

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
„ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Крахмаль Юлія Олександрівна

УДК 666.76-127

Силікаткальцієві легковагі вироби, що отримані прямим твердофазовим синтезом з сировинних матеріалів України

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у ПАТ „Український науково-дослідний інститут вогнетривів імені А.С. Бережного” Міністерства промислової політики України, м. Харків

Науковий керівник: заслужений діяч науки і техніки України,
доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Примаченко Володимир Васильович,
ПАТ „Український науково-дослідний
інститут вогнетривів імені А.С. Бережного”,
директор

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Геворкян Едвін Спартакович,
Український державний університет
залізничного транспорту,
професор кафедри якості,
стандартизації, сертифікації
та технології виготовлення матеріалів

кандидат технічних наук, доцент
Пісчанська Вікторія Вікторівна,
Національна металургійна академія України,
м. Дніпропетровськ, доцент кафедри
металургійного палива та вогнетривів

Захист відбудеться „29” грудня 2015 р. о 15⁰⁰ 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” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий “___” листопада 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Г.М. Шабанова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У світовій практиці для футерівки металотрактів для лиття алюмінію, а також теплоізоляції теплових агрегатів виробництва алюмінію, знайшли широке використання синтезовані силікаткальцієві вироби, що отримують гідротермальною обробкою в автоклаві і подальшою термообробкою. У менших обсягах використовують силікаткальцієві вироби з природного воластоніту. Основна фаза у вказаних виробках представлена низькотемпературною модифікацією воластоніту – β -воластонітом, який при температурі 1125–1150 °С переходить у високотемпературну модифікацію α -воластоніт (псевдоволастоніт), тому фазовий склад виробів зазнає змін при їх експлуатації в теплових агрегатах. Силікаткальцієві вироби характеризуються низькою змочуваністю розплавом алюмінію і відсутністю з ним хімічної взаємодії, а також низькими показниками уявної щільності (300–1300 кг/м³) і теплопровідності (0,12–0,20 Вт/м·К).

В Україні відсутні природний воластоніт і виробництво силікаткальцієвих легковагих виробів як синтезованих, так і з природного воластоніту. Тому на підприємствах з виробництва вторинного алюмінію для футерівки теплових агрегатів (міксерів, плавильних печей) застосовують, в основному, шамотні легковагі вироби вітчизняного виробництва, що мають у~ 2–3 рази більш високі значення теплопровідності у порівнянні з імпортними силікаткальцієвими легковагими виробами. Для футерівки металотракту для лиття алюмінію використовують, в основному, азбестовмісні матеріали, що мають невисокий термін служби.

Таким чином, науково-прикладна задача розробки технології та організації виробництва в Україні силікаткальцієвих легковагих виробів з підвищеними теплоізоляційними характеристиками та стійкістю до розплаву алюмінію, а також зі стабільним фазовим складом за рахунок синтезу у виробках як основної фази псевдоволастоніту є актуальною та визначає напрями дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано відповідно до тематичних планів науково-дослідних робіт ПАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного” „Дослідження по розробці технології силікаткальцієвих легковагих виробів” (№ ДР 0105U008207); „Удосконалення технології виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів” (№ ДР 0107U004262), „Доробка технологій теплоізоляційних легковагих вогнетривких виробів і бетонів та випуск дослідних партій” (№ ДР 0112U003304), де здобувач була відповідальним виконавцем.

Мета роботи і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка технології силікаткальцієвих легковагих виробів, отриманих прямим твердофазовим синтезом з сировинних матеріалів України.

В роботі поставлені наступні задачі:

- експериментально дослідити вплив виду та кількості вапновміщуючих матеріалів, виду і дисперсності кремнеземвміщуючого компонента, а також параметрів лиття на фазовий склад і властивості силікаткальцієвих легковагих виробів;
- експериментально встановити залежність властивостей силікаткальцієвих легковагих виробів від кількості піноутворюючих добавок;
- дослідити процеси фазоутворення у силікаткальцієвих легковагих ви-

бах при їх термообробці та встановити найбільш ефективну температури випалу виробів;

- дослідити фазовий склад зразків силікаткальцієвих легковагих виробів, їх структуру, фізико-механічні, термомеханічні і теплофізичні властивості, а також стійкість зразків до розплаву алюмінію;

- освоїти і впровадити розроблену технологію силікаткальцієвих легковагих виробів на дослідному виробництві ПАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”.

Об'єкт досліджень – процеси фазо- і структуроутворення в силікаткальцієвих легковагих виробках.

Предмет досліджень – технологічні параметри виробництва силікаткальцієвих легковагих виробів.

Методи досліджень. Експериментальне визначення фазового складу і структури виробів здійснювали за допомогою петрографічного, рентгенофазового та електронномікроскопічного методів аналізу. Дослідження зразків петрографічним методом здійснювали під оптичним мікроскопом МІН-8 в прохідному світлі. Рентгенофазовий метод дослідження виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-1,5. Електронномікроскопічне дослідження проводили на електронному мікроскопі ЭМВ-100 АК з використанням методів реплік і зйомки на просвіт. Фазові перетворення і хімічні реакції, що відбуваються в сировинних матеріалах і сирці при нагріванні, визначали за допомогою диференційно-термічного методу аналізу на дериватографі системи Паулік. Уявну щільність, границю міцності при стисненні, зміни лінійних розмірів та інші фізико-механічні, теплофізичні та термомеханічні властивості, а також хімічний склад сировинних матеріалів і виробів визначали згідно з існуючими стандартними методами у відповідності з діючими ДСТУ та ISO. Термостійкість зразків оцінювали згідно розробленої у ПАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного” методики РМВ 322-80 / 1-2011. Дослідження пористої структури виконували дисперсійним аналізом методом оптичної мікроскопії; властивості мас визначали згідно стандартним методикам; стійкість виробів до розплаву алюмінію проводили статичним методом шляхом витримки виробів у розплаві алюмінію.

Наукова новизна одержаних результатів виконаної роботи полягає в тому, що вперше:

- встановлено на підставі термодинамічного аналізу твердофазових реакцій утворення воластоніту з сировинних сумішей з нестехіометричним (0,9) і стехіометричним (1) співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, виготовлених з крейди, гіпсу напівводяного і кварцу, а також з чистих оксидів кальцію і кремнію, що у температурному інтервалі 1220–1420 °С реакція проходить з утворенням воластоніту для усіх складів. Визначено, що для суміші з крейди, гіпсу напівводяного і кварцу з нестехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ воластоніт утворюється при більш низькій температурі (577 °С) у порівнянні з такою ж сумішшю із стехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ (927 °С);

- встановлено, що утворення псевдоволастоніту у суміші з крейди, гіпсу напівводяного і кварцу з нестехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, що становить ~0,9, при термообробці протікає поступово через проміжні сполуки – ларніт і β -воластоніт, як і для чистих оксидів;

- експериментально визначено, що високий вихід псевдоволластоніту (до 92 об. %), одержаного шляхом прямого твердофазового синтезу при одноразовій термообробці безпосередньо у виробі, забезпечується за рахунок використання комбінованого вапновміщуючого матеріалу, що складається з крейди і гіпсу напівводного у співвідношенні 3: 1 у перерахунку на CaO;

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено, що незмінність фазового складу силікаткальцієвих легковагих виробів, а також виключення об'ємних змін при поліморфному перетворенні волластоніту у псевдоволластоніт при їх службі в теплових агрегатах забезпечується за рахунок цілеспрямованого синтезу у виробі псевдоволластоніту при їх термообробці;

- експериментально доведено, що створення мікропористої структури силікаткальцієвих легковагих виробів забезпечується за рахунок використання як основного пороутворювача води, що утримується в структурі сирцю гіпсом і видаляється при термообробці, внаслідок чого вироби характеризуються низькою теплопровідністю.

Практичне значення одержаних результатів для металургійної промисловості полягає у розробці нового способу отримання силікаткальцієвих легковагих виробів, заснованого на використанні як основного пороутворювача води, що утримується в структурі сирцю гіпсом, в результаті видалення якої на етапах сушіння і випалу забезпечується утворення мікропористої структури виробів (патент України № 93092).

Розроблено технологію силікаткальцієвих легковагих виробів з низькими показниками уявної щільності та теплопровідності, високим вмістом псевдоволластоніту, що утворюється прямим твердофазовим синтезом безпосередньо у виробі, стійких до дії розплаву алюмінію. Затверджено технологічну інструкцію і технічні умови на виробництво силікаткальцієвих легковагих виробів. Технологію впроваджено у ПАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного” (м. Харків), де здійснюється виробництво силікаткальцієвих легковагих виробів марок СКЛ-1,0 і СКЛ-0,6. Дослідні партії силікаткальцієвих легковагих виробів марок СКЛ-1,0 і СКЛ-0,6 встановлено на ТОВ „АФАЛНА” (м. Харків) у футерівку зливного жолобу печі плавки вторинного алюмінію і дверці плавильної печі відповідно. Вироби прослужили з жовтня 2012 р. та до теперішнього часу без змін та продовжують експлуатуватися.

Розроблені склади і спосіб виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів захищено 3 патентами України.

Особистий внесок здобувача. Всі основні положення дисертації, які винесені на захист отримані здобувачем особисто. Серед них: детальний аналіз науково-технічної літератури за темою дисертації, аналіз отриманих даних і вибір напрямів досліджень. Експериментальні дослідження з розробки технології силікаткальцієвих легковагих виробів, обробка результатів досліджень, освоєння та впровадження результатів роботи в промисловості, висновки за результатами всіх етапів роботи і наукові положення сформульовано і виконано при безпосередній участі здобувача. Окремі дослідження виконано спільно з фахівцями ПАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”, що відображено в роботі.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, наведені в дисертаційній роботі, доповідалися й обговорювалися на: Міжнародних науко-

во-технічних конференціях „Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” (м. Харків, 2005–2008, 2015 р.р.), Міжнародній науково-технічній конференції „Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии” (м. Мінськ, Білорусь, 2008), Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених „Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов” (м. Харків, 2009 р.). У повному обсязі дисертаційна робота доповідалась на науково-методичному семінарі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХП” (м. Харків, 2015 р.).

Публікації. Основні наукові результати дисертаційної роботи відображено у 16 друкованих працях, з них 5 статей у фахових виданнях України, 1 – в іноземному періодичному фаховому виданні, 3 патенти України на винахід, 7 – у матеріалах конференцій.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, висновків, 6 додатків. Повний обсяг дисертації складає 184 сторінки; 10 рисунків по тексту; 21 рисунок на 18 окремих сторінках; 15 таблиць по тексту; 8 таблиць на 9 окремих сторінках; список з 195 використаних науково-технічних джерел на 23 сторінках; 6 додатків на 12 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури з питань застосування різних видів легковагих виробів, у тому числі силікаткальцієвих легковагих виробів, в алюмінієвої промисловості і встановлено доцільність розробки вітчизняної технології силікаткальцієвих легковагих виробів. Показано, що у зв'язку з відсутністю в Україні родовищ природного воластоніту перспективною задачею є його синтез у виробках з доступних вітчизняних вапно- і кремнеземвміщуючих сировинних матеріалів. Встановлено, що для формування силікаткальцієвих легковагих виробів найбільш доцільним є спосіб лиття, оскільки він дозволяє отримати вироби з мікропористою структурою, що в свою чергу забезпечить виробам низькі уявну щільність і теплопровідність. Систематизовано різні способи синтезу воластоніту і зроблено висновок, що для синтезу воластоніту у виробках найбільш доцільним є прямий твердофазовий синтез безпосередньо у виробках при їх термообробці. При цьому відзначено перевагу отримання у виробках високотемпературної модифікації воластоніту – псевдоволастоніту. Встановлено, що для задовільної служби в контакті з розплавом алюмінію доцільно, щоб вироби мали мікропористу структуру з розміром пор менше 100 мкм та їх основна мінералогічна складова була представлена воластонітом.

У **другому розділі** наведено характеристики сировинних матеріалів, які використано в роботі та приведено їх термограми, а також методики досліджень сировинних матеріалів і зразків та описано обладнання і спосіб виготовлення дослідних виробів і зразків.

Хімічний склад сировинних матеріалів і зразків, властивості мас, уявну щільність, границю міцності при стисненні, зміни лінійних розмірів та інші фізико-механічні, теплофізичні та термомеханічні властивості визначали згідно з існуючими стандартними методами у відповідності з діючими ДСТУ та ISO. Диференційно-термічний аналіз сировинних матеріалів і сирцю проводили на дериватографі системи Паулік (нагрівання до 1000 °С, швидкість нагріву 10 °/хв) і фоторегіструючому пірометрі Курнакова М.С. ФНК-55 (нагрівання до 1300 °С, швидкість нагріву 12 °/хв).

Фазовий склад зразків досліджували петрографічним методом аналізу в імерсійних препаратах на репліках під оптичним мікроскопом МІН-8 та рентгенофазовим методом аналізу за допомогою дифрактометру ДРОН-1,5 з використанням фільтрованого (Ni-фільтр) $K\alpha_{1,2}$ -випромінювання Cu-анода. Електронномікроскопічне дослідження проводили на електронному мікроскопі ЭМВ-100 АК з використанням методів реплік і зйомки на просвіт. Дослідження пористої структури зразків здійснювали дисперсійним аналізом методом оптичної мікроскопії у відбитому світлі під бінокулярним мікроскопом МБС-1.

Дослідні вироби та зразки формували методом лиття у металові форми. Виготовлення мас для лиття зразків здійснювали у мішалці планетарного типу.

Третій розділ присвячено експериментальному дослідженню впливу виду та кількості вапновміщуючого компонента (крейди, гіпсу напівводного, вапна гашеного і портландцементу), виду та дисперсності кременеземвміщуючого компонента та параметрів лиття на фазовий склад та властивості силікаткальцієвих легковагих виробів, отриманих прямим твердофазовим синтезом. Встановлено, що використання як вапновміщуючий компонент крейди дозволяє отримати зразки із вмістом псевдоволластоніту – до 87 об %, які характеризуються уявною щільністю – 1200 кг/м³ і границею міцності при стисненні – 12,9 МПа. Однак вироби мають низьку міцність в сирці (до 0,6 МПа) і схильні до деформації через осідання маси.

Для підвищення міцності сирцю і виключення його деформації експериментально досліджено вплив кількості гіпсу і портландцементу в комбінованому вапновміщуючому матеріалі на властивості та фазовий склад зразків на основі крейди та кварцового піску. Для проведення експерименту використовували склади шихт з нестехіометричним для утворення волластоніту співвідношенням CaO: SiO₂, яке складало 0,9, тобто з деяким надлишком SiO₂. При цьому частину крейди замінювали зазначеними компонентами у різних співвідношеннях.

Експериментальним дослідженням залежності властивостей зразків від кількості гіпсу встановлено, що зі збільшенням кількості гіпсу в шихті до 30 мас. % границя міцності при стисненні сирцю (рис. 1) підвищується від 0,6 до 2,2 МПа за рахунок утворення каркасу з кристалів двуводного гіпсу, утворених в результаті гідратації напівводного гіпсу, які армують сирець.

Відзначено, що сирець з 10–20 мас. % гіпсу мав незначну деформацію.

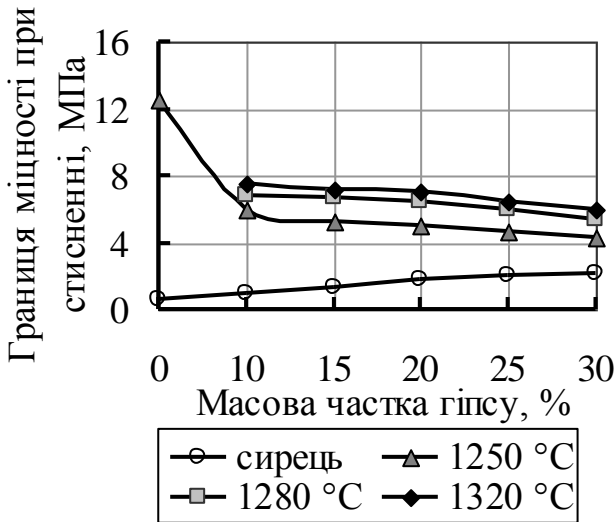


Рисунок 1 – Залежність межньої міцності при стисненні зразків на основі крейди та кварцового піску від масової частки гіпсу напівводяного і температури випалу

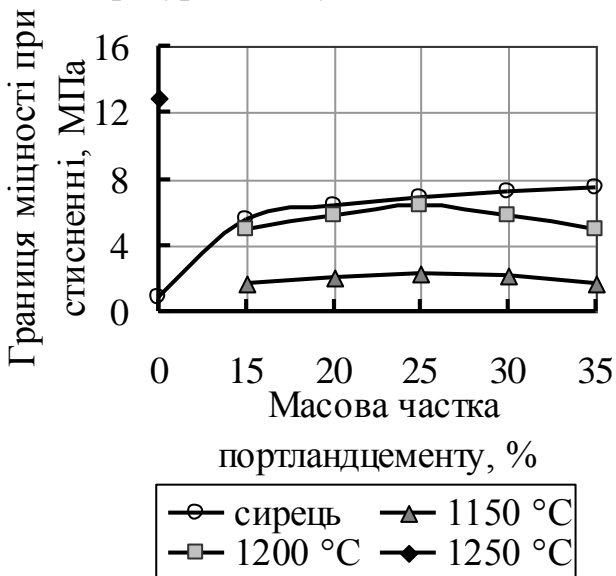


Рисунок 2 – Залежність межньої міцності при стисненні зразків на основі крейди та кварцового піску від масової частки портландцементу і температури випалу

тоніту (до 94 об. %) отримано при співвідношенні крейда: гіпс у перерахунку на СаО 8:1–3:1 (вміст крейди у шихті 43–53 мас. % і гіпсу напівводяного 10–20 мас. %).

Визначенням фазового складу зразків, що містять різне співвідношення крейда: портландцемент у перерахунку на СаО (табл. 2) виявлено, що в зразках, які містять портландцемент, присутні залишкові мінерали портландцементу. Відзначено, що вводити більше 25 мас. % портландцементу (співвідношення крейда: портландцемент у перерахунку на СаО 1,5: 1) недоцільно, оскільки в цьому випадку у зразках надлишок портландцементу не зв'язується у воластоніт і погіршує фізико-механічні властивості виробів.

Встановлено, що найкращим комплексом фізико-механічних властивостей (межньою міцності при стисненні сирцю, уявною щільністю, межньою міцності при стисненні і лінійною усадкою випалених зразків) характеризуються зразки, що містять гіпс у кількості 20 мас. % (співвідношення крейда: гіпс у перерахунку на СаО складає 3: 1) після випалу при температурі 1320 °C.

Експериментально визначено, що зі збільшенням кількості портландцементу до 35 мас. % межня міцності при стисненні сирцю (рис. 2) підвищується від 0,6 МПа до 7 МПа. Це пов'язано з утворенням гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію, які утворилися при взаємодії мінералів портландцементу з водою, що зміцнює сирець. У дослідженому кількісному діапазоні найкращим комплексом фізико-механічних властивостей характеризуються зразки, що містять 25 мас. % портландцементу (співвідношення портландцемент: крейда у перерахунку на СаО складає 1,5: 1) після випалу при температурі 1200 °C.

На підставі аналізу фазового складу зразків, що містять різне співвідношення крейда: гіпс у перерахунку на СаО (табл. 1) встановлено, що використання комбінованого вапновміщуючого матеріалу, що складається з крейди і гіпсу, дозволяє отримати у зразках 87–94 об. % псевдоволластоніту. Найбільш високий вміст псевдоволластоніту

Таблиця 1 – Фазовий склад зразків, що містять різне співвідношення крейда: гіпс у перерахунку на CaO після випалу при температурі 1320 °С

Фазовий склад і розмір кристалів псевдоволластоніту	Співвідношення крейда:гіпс у перерахунку на CaO				
	8:1	5:1	3:1	2:1	1,5:1
Приблизний вміст фаз, об. %:					
псевдоволластоніт	92-94	91-93	90-92	88-89	87-88
волластоніт	1-2	1-2	1-2	2-3	2-3
метакристобаліт	3-5	3-5	5-7	5-7	5-7
кварц	1	1-2	1-2	1-2	1-2
ангідрит	-	-	-	сл.	1
скловидна речовина	1-2	1	1	1	1
Розмір кристалів псевдоволластоніту, мкм:					
переважний	8-25	8-25	8-25	8-20	8-20
максимальний	40	40	40	30	30

Таблиця 2 – Фазовий склад зразків, що містять різне співвідношення крейда: портландцемент у перерахунку на CaO після випалу при температурі 1200 °С

Фазовий склад і розмір кристалів псевдоволластоніту	Співвідношення крейда:портландцемент у перерахунку на CaO				
	3:1	2:1	1,5:1	1,1:1	0,8:1
Приблизний вміст фаз, об. %:					
псевдоволластоніт+ волластоніт+ ранкініт+ мінерали групи мелілітів	90-92	90-91	89-91	88-89	87-88
метакристобаліт	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
кварц	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
залишкові мінерали портландцементу (аліт, беліт, браунмілерит)	1-2	1-2	2-3	3-5	5-6
скловидна речовина	сл.	сл.	сл.	1	1
Розмір кристалів псевдоволластоніту, мкм:					
переважний	< 4				
максимальний	10				

В результаті проведених експериментів встановлено, що за сукупністю властивостей раціональним є склад, що містить комбінований вапновміщуючий матеріал із співвідношенням крейда: гіпс у перерахунку на CaO 3: 1 (43 мас. % крейди, 20 мас. % гіпсу напівводного і 37 мас. % кварцового піску). Визначено, що використання вказаного співвідношення забезпечує високий вихід псевдоволластоніту (до 92 об. %), одержаного шляхом прямого твердофазового синтезу при одноразовій термообробці безпосередньо у виробках. Введення 20 мас. % гіпсу в шихту дозволяє отримати зразки після випалу при температурі 1320 °С з уявною щільністю 960 кг/м³ і границею міцності при стисненні 6,9 МПа.

Дослідженням залежності властивостей зразків від виду і дисперсності кремнеземвміщуючого компонента (кварцу молотого пиловидного та кварцового піску) показано, що для виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів до-

цільно використовувати кварц молотий пиловидний з переважаючим розміром зерен 4–20 мкм. Зразки характеризуються уявною щільністю 800–900 кг/м³ та вмістом псевдоволоastonіту 91–93 об. %.

Експериментальним дослідженням впливу вологості маси на її властивості та властивості зразків на основі крейди, гіпсу напівводного та кварцу пиловидного встановлено найбільш ефективну вологість маси (33 %), яка дозволяє отримати зразки з низькою уявною щільністю (850 кг/м³) і високою границею міцності при стисненні (5,6 МПа) після випалу при температурі 1320 °С.

Четвертий розділ присвячено аналізу залежності властивостей силікаткальцієвих легковагих виробів від кількості піноутворюючих добавок марок „Піностром” (суміш алкілбензосульфатів натрію і гідролізатів білків), „Морпен” (суміш алкілетоксисульфатів і олефінсульфонатів зі стабілізуючими добавками) і „Hostapur” (на основі високомолекулярних олефінсульфонатів) для отримання легковагих виробів з уявною щільністю менш 600 кг/м³. Виявлено, що піноутворюючі добавки знижують текучість маси у порівнянні з масою без піноутворювачів, а строки тужавіння збільшують, що пов’язано з уповільненням гідратації напівводного гіпсу. Визначено, що введення піноутворюючих добавок у кількостях 0,01–0,07 мас. % (рис.3) дозволяє отримати силікаткальцієві легковаги вироби з широким діапазоном значень уявної щільності від 400 до 700 г/см³.

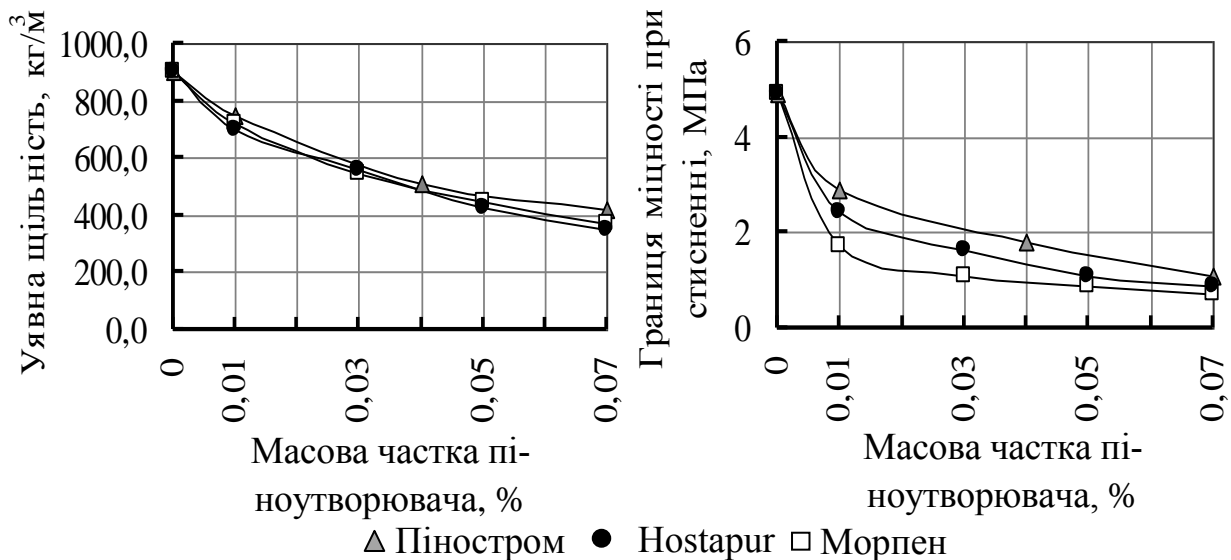


Рисунок 3 – Залежність уявної щільності та границі міцності при стисненні легковагих зразків від масової частки піноутворювачів „Піностром”, „Морпен” та „Hostapur” після випалу при температурі 1280 °С

Встановлено, що добавки в маси піноутворювачів „Піностром” і „Hostapur” в кількостях відповідно 0,04 і 0,03 мас. % забезпечують отримання легковагих виробів з низькою уявною щільністю (відповідно 500 і 600 кг/м³) і високою границею міцності при стисненні (відповідно 1,8 і 1,6 МПа) після випалу при температурі 1280 °С.

У п’ятому розділі наведено результати експериментальних досліджень, які направлено на аналіз процесів фазоутворення при термообробці силікаткальцієвих легковагих виробів та розробку раціонального режиму їх випалу.

Проведено термодинамічний аналіз твердофазових реакцій утворення во-

ластоніту з сировинних сумішей з нестехіометричним (0,9) і стехіометричним (1) співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, виготовлених з крейди, гіпсу напівводного і кварцу, а також з чистих оксидів кальцію і кремнію. Встановлено, що у температурному інтервалі 1220–1420 °С реакція проходить для усіх складів. Показано, що для суміші з крейди, гіпсу напівводного і кварцу з нестехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ воластоніт утворюється при більш низькій температурі (577 °С) у порівнянні з такою ж сумішшю із стехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ (927 °С).

Дослідження процесів фазоутворення у силікаткальцієвих легковагих виробках проводили для зразків із складу шихти, що містить крейду, гіпс напівводний і кварц пиловидний (склад 1) із співвідношення $\text{CaO} : \text{SiO}_2 \sim 0,9$, та для порівняння із суміші хімічно чистих оксидів кальцію і кремнію з таким самим співвідношення $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ (склад 2) в температурному інтервалі 800–1350 °С. Рентгенофазовим аналізом встановлено, що після випалу при температурі 800 °С у зразках обох складів спостерігаються початкові стадії взаємодії компонентів суміші з утворенням ларніту, при підвищенні температури до 1000 °С кількість ларніту незначно збільшується і з'являються сліди воластоніту. При подальшому підйомі температури випалу до 1200 °С (рис. 4 а) кількість синтезованих фаз ларніту і воластоніту збільшується. На рентгенограмах зразків обох складів з'являються піки, що належать псевдоволастоніту, але для зразків складу 2 в меншій кількості. Збільшення температури випалу до 1300 °С (рис. 4 б) призводить до значного зростання в зразках складу 1 інтенсивності основних піків псевдоволастоніту, що свідчить про збільшення його кількості у зразках і кращу кристалізацію. На рентгенограмі зразків складу 2 основні піки псевдоволастоніту мають меншу інтенсивність. Підвищення температури випалу до 1350 °С (рис. 4 в) призводить до подальшого зростання інтенсивності піків псевдоволастоніту у зразках обох складів. При цьому у зразках складу 2 інтенсивність піків псевдоволастоніту нижче, що свідчить про меншу його кількість, а також присутні γ -двухкальцієвий силікат і ларніт. За даними петрографічного аналізу, фазовий склад зразків складу 1 після термообробки при температурі 1350 °С представлений, в основному, псевдоволастонітом у кількості до 92 об. %. У зразках складу 2 псевдоволастоніту менше – до 75 об. %.

Таким чином, утворення псевдоволастоніту в суміші з крейди, гіпсу напівводного і кварцу пиловидного протікає поступово через утворення проміжних сполук – ларніту і β -воластоніту, також як і в суміші з хімічно чистих оксидів кальцію і кремнію. Псевдоволастоніт спостерігається у зразках обох складів при температурі 1200 °С, але в суміші з крейди, гіпсу і кварцу утворюється його більше. Значне збільшення його кількості спостерігається при температурі 1300–1350 °С.

Експериментально досліджено вплив температури випалу у температурному інтервалі 1250–1350 °С на властивості і фазовий склад зразків на основі крейди, гіпсу та кварцу, виготовлених без та з добавкою піноутворювача. Визначено, що з точки зору отримання міцних виробів з високим вмістом псевдоволастоніту, найбільш ефективними для випалу зразків без піноутворювача та з його добавкою є температури відповідно 1320 і 1280 °С. Розроблено і випробувано з позитивними результатами раціональний режим випалу силікаткальцієвих легковагих виробів,

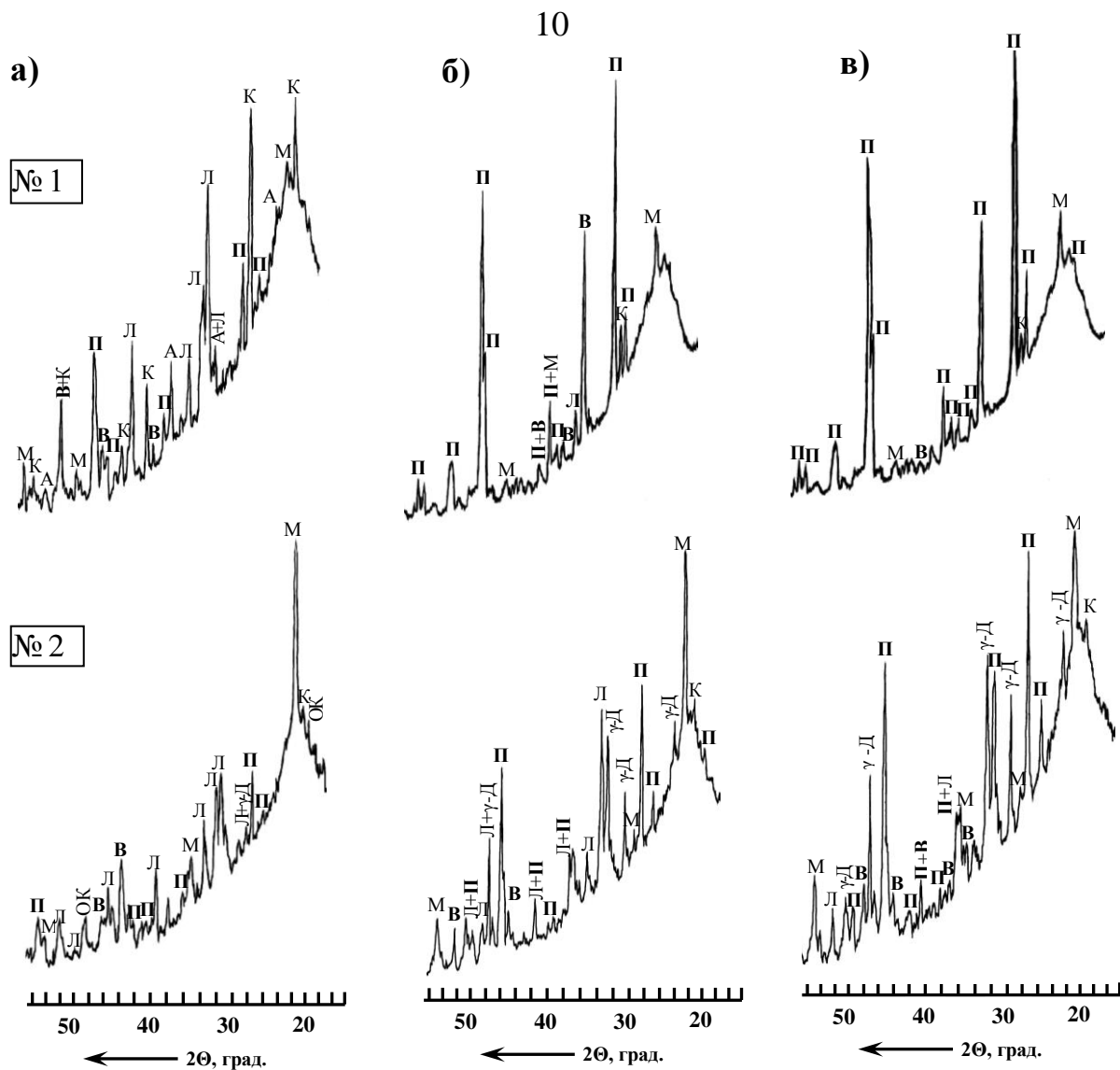


Рисунок 4 – Рентгенограми зразків з крейди, гіпсу напівводного і кварцу пиловидного (склад № 1) і хімічно чистих оксидів кальцію і кремнію (склад № 2) після випалу при температурі 1200 (а), 1300 (б) і 1350 °С (в): П – псевдоволластоніт; В– волластоніт; Л – ларніт; γ -Д – γ -двухкальцієвий силікат; А – ангідрит; ОК – оксид кальцію; М – метакристобаліт; К – кварц

який дозволяє отримати цілісні вироби без деформації, що не потребують додаткової механічної обробки.

У **шостому розділі** досліджено хімічний та фазовий склад, структуру, фізико-механічні, термомеханічні та теплофізичні характеристики дослідних зразків силікаткальцієвих легковагих виробів двох складів, що забезпечують отримання виробів з щільністю <math><1000</math> і <math><600</math> кг/м³, відповідно: 1 – склад, що включає крейду (43 мас. %), гіпс напівводняний (20 мас. %) і кварц пиловидний (37 мас. %); 2 – той же склад, але з піноутворюючою добавкою „Піностром” у кількості 0,04 мас. %.

Фазовий склад дослідних зразків складів 1 і 2 за даними петрографічних досліджень подібний і представлений, в основному, псевдоволластонітом (відповідно 91–93 і 86–88 об. %).

У результаті дослідження пористої структури дослідних зразків легковагих виробів складів 1 і 2 за допомогою петрографічних досліджень (табл. 3, рис. 5) встановлено, що зразки складу 1, що виготовлено з використанням як

пороутворювач воду, мають більш дрібнопористу структуру у порівнянні з виробами, виготовленими із застосуванням піноутворювача. Основна маса пор у зразках складу 1 (табл. 1, рис. 5 а) представлена мікропорами (це пори розміром до 100 мкм), сумарна їх кількість становить ~ 81 об. %. У зразках складу 2 (табл. 1, рис. 5 б) мікропор менше (~ 28 об. %), основна частина пор представлена порами більш великого розміру (> 100 мкм).

Таблиця 3 – Розмір пор та їх кількість у структурі зразків силікаткальцієвих легковагих виробів за даними петрографічних досліджень

№ складу зразків легковага	Кількість пор, %, розміром				
	≤ 25 мкм	25-100 мкм		100-500 мкм	500-1000 мкм
		25-50 мкм	50-100 мкм		
1	15,5	54,6	10,6	19,3	–
2	–	–	28,1	71,3	0,6

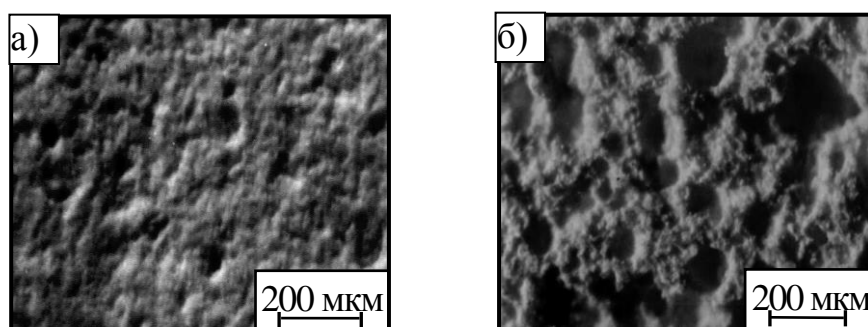


Рисунок 5 – Структура зразків силікаткальцієвих легковагих виробів складів 1 (а) і 2 (б): пори – чорний колір

Електронномікроскопічним методом аналізу встановлено, що дослідні зразки складів 1 і 2 представлені псевдоволластонітом (показаний на прикладі зразка легковага складу 1 (рис. 6 а–в)) і характеризуються мікропористою структурою (рис. 7).

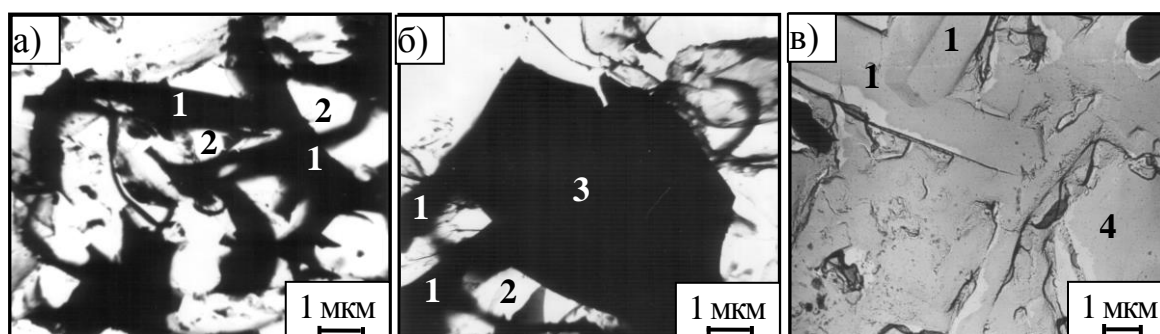


Рисунок 6 – Елементи мікроструктури зразків складу 1: 1 – кристали псевдоволластоніту подовжено-призматичної форми, 2 – мікропори, 3 – кристал псевдоволластоніту таблітчастої форми, 4 – кристал псевдоволластоніту неправильної форми

Результати визначення залишкових змін розмірів при нагріванні дослідних зразків виробів складів 1 і 2, які склали 0,9, показали, що силікаткальцієві легковагі вироби рекомендовано для служби до температур 1300 і 1250 °С.

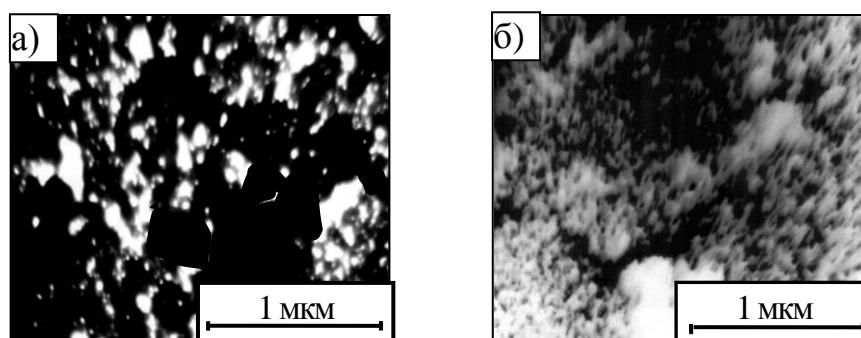


Рисунок 7 – Мікроструктура зразків силікаткальцієвих легковагих виробів складу 1 (а) і складу 2 (б): пори – білий колір

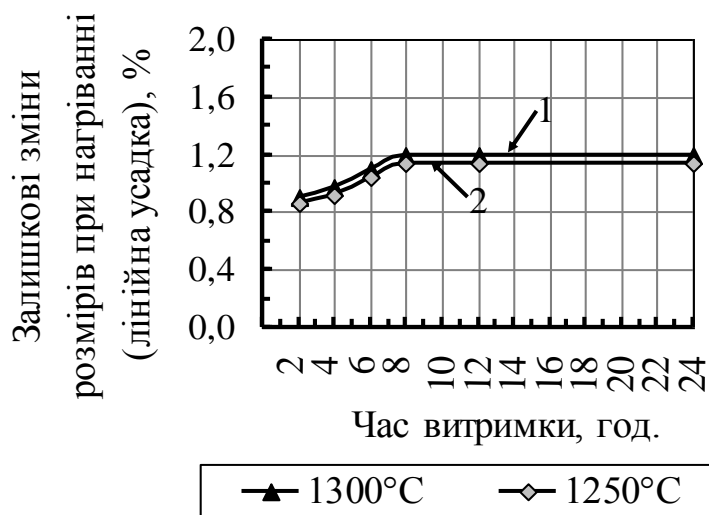


Рисунок 8 – Залежність залишкових змін розмірів при нагріванні дослідних зразків виробів складів 1 і 2 від часу витримки при температурі їх служби

Дослідженням залежності залишкових змін розмірів при нагріванні зразків складів 1 і 2 від часу витримки при температурі їх служби (рис. 8) виявлено, що зі збільшенням часу витримки до 8 годин залишкові зміни їх розмірів зростають до $\sim 1,1\%$. При подальшому збільшенні тривалості витримки до 24 годин залишкові зміни розмірів зразків залишаються на тому ж рівні ($\sim 1,1\%$), що не перевищує значення встановленого міжнародним стандартом ISO 2245:2006 (E) для теплоізоляційних вогнетривких виробів, яке має бути не більше 2 %.

Фазовий склад зразків при цьому не змінився і представлений псевдоволластонітом. Таким чином, незмінність фазового складу силікаткальцієвих легковагих виробів, а також виключення об'ємних змін при поліморфному перетворенні волластоніту у псевдоволластоніт при їх службі в теплових агрегатах забезпечується за рахунок цілеспрямованого синтезу у виробках псевдоволластоніту при їх термообробці.

Проведено порівняльний аналіз температурної залежності теплопровідності дослідних зразків легковагих виробів складів 1 і 2 та шамотних легковагих виробів марок ШЛ-0,4 і ШЛ-1,0, які характеризуються різними пористими структурами (рис 9).

Визначено, що теплопровідність дослідних зразків складів 1 і 2 має більш низькі значення ($\gamma \sim 1,2\text{--}2,5$ рази) порівняно з крупнопористими шамотними легковагими виробами при близьких значеннях їх щільності. Це пов'язано з мікропористою структурою дослідних виробів, утворенню якої сприяло використання в якості основного пороутворювача води, що утримується в структурі сирцю гіпсом і видаляється при термообробці виробів, а також їх фазовим складом.

Досліджено стійкість зразків силікаткальцієвих легковагих виробів складу 1 (уявна щільність $< 1000 \text{ кг/м}^3$) до розплаву алюмінію. Встановлено, що хі-

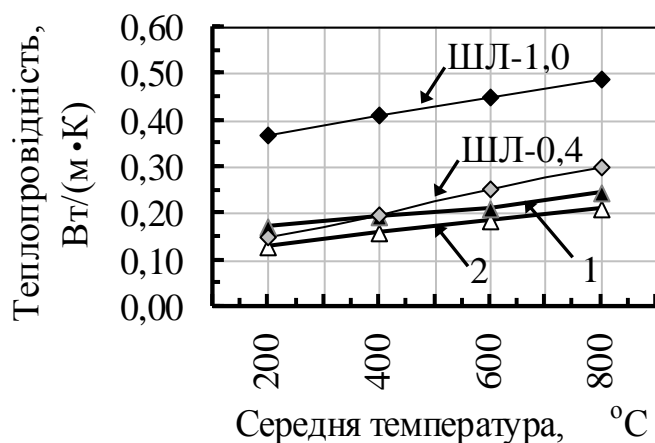


Рисунок 9 – Температурна залежність теплопровідності дослідних зразків складів 1 і 2 та шамотних легковагих виробів марок ШЛ-1,0 і ШЛ-0,4

мічний склад та фізико-механічні властивості дослідних зразків виробів після випробування (900 °C, 8 год.) залишилися на тому ж рівні, що і до випробування.

Згідно петрографічним дослідженням фазовий склад зразків до і після випробування практично не відрізняється. Таким чином, розроблені вироби стійкі до розплаву алюмінію, що обумовлено високим вмістом псевдоволластоніту у них, і доцільно рекомендувати їх замість азбествміщуючих матеріалів.

У цьому розділі викладено практичне застосування одержаних результатів у вигляді технологічної схеми виробництва силікаткальцієвих легковагих виробів з уявною щільністю <math><1000</math> і <math><600</math> кг/м³ (рис. 10) та затверджено технологічну інструкцію та технічні умови на вказані вироби, яким присвоєно відповідно марки СКЛ-1,0 і СКЛ-0,6.



Рисунок 10 – Технологічна схема виробництва силікаткальцієвих легковагих виробів марок СКЛ-1,0 і СКЛ-0,6

Технологію впроваджено у виробництво у ПАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”. Дослідні партії силікаткальцієвих легковагих виробів марок СКЛ-1,0 і СКЛ-0,6 встановлено на ТОВ „АФАЛІНА” (м. Харків) у футерівку зливної жолобу печі плавки вторинного алюмінію і дверці плавильної печі відповідно. Вироби прослужили з жовтня 2012 р. та до теперішнього часу без змін та продовжують експлуатуватися.

У додатках наведено термодинамічні розрахунки, титульні аркуші технологічних інструкцій та технічних умов, акт впровадження технології у виробництво, акт використання розроблених легковагих виробів та розрахунок економічного ефекту.

ВИСНОВКИ

На підставі результатів проведених досліджень вирішено науково-прикладну задачу розробки технології силікаткальцієвих легковагих виробів, що отримані прямим твердофазовим синтезом з сировинних матеріалів України, які характеризуються низькими уявною щільністю і теплопровідністю, мікропористою структурою, високим вмістом псевдоволластоніту, стійких до дії розплаву алюмінію.

Основні висновки роботи:

1. Встановлено, що високий вихід псевдоволластоніту (до 92 об. %), одержаного шляхом прямого твердофазового синтезу при одноразовій термообробці безпосередньо у виробі, забезпечується за рахунок використання комбінованого вапновміщуючого матеріалу, що складається з крейди і гіпсу напівводного у співвідношенні 3: 1 у перерахунку на CaO. Показано, що для виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів доцільно використовувати кварц молотий пиловидний з переважаючим розміром зерен 4–20 мкм. Визначено найбільш ефективну вологість маси (33 %) для лиття легковагих виробів. В результаті виконаних досліджень встановлено раціональний склад шихти та технологічні параметри, що забезпечують отримання виробів з уявною щільністю 800–1000 кг/м³ і границею міцності при стисненні 5,0–6,0 МПа.

2. Визначено, що добавки в маси піноутворювачів „Піностром” і „Hostapur” у кількостях відповідно 0,04 і 0,03 мас. % забезпечують отримання силікаткальцієвих легковагих виробів з низькою уявною щільністю (відповідно 500 і 600 кг/м³) і високою границею міцності при стисненні (відповідно 1,8 і 1,6 МПа) після випалу при температурі 1280 °С.

3. На підставі термодинамічного аналізу твердофазових реакцій утворення волластоніту з сировинних сумішей з нестехіометричним (0,9) і стехіометричним (1) співвідношенням CaO: SiO₂, виготовлених з крейди, гіпсу напівводного і кварцу, а також з чистих оксидів кальцію і кремнію визначено, що у температурному інтервалі 1220–1420 °С реакція проходить з утворенням волластоніту для усіх складів. Для суміші з крейди, гіпсу напівводного і кварцу з нестехіометричним співвідношенням CaO: SiO₂ волластоніт утворюється при більш низькій температурі (577 °С) у порівнянні з такою ж сумішшю із стехіометричним співвідношенням CaO: SiO₂ (927 °С).

4. На підставі дослідження процесів фазоутворення при термообробці силікаткальцієвих легковагих виробів встановлено, що утворення псевдоволластоніту у суміші з крейди, гіпсу напівводного і кварцу із співвідношенням CaO : SiO₂ 0,9 протікає поступово через утворення проміжних сполук – ларніту і β-волластоніту. Визначено найбільш ефективні температури випалу виробів без піноутворювача та з його добавкою (відповідно 1320 і 1280 °С).

5. Дослідженнями фазового складу і структури дослідних зразків виробів з уявною щільністю <1000 і <600 кг/м³ визначено, що вони представлені псевдоволас-

тонітом (відповідно до 93 і 88 об. %) і характеризуються мікропористою структурою.

6. Встановлено, що дослідні вироби рекомендовані для служби до температур 1300 і 1250 °С. Показано, що незмінність фазового складу силікаткальцієвих легковагих виробів, а також виключення об'ємних змін при поліморфному перетворенні воластоніту у псевдоваластоніт при їх службі в теплових агрегатах забезпечується за рахунок цілеспрямованого синтезу у виробках псевдоваластоніту при їх термообробці.

7. Порівняльним аналізом температурної залежності теплопровідності дослідних зразків виробів і шамотних легковагих виробів визначено, що теплопровідність дослідних зразків виробів, що мають мікропористу структуру, у ~ 1,2–2,5 рази має більш низькі значення порівняно з крупнопористими шамотними легковагими виробами при близьких значеннях їх щільності.

8. Встановлено, що розроблені вироби завдяки високому вмісту псевдоваластоніту у них стійкі до розплаву алюмінію і доцільно рекомендувати їх замість азбествміщуючих матеріалів.

9. Технологію силікаткальцієвих легковагих виробів впроваджено у виробництво у ПАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”. Дослідні партії силікаткальцієвих легковагих виробів марок СКЛ-1,0 і СКЛ-0,6 встановлено на ТОВ „АФАЛІНА” (м. Харків) у футерівку зливного жолобу печі плавки вторинного алюмінію і дверці плавильної печі відповідно.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Крахмаль Ю.А. Влияние различных технологических факторов на получение волластонитовых легковесных изделий путем синтеза из кальций- и кремнеземсодержащего сырья / [В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, Л.В. Серова, Ю.А. Крахмаль] // Зб. наук. пр. ВАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2005. – № 105. – С. 40-51.

Здобувачем досліджено вплив різних вапновміщуючих компонентів, дисперсності кремнеземвміщуючого компоненту та температури випалу на властивості і фазовий склад силікаткальцієвих легковагих виробів.

2. Крахмаль Ю.А. Зависимость свойств волластонитовых легковесных изделий от фазового состава исходных компонентов / [В.В. Примаченко, Л.В. Серова, Ю.А. Крахмаль, Ю.М. Масалитина] // Зб. наук. пр. ВАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2006. – № 106. – С. 95-102.

Здобувачем вивчено залежність властивостей та фазового складу силікаткальцієвих легковагих виробів від різних співвідношень крейда: гіпс і крейда: портландцемент та встановлено оптимальний склад шихти.

3. Крахмаль Ю.А. Исследование влияния режимов обжига на свойства волластонитовых легковесных изделий / [В.В. Примаченко, Н.М. Казначеева, Ю.А. Крахмаль, Ю.М. Масалитина] // Зб. наук. пр. ВАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2007. – № 107. – С. 74-80.

Здобувачем досліджено вплив режиму випалу на властивості силікаткальцієвих легковагих виробів та їх фазовий склад.

4. Крахмаль Ю.А. Термодинамический анализ твердофазовых реакций образования волластонита из различных сырьевых компонентов / [Н.М. Казначеева, В.В. Примаченко, Ю.А. Крахмаль, Я.Н. Питак] // Зб. наук. пр. ВАТ „УкрНДІВ

імені А.С. Бережного”.– Харків: Каравела, 2008. – № 108.– С. 130-137.

За участю здобувача проведено термодинамічний аналіз твердофазових реакцій утворення воластоніту з сумішею сировинних матеріалів зі стехіометричним та нестехіометричним співвідношеннями оксиду кальцію і оксиду кремнію.

5. Крахмаль Ю.А. Изделия на основе синтетического воластонита для алюминиевой промышленности / В.В. Примаченко, Н.М. Казначеева, Ю.А. Крахмаль // Новые огнеупоры.– М.: ООО “Интермет Инжиниринг”, 2011.– № 3.– С. 61.

Здобувачем досліджено властивості розроблених силікаткальцієвих легковагих виробів та встановлено, що легковагі вироби мають високі експлуатаційні характеристики і рекомендовані для використання у контакті з розплавом алюмінію.

6. Крахмаль Ю.А. Исследование физико-механических и теплофизических свойств воластонитовых легковесных изделий и их фазового состава и структуры / [В.В. Примаченко, Н.М. Казначеева, Ю.А. Крахмаль, Э.Л. Карякина] // Металлургическая и горнорудная промышленность.– Днепропетровск: ООО “Укрметаллургинформ “НТА”, 2012.– № 1.– С. 95-98.

Здобувачем досліджено фізико-механічні та теплофізичні властивості силікаткальцієвих легковагих виробів, та їх фазового складу і структури; встановлено взаємозв'язок мікропористої структури легковагих виробів та їх теплопровідності.

7. Крахмаль Ю.А. Пат. 80039 Україна, МПК⁵¹ С 04 В 35/22. Склад шихти для виготовлення легковагих воластонітових виробів / [Примаченко В.В., Серова Л.В., Дергапуцька Л.О., Крахмаль Ю.О.]; заявник і патентовласник ВАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”.– № а 2005 10515; заявл. 07.11.05; опубл. 10.08.07., Бюл. № 12.

За участю здобувача розроблено склад шихти для виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів.

8. Крахмаль Ю.А. Пат. 85720 Україна, МПК⁵¹ С 04 В 28/04. Сировинна суміш для виготовлення керамічних теплоізоляційних матеріалів / [Примаченко В.В., Казначеева Н.М., Крахмаль Ю.О.]; заявник і патентовласник ВАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”.– № 00017; заявл. 02.01.07; опубл. 25.02.09., Бюл. № 4.

За участю здобувача розроблено сировинну суміш для виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів, яка дозволяє отримати легковагі вироби з низькою теплопровідністю та високою міцністю.

9. Крахмаль Ю.А. Пат. 93092 Україна, МПК⁵¹ С 04 В 28/04. Спосіб виготовлення синтетичного воластоніту / [Примаченко В.В., Казначеева Н.М., Крахмаль Ю.О.]; заявник і патентовласник ВАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”.– № 00234; заявл. 13.01.09; опубл. 10.01.11., Бюл. № 1.

За участю здобувача розроблено спосіб виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів.

10. Крахмаль Ю.А. Исследования по получению силикаткальциевых легковесных изделий с температурой службы до 1200 °С / [В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, Л.В. Серова, Ю.А. Крахмаль] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апреля 2005 г.: тезисы докл.– Харьков: Каравелла, 2005.– С. 22-24.

Здобувачем досліджено вплив вихідних матеріалів, способу отримання (гідротермальна обробка з послідувочною термообробкою та прямий твердофазовий синтез) та температури випалу на властивості силікаткальцієвих легковагих виробів.

11. Крахмаль Ю.А. Исследования по разработке технологии силикаткальциевых легковесных изделий с кажущейся плотностью до $1,2 \text{ г/см}^3$ / [В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, Л.В. Серова, Ю.А. Крахмаль] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апреля 2006 г.: тезисы докл.– Харьков: Каравелла, 2006.– С. 40-41.

За участю здобувача вивчено вплив виду та кількості вапновміщуючих компонентів, параметрів лиття, а також кількості добавок піноутворювачів на властивості силикаткальцієвих легковагих виробів.

12. Крахмаль Ю.А. Исследование взаимосвязи физико-механических свойств и фазового состава силикаткальциевых легковесных изделий от температуры обжига и времени выдержки / В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, Н.М. Казначеева, Масалитина Ю.М. // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 25, 26 апреля 2007 г.: тезисы докл.– Харьков: Каравелла, 2007.– С. 39-40.

За участю здобувача досліджено залежність фізико-механічних властивостей і фазового складу силикаткальцієвих легковагих виробів від температури випалу та встановлено найбільш ефективну температуру випалу.

13. Крахмаль Ю.А. Термодинамическая оценка возможности синтеза волластонита из различных сырьевых компонентов / В.В. Примаченко, Н.М. Казначеева, Ю.А. Крахмаль // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 23, 24 апреля 2008 г.: тезисы докл.– Харьков: Каравелла, 2008.– С. 38-39.

За участю здобувача виконано термодинамічні розрахунки можливих твердофазових реакцій утворення волластоніту з різних сировинних матеріалів.

14. Крахмаль Ю.А. Ресурсосберегающая технология производства волластонитовых легковесных изделий / В.В. Примаченко, Н.М. Казначеева, Ю.А. Крахмаль // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19-20 ноября 2008 г.: матер. конф.– Минск: БГТУ, 2008.– Ч. 1.– С. 7-9.

Здобувачем досліджено вплив мікропоруватої структури силикаткальцієвих легковагих виробів на їх фізико-механічні властивості та теплопровідність.

15. Крахмаль Ю.А. Сопоставительные исследования свойств волластонитовых легковесных изделий, содержащих разные кальцийсодержащие материалы / Ю.А. Крахмаль, Н.М. Казначеева, В.В. Примаченко, // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 23, 24 марта 2009 г.: матер. конф.– Харьков: НТУ „ХПИ”, 2009.– С. 53.

Здобувачем досліджено вплив портландцементу та гіпсу на властивості та фазовий склад силикаткальцієвих легковагих виробів.

16. Крахмаль Ю.А. Фазообразование в волластонитовых легковесных изделиях при их обжиге / В.В. Примаченко, Ю.А. Крахмаль, Н.М. Казначеева, Костырко И.Ю., Кущенко К.И.] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 28, 29 апреля 2015 г.: тезисы докл.– Харьков: Оригинал, 2015.– С. 4-5.

Здобувачем вивчено фазоутворення в силикаткальцієвих легковагих виробках при їх термообробці.

АНОТАЦІЇ

Крахмаль Ю.О. Силікаткальцієві легковагі вироби, що отримані прямим твердофазовим синтезом з сировинних матеріалів України. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет „Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2015.

Дисертацію присвячено розробці технології силікаткальцієвих легковагих виробів, що отримані прямим твердофазовим синтезом з сировинних матеріалів України. Встановлено раціональний склад шихти та технологічні параметри, що забезпечують отримання силікаткальцієвих легковагих виробів з уявною щільністю 500–1000 кг/м³ та границею міцності при стисненні 1,6–6,0 МПа. Визначено, що високий вихід псевдоволластоніту (до 92 об. %) утворюється за рахунок використання комбінованого вапновміщуючого матеріалу, що складається з крейди і гіпсу напівводного у співвідношенні 3: 1 у перерахунку на СаО. Виконано термодинамічний аналіз і досліджено процеси фазоутворення при термообробці у зразках складу, що включає крейду, гіпс напівводний і кварц пиловидний та з чистих оксидів кальцію і кремнію з нестехіометричним (0,9) для утворення волластоніту співвідношенням СаО : SiO₂. Встановлено, що утворення псевдоволластоніту у суміші сировинних матеріалів протікає через утворення проміжних сполук – ларніту і β-волластоніту. Визначено, що дослідні зразки легковагих виробів характеризуються мікропористою структурою. Отримані вироби рекомендовані для служби при температурах до 1300 і 1250 °С. Показано, що незмінність фазового складу силікаткальцієвих легковагих виробів, а також виключення об'ємних змін при поліморфному перетворенні волластоніту у псевдоволластоніт при їх службі в теплових агрегатах забезпечується за рахунок цілеспрямованого синтезу у виробках псевдоволластоніту при їх термообробці. Встановлено, що теплопровідність дослідних зразків легковагих виробів, які мають мікропористу структуру, у ~ 1,2–2,5 рази має більш низькі значення порівняно з крупнопористими шамотними легковагими виробами. Визначено, що розроблені вироби стійкі до розплаву алюмінію і доцільно рекомендувати їх замість азбествміщуючих матеріалів. Технологію силікаткальцієвих легковагих виробів впроваджено у виробництво у ПАТ „УкрНДЦВ імені А.С. Бережного”.

Ключові слова: технологія, силікаткальцієві легковагі вироби, псевдоволластоніт, твердофазовий синтез, фазоутворення, пороутворювач, мікропориста структура, теплопровідність, стійкість до розплаву алюмінію.

Крахмаль Ю.А. Силикаткальциевые легковесные изделия, полученные прямым твердофазовым синтезом из сырьевых материалов Украины. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2015.

Диссертация посвящена разработке технологии силикаткальциевых легковесных изделий, полученных прямым твердофазовым синтезом из сырьевых ма-

териалов Украины. Исследовано влияние вида и количества известьсодержащих компонентов на фазовый состав и свойства силикаткальциевых легковесных изделий. Установлено, что высокий выход псевдоволластонита (до 92 об. %), полученного путем прямого твердофазного синтеза при одноразовой термообработке непосредственно в изделиях, образуется за счет использования комбинированного известьсодержащего материала, состоящего из мела и гипса полуводного в соотношении 3: 1 в пересчете на СаО. Показано, что для изготовления силикаткальциевых легковесных изделий целесообразно использовать кварц молотый пылевидный с преобладающим размером частиц 4–20 мкм. Определена эффективная влажность массы (33 %) для литья легковесных изделий. На основании результатов исследования установлены рациональный состав шихты (43 мас. % мела, 20 мас. % гипса полуводного и 37 мас. % кварца пылевидного) и технологические параметры, обеспечивающие получение изделий с кажущейся плотностью 800–1000 кг/м³ и пределом прочности при сжатии 5,0–6,0 МПа с использованием в качестве основного порообразователя воды.

Показано, что дополнительное введение пенообразующих добавок позволяет получить силикаткальциевые легковесные изделия с низкой кажущейся плотностью (500–600 кг/м³) и высоким пределом прочности при сжатии (1,6–2,4 МПа).

Выполнен термодинамический анализ и исследованы процессы фазообразования в образцах состава на основе мела, гипса полуводного и кварца пылевидного и из химически чистых оксидов кальция и кремния с нестехиометрическим соотношением СаО : SiO₂ (0,9) при термообработке. Установлено, что образование псевдоволластонита в смеси сырьевых материалов происходит через образование промежуточных соединений – ларнита и β-волластонита.

Исследованы химический и фазовый составы, структура, физико-механические, термомеханические и теплофизические характеристики опытных образцов легковесных изделий с кажущейся плотностью <1000 и <600 кг/м³. Установлено, что опытные образцы с кажущейся плотностью <1000 и <600 кг/м³ представлены псевдоволластонитом (соответственно до 93 и 88 об. %) и характеризуются микропористой структурой. Образцы с кажущейся плотностью <1000 кг/м³, изготовленные с использованием в качестве основного порообразователя воды, имеют более мелкопористую структуру по сравнению с образцами с кажущейся плотностью <600 кг/м³, изготовленными с применением пенообразующей добавки. Изделия с кажущейся плотностью <1000 и <600 кг/м³ рекомендуются для службы при температурах соответственно до 1300 и 1250 °С. Показано, что неизменность фазового состава силикаткальциевых легковесных изделий, а также исключение объемных изменений при полиморфном превращении волластонита в псевдоволластонит при их службе в тепловых агрегатах обеспечиваются за счет целенаправленного синтеза в изделиях псевдоволластонита при их термообработке. Установлено, что теплопроводность опытных образцов, обладающих микропористой структурой, имеет в ~ 1,2–2,5 раза более низкие значения по сравнению с крупнопористыми шамотными легковесами при близких значениях их кажущейся плотности. Показано, что силикаткальциевые легковесные изделия устойчивы к расплаву алюминия и целесообразно рекомендовать их взамен асбестсодержащих материалов.

Разработана технология силикаткальциевых легковесных изделий с низки-

ми кажущейся плотностью и теплопроводностью, микропористой структурой, высоким содержанием псевдоволластонита, устойчивых к действию расплава алюминия, которая внедрена в ПАО „УкрНИИО имени А.С. Бережного”.

Ключевые слова: технология, силикаткальциевые легковесные изделия, псевдоволластонит, твердофазовый синтез, фазообразование, порообразователь, микропористая структура, теплопроводность, устойчивость к расплаву алюминия.

Krakhmal Y.O. Calciumsilicate lightweight products, obtained by direct solid phase synthesis of raw materials Ukraine. Manuscript.

The thesis for a candidate's degree of technical science on the speciality 05.17.11 – technology of hard-melting nonmetallic materials. – National Technical University „Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2015.

The thesis is devoted to the development of calciumsilicate lightweight products technology, obtained by direct solid phase synthesis of raw materials Ukraine. The rational composition and technological parameters has been established, which provide calciumsilicate lightweight products with the apparent density 500 – 1000 kg/m³ and compressive strength limit 1,6 – 6,0 MPa. Is determined that high yield pseudowollastonite (up to 92 vol.%) formed by the use of combined lime contains material, consisting of chalk and gypsum at a ratio of 3: 1 in terms of CaO. Done thermodynamic analysis and the processes of phase formation during heat treatment in the composition of samples, including chalk, gypsum hemihydrate and quartz and pure calcium oxide and silicon with nonstoichiometrically ratio oxides CaO: SiO₂ (0,9) for the formation of wollastonite are investigated. It was established that the formation pseudowollastonite in a mixture of raw materials flows through the formation of intermediate compounds – larnite and β-wollastonite. Is determined that test samples of lightweight products characterized by a microporous structure. The products recommended for application at temperatures up to 1300 and 1250 °C. It is shown that the immutability the phase composition calciumsilicate lightweight products and exclusion of volume changes at polymorphic transformations wollastonite in pseudowollastonite during their service in the thermal aggregates is ensured by directed synthesis pseudowollastonite in products during their heat treatment. It was established that the thermal conductivity of test samples with microporous structure in the ~ 1,2–2,5 times less compared to macroporous chamotte lightweight products. Is determined that the developed products resistant to molten aluminum, and it is expedient recommended instead materials containing asbestos. Calciumsilicate lightweight products technology put into production in PJSC „The URIR named after A.S. Berezhnoy”.

Keywords: technology, calciumsilicate lightweight products, pseudowollastonite, solid phase synthesis, phase formation, pore, microporous structure, thermal conductivity, resistance to molten aluminum.

Здобувач висловлює щирю подяку за допомогу у здійсненні досліджень керівництву і співробітникам ПАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”, та особисто к.т.н. Казначесвій Н.М.

Підписано до друку 26.11.2015 р. Формат 60×84 / 16.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.
Друк – різнограф. Ум. друк. арк. 0,9
Наклад 100 прим. Замовлення № 382

Надруковано у ТОВ „ПЛАНЕТА-ПРИНТ”
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
ЄДРПОУ 31251 від 19.12.2000 р.