – 2 с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо найновітніших досягнень в напрямку теплоізоляційних матеріалів, запропоновано склади цих матеріалів.

41. Шихта для изготовления керамики: А.с. 1122638 А СССР, МКИ 3 С 04 В 35/10/ Я.Н. Питак, Н.Г. Крупкина, В.П. Жильцов, Н.Л. Пьяных, П.П. Криворучко, И.И. Кабакова, И.Л.

Боярина, В.С. Праско (СССР).– № 3574084/29–33; Заявл. 07.04.83; Опубл. 07.11.84, Бюл. № 41.– 4 с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо досягнень в виробництві корундової кераміки, запропоновані склади корундової кераміки.

42. Огнеупорная масса: А.с. 1165665 СССР, С 04 В 35/14 / Е.Ю. Жуковина, С.П. Кривилева, Т.Н. Безрук, А.С. Бережной, Я.Н. Питак, А.И. Ганенко, Н.А. Герцук, Ю.И. Безобразов (СССР). – № 3700860/29–33; Заявл. 15.02.84; Опубл. 07.07.85, Бюл. №25. – 4 с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо досягнень в області вогнетривких матеріалів, запропоновані склади вогнетривких мас.

43. Состав шликера для огнеупорного покрытия: А.с. 1066973 СССР; С 04 В 41/06 / Г.Д. Семченко, Я.Н. Питак, О.А. Балабан, Н.Е. Беспалов, О.П. Шмыгуль, А.И. Лучинская, В.И. Подпригора (СССР). – №3504193/29–33; Заявл. 30.08.82; Опубл. 15.01.84; Бюл. №2. – 3 с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо виготовлення вогнетривких покриттів, запропоновано склади шлікера для вогнетривкого покриття.

44. Бережной А.С., Питак Я.Н., Безрук Т.Н., Жуковина Е.Ю. Неформованные материалы на базе системы  $ZrO_2 - SiO_2 - V_2O_3 - ZnO$  для тепловых агрегатов цветного литья. Высокотемпературная химия силикатов и оксидов.// Тезисы докладов 6-го Всесоюзного совещания. - Ленинград: "Наука" Ленинградское отделение, 1988.-с.328-329.

Здобувачем з застосуванням термодинамічного методу встановлено субсолідусну будову підсистеми  $ZnO-ZrO_2-SiO_2$ .

45. Бережной А.С., Питак Я.Н. О субсолидусном строении системы  $ZrO_2 - SiO_2 - ZnO - V_2O_3$ . //Тез докл. Всес. Конф. "Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении".- Белгород: БТИСМ, 1989.- ч.2 с.80.

Здобувачем визначено ймовірність існування фаз в системі  $ZrO_2 - SiO_2 - ZnO - V_2O_3$  та характеристики евтектик в елементарних тетраедрах.

46. Питак Я.Н. О субсолидусном строении системы  $CaO - ZrO_2 - SiO_2 - P_2O_5$ . //Тез. докл. научно-техн. конф. "Экономия ресурсов при производстве и применении огнеупоров и использовании отходов.- Харьков: УНИИО, 1992, с.10-11.

47. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В. Расчетные методы построения диаграмм эвтектических систем с применением ЭВМ.- Тезисы докладов конференции "Компьютер: наука, техника, технология, здоровье".- Харьков, Мишкольц: ХПИ, МУ, 1993, с.142-143.

Здобувачем запропонована методика визначення характеристик евтектики і побудови поверхні ліквідусу в багатокомпонентних системах.

48. Шабанова Г.Н., Илюха Н.Г., Тараненкова В.В., Ткачева З.И., Питак Я.Н., Романовский А.Г. Коррозионностойкие материалы на основе алюминатов щелочноземельных элемен-

тов// Збірник матеріалів міжнародн. конференції-виставки “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів”, Львів, 1994, с.82.

Здобувачем узагальнено результати досліджень по синтезу корозійностійких цементів на основі алюмінатів лужноземельних елементів.

49. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Нагорный А.О., Геометро-топологическая характеристика системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  с использованием ЭВМ. // Материалы международной научно-технической конференции “Информационные технологии: наука, техника, образование, здоровье”. -Харьков, Мишкольц: ХГПУ, МУ, 1995, с.58.

Здобувачем визначено геометро-топологічні характеристики фаз системи  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ .

50. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Проскурня Е.М., Романовский А.Г. Основы получения высокоогнеупорных материалов в области  $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaZrO}_3\text{-SrAl}_2\text{O}_4\text{-SrZrO}_3$  системы  $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . // Тезиси доповідей Міжнародної науково-технічної конференції "Розвиток технічної хімії в Україні".-Харків: ХДАЗТ,1995, вип. 2, с.32.

Здобувачем досліджено будову псевдосистеми  $\text{CA-CZ-SrA-SrZ}$ .

51. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Проскурня Е.М., Тараненкова В.В., Физико-химические основы получения огнеупорных цементов на основе композиций системы  $\text{CaO - Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  // Тезисы Всероссийского совещания "Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики".-Москва, 1995, с. 27-28.

Здобувачем проведено оцінку евтектичних перерізів в системі  $\text{C-A-Z-S}$ .

52. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Проскурня Е.М., Семенченко Е.А. Геометрическая характеристика элементов системы  $\text{CaO - SrO - Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ .// Материалы международной научно-технической конференции “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков, Мишкольц, Магдебург: ХГПУ, МУ, МГУ, 1996, с.152.

Здобувачем надано геометро-топологічну характеристику фаз системи  $\text{CaO - SrO - Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ .

53. Nagorny A., Shabanova G., Pitak Ya. Using of Mechanic-chemical Method the Phosphates Containing Binders Obtaining for.//13<sup>th</sup> International Conference on Building Materials. “13.ibausil”.-Weimar.-1997.- V.2- p.445-450.

Здобувачем запропоновано застосування механо-хімічного методу при синтезі в'язучих композицій в системі  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ .

54. Питак Я.Н. Строение системы  $\text{MgO - ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  и её использование в технологии огнеупоров.// Международная научно-техн. конференция "Эффективные огнеупоры на рубеже 21 столетия".- Харьков: Каравелла, 2000, с.30.



55. Питак Н.В., Питак Я.Н. Перспективы развития исследований в области огнеупоров в начале 21 века.// *Праці міжнародної науково-методичної конференції “Інженерна освіта на межі століть: традиції, проблеми, перспективи (до 115 річниці Харківського державного політехнічного університету)”*.- Харків: ХДПУ, 2000, с.190.

Здобувачем надано аналіз перспектив розвитку виробництва неформованих вогнетривких матеріалів в XXI столітті.

56. Pitak Ya., Taranenkova V. Sub-solidus phase equilibria in the system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ . 14-th International Congress of Chemical and Process Engineering “CHISA 2000”. 27-31 August 2000, Praha, Czech Republic. P.337.

Здобувачем узагальнено результати досліджень системи C-A-Z-S з залученням фаз  $\text{C}_6\text{Z}_{19}$ ,  $\text{C}_2\text{Z}_7$ ,  $\text{CZ}_4$ .

57. Проскурня Е.М., Питак Я.Н., Евкова Е.И. Огнеупорные алюмостронцийциркониевые материалы. // *Международная научно-техническая конференция “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”*. – Харьков: Каравелла, 2001, с.30-31.

Здобувачем узагальнені результати досліджень вогнетривких алюмостронційцирконієвих матеріалів в системі C-Sr-A-Z.

58. Питак Я.Н., Чурилова Ю.В. Оценка областей огнеупорных составов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5$ . // *Международная научно-техническая конференция “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”*. – Харьков: Каравелла, 2002, с. 48-49.

Здобувачем проведено розрахунки евтектик та ступіню асиметрії в системі A-S-M-P, надано рекомендації щодо використання композицій системи.

59. Питак Я.Н. О строении системы  $\text{ZnO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  и ее значении в технологии огнеупорных материалов.// *Тез докл. Международной научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”*.- Харьков: Каравелла, 2004.- с.40-41.

60. Ya. Pitak, V. Taranenkova Application of topological graphs for studying the quaternary oxide systems // *International Conference “Geometric Topology: Infinite – Dimensional Topology, Absolute Extensors, Applications”* (Lviv, May 26 – 30, 2004), Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2004, p 49 – 50.

Здобувачем запропоновано використання топологічних графів для визначення будови багатокомпонентних систем.

61. Питак Я.Н. Композиционные материалы на основе алюмосиликатных волокон и фосфатных связующих // *Композиційні матеріали: Тези доповідей III Міжнародна наук. – тех.*

нічна конференція (9 – 11 червня 2004р, м. Київ), - К.: ІВЦ „Видавництво „Політехніка””, 2004, с. 57.

62. Питак О.Я., Лисачук Г.В., Питак Я.Н. О строении четырехкомпонентной системы  $ZnO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  // Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф. ”Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности ”, 26-27 апреля 2005г.- Харьков: Каравелла, 2005.-с.50.

Здобувачем надано характеристику системи Zn-M-A-S, визначено об’єми елементарних тетраедрів та температури евтектик.

## АНОТАЦІЇ

**Пітак Я. М. Вогнетривкі та жаростійкі неформовані матеріали на основі композицій системи  $RO-R_2O_3-RO_2-P_2O_5$ . – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2005.

Дисертація присвячена розробці наукової концепції створення вогнетривких та жаростійких неформованих матеріалів на основі композицій системи  $RO-R_2O_3-RO_2-P_2O_5$ . Досліджено субсолідусну будову чотирикомпонентних систем: M-A-S-P, C-A-S-P, Zn-Z-S-B, Zn-A-Z-S, C-M-S-P, A-Z-S-P, M-Z-S-P, C-A-S-B, C-A-Z-S, C-M-A-S, C-Sr-A-Z. Визначено співіснуючі фази в системах, виконано триангуляцію потрійних підсистем та тетраедрацію чотирикомпонентних систем, визначено їх об’єми та ступінь асиметрії, побудовано топологічний граф взаємозв’язку елементарних тетраедрів, надано геометро-топологічну характеристику фаз систем, проведено оцінку евтектичних температур в перерізах систем та побудовано поверхні ліквідусу перетинів. На підставі фізико-хімічних досліджень систем розроблено принципи одержання нових вогнетривких та жаростійких неформованих матеріалів.

Розроблені нові склади вогнетривких теплоізоляційних матеріалів, жаростійких та вогнетривких цементів та бетонів на їх основі, набивних мас з високими фізико-механічними та технічними властивостями. Встановлено закономірності фазоутворення, та розроблено принципи одержання цих матеріалів.

**Ключові слова:** вогнетривкі цементи, теплоізоляційні матеріали, технологія, фазові рівноваги в багатокомпонентних оксидних системах, твердофазовий синтез, структуроутворення, гідратація.

**Питак Я.Н. Огнеупорные и жаростойкие неформованные материалы на основе композиций системы  $RO-R_2O_3-RO_2-P_2O_5$ . – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2005.

Диссертация посвящена разработке научной концепции создания огнеупорных и жаростойких материалов на основе композиций системы  $RO-R_2O_3-RO_2-P_2O_5$ . Исследовано субсолидусное строение четырехкомпонентных систем:  $M-A-S-P$ ,  $C-A-S-P$ ,  $Zn-Z-S-B$ ,  $Zn-A-Z-S$ ,  $C-M-S-P$ ,  $A-Z-S-P$ ,  $M-Z-S-P$ ,  $C-A-S-B$ ,  $C-A-Z-S$ ,  $C-M-A-S$ ,  $C-Sr-A-Z$ . Определены сосуществующие фазы в системах, проведена тетраэдрация систем, определены объемы элементарных тетраэдров и степени их ассиметрии, построены топологические графы взаимосвязи элементарных тетраэдров, дана геометро-топологическая характеристика фаз систем, проведена оценка эвтектических температур в сечениях систем и построены поверхности ликвидуса сечений. На основе физико-химических исследований систем разработаны принципы получения новых огнеупорных и жаростойких неформованных материалов.

Научно обоснована методология разработки огнеупорных и жаростойких материалов на основе композиций системы  $RO-R_2O_3-RO_2-P_2O_5$ , которая позволяет выделить наиболее технологичные области составов в многокомпонентных системах и определить условия синтеза заданных фаз в разрабатываемых материалах.

Установлены особенности процессов структуро- и фазообразования при формировании композиционных материалов на основе муллитокремнеземистого волокна и различных фосфатных связок под действием высоких температур (композиции на основе систем  $M-A-S-P$ ,  $C-A-S-P$ ,  $A-Z-S-P$ ). Доказано положительное влияние алюмофосфатной связки на повышение термостабильности огнеупорных волокнистых материалов.

Установлены параметры синтеза цементов на основе композиций систем  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $CaO-SrO-Al_2O_3-ZrO_2$ . С использованием метода симплекс-решетчатого планирования определены уравнения регрессии и построены диаграммы “состав-огнеупорность” и “состав-прочность”.

В системе  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  синтезирована фаза Q ( $Ca_{20}Mg_3Al_{26}Si_3O_{68}$ ). Показано, что она обладает гидравлическими вяжущими свойствами. Определены параметры ее синтеза. Установлены фазы, которые образуются при ее гидратации.

Установлены особенности гидратации и твердения цементов в системах  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $CaO-SrO-Al_2O_3-ZrO_2$ , что позволяет получить широкий ассортимент огнеупорных и жаростойких неформованных материалов.

Показано, что перспективными для службы в футеровках тепловых агрегатов для выплавки латуни и бронзы являются набивные массы на основе кварцита (композиции систем

Zn–Z–S–B, Zn–A–Z–S). Установлено, что введение в эти массы циркона и хромомагнезита существенно увеличивает металлоустойчивость футеровок к расплавам латуни и бронзы.

На основе композиций системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--MgO--P}_2\text{O}_5$  разработана технология теплоизоляционных изделий на основе муллитокремнеземистого волокна и алюмо- и магний фосфатных связующих, разработана технологическая инструкция на процесс изготовления муллитокремнеземистых плит с применением алюмофосфатного связующего.

Разработана технология огнеупорного цемента на основе композиций системы  $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ .

Разработана технология жаростойкого цемента на основе композиций системы  $\text{CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ .

Разработана технология высокоогнеупорного цемента и изделий на основе композиций системы  $\text{CaO--SrO--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ .

Разработана технология набивной массы для футеровки индукционных канальных печей для плавки медьсодержащих сплавов.

**Ключевые слова:** огнеупорные цементы, теплоизоляционные материалы, технология, фазовые равновесия в многокомпонентных оксидных системах, твердофазовый синтез, структурообразование, гидратация.

**Pitak Ya. N. Fire-resistant and heat resisting unforming materials on the basis of the system  $\text{RO--R}_2\text{O}_3\text{--RO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$  compositions. – Manuscript.**

Thesis for Doctor of Technical Sciences degree on the speciality 05.17.11 – technology of refractory not metal materials. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2005.

The thesis is devoted to develop scientific conception of creation of fire-resistant and heat resisting materials on the basis of the system  $\text{RO--R}_2\text{O}_3\text{--RO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$  compositions. The sub-solidus structure of the fourcomponent systems has been investigated: M–A–S–P, C–A–S–P, Zn–Z–S–B, Zn–A–Z–S, C–M–S–P, A–Z–S–P, M–Z–S–P, C–A–S–B, C–A–Z–S, C–M–A–S, C–Sr–A–Z. The co-existed phases in the systems have been determined, the tetrahedration for quaternary systems have been carried out, the volumes elementary tetrahedrons have been determined, the topological characteristic of phases of systems have been given. On the basis of phisic-chemical researches of the systems the principles of reception new fire-resistant and heat resisting unforming materials have been developed.

New compositions of materials on the base of rafractories and cements with high physical, mechanical and technical properties have been developed. The principles of phase-formation have been set up and the principles of obtaining these materials have been worked out.

**Key words:** fire-resistant cements, heat-isolation materials, technology, phase balance in multicomponent bariumcontaining oxidized systems, hard-phase synthesis, structure-formation, hydration.

Відповідальний за випуск к.т.н., проф. Бутенко А.М.

Підписано до друку 23.11.2005 р. Формат 60x84/16.

Папір офсетн. Друк – ризографія. Умовн. друк. арк. 1,9.  
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 327

---

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.  
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.  
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4/10

---