

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 59 (965) 2012

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2012

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2012. – № 59 (965). – 165 с.

Державне видання

**Свідоцтво Держкомітету з інформаційної політики України
КВ № 5256 від 2 липня 2001 року**

Збірник виходить українською та російською мовами.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ» внесено до «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», затвердженого Постановою президії ВАК України від 26 травня 2010 р., № 1 – 05/4 (Бюлетень ВАК України, № 6, 2010 р., с. 3, № 20).

Координаційна рада:

Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф. (**голова**);
К.О. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук, доц. (**секретар**);
А.П. Марченко, д-р техн. наук, проф.; Є.І. Сокол, д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України;
Є.Є. Александров, д-р техн. наук, проф.; А.В. Бойко, д-р техн. наук, проф.;
Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.; М.Д. Годлевський, д-р техн. наук, проф.;
А.І. Грабченко, д-р техн. наук, проф.; В.Г. Данько, д-р техн. наук, проф.;
В.Д. Дмитриєнко, д-р техн. наук, проф.; І.Ф. Домнін, д-р техн. наук, проф.;
В.В. Спіфанов, канд. техн. наук, проф.; Ю.І. Зайцев, канд. техн. наук, проф.;
П.О. Качанов, д-р техн. наук, проф.; В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.;
С.І. Кондрашов, д-р техн. наук, проф.; В.М. Кошельник, д-р техн. наук, проф.;
В.І. Кравченко, д-р техн. наук, проф.; Г.В. Лісачук, д-р техн. наук, проф.;
В.С. Лупіков, д-р техн. наук, проф.; О.К. Морачковський, д-р техн. наук, проф.;
В.І. Ніколаєнко, канд. іст. наук, проф.; П.Г. Перерва, д-р екон. наук, проф.;
В. А. Пуляєв, д-р техн. наук, проф.; М.І. Рищенко, д-р техн. наук, проф.;
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.; Г.М. Сучков, д-р техн. наук, проф.;
Ю.В. Тимофієв, д-р техн. наук, проф.; М.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор: М.І. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

Відповідальний секретар: Г.М. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

Члени редколегії: В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.;

Б.І. Байрачний, д-р техн. наук, проф.; Л.Л. Брагіна, д-р техн. наук, проф.;

Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.; Г.І. Гринь, д-р техн. наук, проф.;

А.М. Каратєєв, д-р хім. наук, проф.; М.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.;

О.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.; А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.;

Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.; С.О. Слобідський, д-р техн. наук, проф.;

Р.Д. Ситнік, д-р техн. наук, проф.; Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.;

В.І. Тошинський, д-р техн. наук, проф.; В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

З номеру 42'2012 Вісник НТУ «ХПІ» має власну подвійну нумерацію: № 42 (948).

Рекомендовано до друку Вченою радою НТУ «ХПІ».

Протокол № 8 від 30 жовтня 2012 р.

Л.Ф. БИЛЕНКО, д-р техн. наук, гл. научн. сотр.,
ОАО «НПК «Механобр-техника», Санкт-Петербург, Россия

ПРИОРИТЕТНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ПОДГОТОВКИ РУДЫ К ОБОГАЩЕНИЮ

Физической основой рациональной организации процессов подготовки руд к обогащению является селективность дезинтеграции. Повысить селективность разрушения руд без увеличения ошламования можно наведением в кусках измельчаемой руды сети зародышевых трещин по плоскостям сростания минералов. Достигается это рациональным ведением горных работ (увеличение расхода взрывчатых веществ, уменьшением сетки скважин, регулированием скорости взрыва и т.п.), а также предварительным разупрочнением руды перед подачей в мельницу, например, с использованием электроимпульсных воздействий или дроблением руды в слое кусков. Приведены примеры обогащения исходной и разупрочненной руды. Повышается качество концентрата на 30 % относительных, а извлечение на 8 % абсолютных. Разупрочнение руды приносит существенную выгоду народному хозяйству.

Известно, что показатели извлечения полезных компонентов из руды и качество получаемых концентратов напрямую зависят от качества подготовки руды перед обогащением, от полноты раскрытия сростков минералов с пустой породой.

Теоретические исследования и богатый опыт промышленности позволяют утверждать, что физической основой рациональной организации процессов дробления и измельчения применительно к задачам обогащения руд является селективность дезинтеграции. То обстоятельство, что традиционные способы дробления и измельчения, применяемые при обогащении полезных ископаемых, по своей физической организации являются процессами неселективного разрушения, всегда отрицательно сказывалось на технологических и технико-экономических показателях работы фабрик. При переработке крупно- или мелковкрапленных руд это обстоятельство не имело решающего значения. При массовом же вовлечении в эксплуатацию месторождений бедных, сложных по составу, тонковкрапленных руд к проблеме колоссальных энергетических затрат на рудоподготовку добавились проблемы переизмельчения рудных минералов с одновременным неполным раскрытием их сростков с породой, что стало основной причиной потерь

металлов на обогатительных фабриках. В связи с этим технологами постоянно предпринимаются попытки найти варианты схем в рамках существующих технологий рудоподготовки, позволяющие снизить указанные потери за счет более селективного раскрытия минералов.

В настоящее время все более актуальной становится задача разработки новых ресурсосберегающих технологии дезинтеграции, а также новых перспективных машин, обеспечивающих селективное раскрытие минералов и более тонкое измельчение горнорудного сырья.

На основе анализа современных положений физики твердого тела, экспериментальных исследований сопротивляемости разрушению как отдельных компонентов рудного сырья, так и зон срастания, в институте «Механобр» были разработаны основные принципы рациональной организации раскрытия минеральных сростков при подготовке рудного сырья к обогащению.

Наиболее плодотворными явились: в сложных поликомпонентных рудах обеспечение селективного раскрытия сростков возможно при предварительном разупрочнении связей в зонах контакта; необходимость приложения к разрушаемому материалу на разных стадиях разрушения дозированных по величине нагрузок; в целях снижения шламообразования нагрузка должна выбираться по сопротивляемости более слабого компонента.

Руководствуясь указанным подходом к проблеме совершенствования рудоподготовки, в ОАО «НПК «Механобр-техника» разработали основные направления интенсификации процессов измельчения, а также подготовки сырья к последующим обогатительным и металлургическим переделам.

Существуют два метода разупрочнения:

- создание сети трещин в зонах контакта при взрывной отбойке горной массы;
- создание сети трещин в зонах контакта при электроимпульсном воздействии на перерабатываемую руду.

Важным условием обеспечения селективности раскрытия минералов является организация предварительного разупрочнения руды на ранних стадиях рудоподготовки, до операций дробления и измельчения. При ведении горных работ энергия взрыва стала использоваться не только для отделения руды от массива, но и для разупрочнения кусков отбитой руды. Достигается это за счет некоторого увеличения расхода взрывчатых веществ, изменения расположения зарядов (сетки скважин) и кинетики взрыва. При

этом часть энергии взрыва расходуется не на образование новой поверхности, а на создание сети зародышевых трещин внутри отбитых кусков. В результате разупрочнения взрывом резко увеличивается эффективность последующих процессов дробления и измельчения, причем раскалывание руды идет уже по ослабленным местам, преимущественно по плоскостям срастания минералов [1].

Промышленные испытания интенсифицированной взрывной отбойки на предприятиях цветной металлургии дали положительные результаты. Исследования, выполненные ОАО «Механобр-техника» на одном из месторождений медных порфириновых руд, показали, что увеличение расхода взрывчатых веществ на 40 % по сравнению с обычной практикой взрывной отбойки позволяет:

- снизить средневзвешенный размер взорванной массы на 12,6 %;
- повысить производительность экскавации руды в карьере на 8 %;
- повысить производительность дробилки крупного дробления на 21 %, а узла среднего дробления – на 18 %;
- улучшить дробимость руды на 10 %, а измельчаемость руды – на 7,6 % .

Реализация способов интенсификации взрывной отбойки железистых кварцитов позволяет увеличить производительность экскаваторов на погрузке отбитой горной массы на 10 – 15 %, дробилок крупного дробления – на 15 – 20 %, среднего и мелкого дробления – на 3 – 5 %, мельниц – на 5 – 7 % и увеличить извлечение металла при обогащении на 1 – 1,5 %.

Важно отметить, что необходимая степень раскрытия зерен в руде, взорванной путем разупрочняющей отбойки, достигается при более грубом измельчении [2].

Идея предварительного разупрочнения реализуется и при организации на новых принципах стадий среднего и мелкого дробления руды с помощью электроимпульсного воздействия. Сущность электроимпульсного воздействия – длина ударной волны должна быть соизмерима с размерами зёрен минералов или, по крайней мере, с размерами кусков руды. В результате создаётся концентрация локальных напряжений в межзерновом пространстве. Такие условия реализуются при электрическом разряде в жидкости, где длительность возникающего импульса давления может быть на 1 – 2 порядка меньше длительности механического или взрывно-

го воздействия. Так для редкометальной руды крупностью 1,6 – 2 мм, получены следующие результаты [3].

На рис. 1 представлена зависимость среднего диаметра от интенсивности разупрочнения.

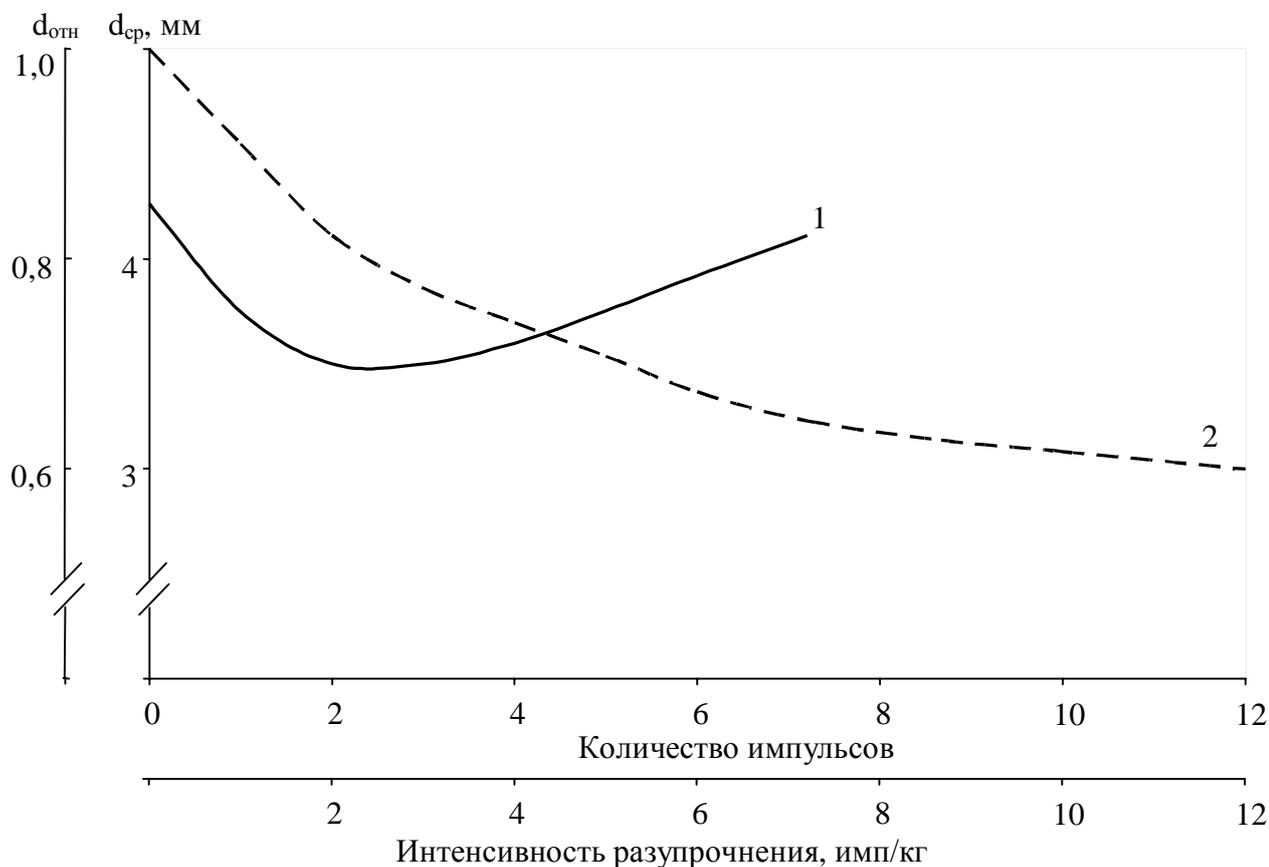


Рис. 1 – Изменение среднего (1) и относительного(2) диаметров частиц продуктов разрушения, соответственно на копре и в стержневой мельнице в зависимости от количества импульсов и интенсивности разупрочнения

После 1 – 3 импульсов средний диаметр снижается, что свидетельствует о снижении прочности кусков руды. При увеличении количества импульсов всё больше кусков разрушаются, однако, вследствие разрушения оставшихся на копре более прочных кусков, средний диаметр немного повышается.

На рис. 2 представлена кинетика измельчения разупрочнённой и исходной руд.

Из рисунка видно, что разупрочнённая руда измельчается значительно быстрее исходной. Независимо от режима измельчения предварительное разупрочнение руды обеспечивает увеличение извлечения полезного компо-

нента в черновой концентрат не менее, чем на 10 %, по сравнению с обогащением исходной руды [3].

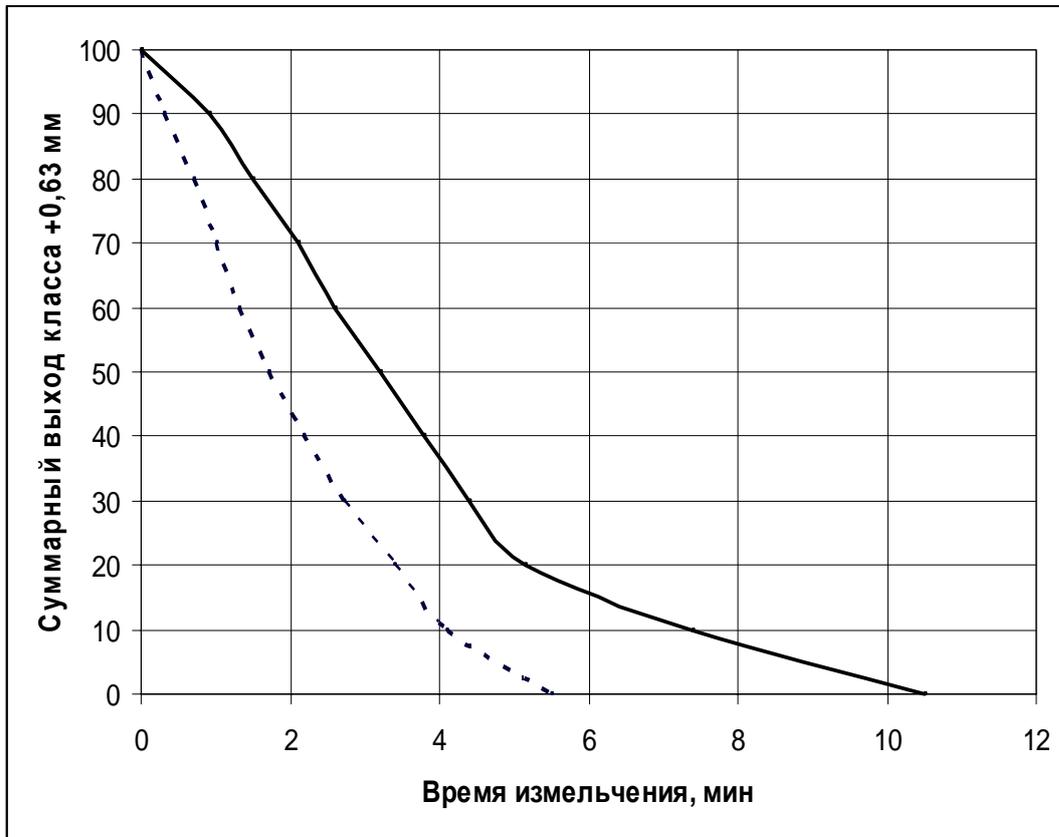


Рис. 2 – Кинетика измельчения разупрочнённой (-----) и исходной руды (—).

Развитие рудоподготовительного передела идет по пути определенного упрощения операций дробления – измельчения в технологических схемах. Основные направления этих изменений – уменьшение числа операций за счет использования аппаратов с высокой степенью сокращения крупности при повышенной единичной производительности, все расширяющееся применение эффекта разрушения руды кусками той же руды, разработка и внедрение систем разупрочнения сырья в ходе проведения рудоподготовки.

В первую очередь следует отметить продолжающиеся работы по переносу объемного разрушения из более энергоемких циклов измельчения в менее энергоемкие циклы дробления, то есть снижение крупности питания мельниц. При этом не только повышается производительность мельниц и снижается общий расход энергии на сокращение крупности руды, но и повышаются технологические показатели обогащения за счет сосредоточения полезных компонентов в эффективнообогащаемых классах и уменьшения

потерь при флотации как во фракциях крупнее 0,15 мм, так и в шламовых фракциях.

Указанное направление можно рассматривать и как вариант обеспечения дозированных разрушающих нагрузок. Создание в ОАО «НПК «Механобр-техники» конусных инерционных дробилок КИД позволило получать в открытом цикле дробленый продукт крупностью менее 14 (12) мм, или средневзвешенной крупности 6 мм. Такое питание мельниц обеспечивает повышение селективности измельчения сростков минералов с пустой породой [4].

Конусные и щековые дробилки по принципу действия являются наименее подходящими машинами для макроселективного раскрытия, поскольку жесткая кинематическая схема не позволяет регулировать дробящие усилия. Более селективно высвобождение минеральных зерен осуществляется в дробилках ударного действия.

Рассматривая процесс разрушения твердого тела ударным способом, следует отметить, что в момент удара в нем возникает сложное поле напряжений и деформаций, способствующее селективной дезинтеграции. Динамический характер нагружения при высокоскоростном ударе, возможность свободного разрушения единичных кусков, а также немедленного вывода продуктов разрушения из рабочей зоны создают предпосылки для рациональной организации ударной дезинтеграции. Однако, существующие ударные дробилки, в частности молотковые, не могут обеспечить высоких скоростей удара. Поэтому были проведены исследования новых технологий и центробежного оборудования для дезинтеграции руд и материалов ударным способом.

Применение центробежных ударных дробилок для рудного сырья требует повышения их энергонапряженности, что сдерживается достигнутым пределом скоростей соударения. Поэтому повышение скоростей до 80 – 100 м/с позволит выйти на качественно новый уровень.

В НПО «Центр» (г. Минск) и ОАО «Новые технологии» (г. Санкт-Петербург) создан ряд центробежных дробилок с высокой скоростью летящего куска.

Проведены опыты по обогащению медной руды, подготовленной разными способами:

- дробление в центробежной дробилке с последующим сухим измельчением в шаровой мельнице до крупности 70 % класса -0,074 мм;

- дробление в центробежной дробилке с последующим мокрым измельчением в шаровой мельнице до крупности 70 % класса -0,074 мм;

- дробление в валковой дробилке, грохочение руды на грохоте на сетке 6 мм, возвращение класса +6 мм обратно на дробление и мокрое измельчение класса -6 мм в шаровой мельнице до крупности 70 % класса -0,074мм [1].

Минералогический анализ медной руды, измельченной до флотационной крупности, показал, что раскрытие минеральных сростков значительно лучше происходит при ударном разрушении (таблица).

Таблица – Влияние способа дезинтеграции медной алмалыкской руды на показатели раскрытия минеральных сростков

Способ дезинтеграции	Содержание свободных (раскрытых) зерен в минералах, %								
	Халькопирит			Пирит			Сфалерит		
	Анализируемые классы крупности, мм								
	>0,16	0,16 – 0,074	-0,045	>0,16	0,16 – 0,074	-0,045	> 0,16	0,16 – 0,074	-0,045
Ударное дробление и измельчение	80 – 95	98 – 99	100	85	99	100	50 – 55	95 – 97	100
Ударное дробление + шаровое измельчение	–	–	98	78 – 83	85	100	50	58 – 59	100
Дробление в щековых и конусных дробилках + шаровое измельчение	55 – 60	80 – 85	95 – 98	75	90	100	45	40 – 45	95

Содержание раскрытых сростков халькопирита в классе более 0,16 мм при ударном разрушении составляло от 80 до 95 %, в то время как при стандартном способе дезинтеграции оно снижалось до 55 – 60 %.

Содержание свободных (раскрытых) зерен пирита в классе крупности более 0,16 мм при ударном способе составляло 85 % против 75 % при стандартном разрушении.

Преимущество более селективного ударного разрушения наблюдалось и в других классах крупности пирита и сфалерита. При комбинированном способе (дробление в ударной дробилке, измельчение в шаровой мельнице) степень раскрытия сростков была ниже, чем при ударном, но выше, чем при стандартном способе дезинтеграции.

Проведенные исследования показали, что наиболее высокие результаты получены при флотации руды, подготовленной к обогащению ударным способом дезинтеграции. Концентрат содержал 16,5 % меди при извлечении 78,9 %, хвосты содержали 0,09 % меди. При обогащении руды, подготовленной к флотации стандартным способом (дробление в щековой, конусной и валковой дробилках и измельчение в шаровой мельнице), содержание меди в концентрате составляло всего лишь 10,6 % при извлечении 69,9 %.

Комбинированный способ (дробление в ударной дробилке и измельчение в шаровой мельнице) также обеспечил при флотации хорошие результаты. Содержание меди в концентрате составило 17,0 %.

Следует отметить, что в процессе ударного дробления в центробежной дробилке образовывались макро- и микротрещины на линиях срастания минералов, по которым происходило разрушение при измельчении в шаровой мельнице.

Другим направлением, обеспечивающим разупрочнение кусков руды перед измельчением является использование на последних стадиях дробления конусных инерционных дробилок (КИД) конструкции ОАО НПК «Механобр-техника». В этих аппаратах дробление руды осуществляется «под завалом» в слое кусков материала. При этом за счет вращения конуса частицы руды переворачиваются и постоянно перемешиваются.

Кроме раздавливания (сжатия) присутствуют также сдвиг, изгиб, сколы и т.п. В материале появляются остаточные трещины, концентрации напряжений, дислокации. Все это облегчает измельчение кусков руды при попадании в мельницу. Концентрация напряжений происходит в местах срастания минералов, что и обеспечивает повышенную селективность раскрытия минералов.

Опыты обогащения руды, подготовленной дроблением в КИД и измельчением в шаровой мельнице, дали примерно такие же результаты по раскрытию сростков и извлечению металла в концентрат, как и на материале, подготовленном с использованием центробежной дробилки.

Таким образом, комбинированный способ рудоподготовки позволяет более селективно подготавливать материал к флотации и получать более высокие показатели обогащения по сравнению со стандартным способом при той же тонине помола.

Поэтому на основании проведенных исследований в целях повышения эффективности рудоподготовки и последующего флотационного обогащения

следует рекомендовать комбинированную схему дезинтеграции, включающую мелкое дробление в КИДе либо в центробежных высокоскоростных ударных дробилках и последующее измельчение в шаровых мельницах.

Еще одним из направлений улучшения показателей цикла измельчения является изменения аппаратурного оформления цикла. На обогатительных фабриках в Алмалыке и Норильске вместо громоздких спиральных классификаторов были установлены в первой стадии измельчения барабанные грохоты со щелью 4 – 6 мм. Верхний продукт направлен в мельницу, а подрешетный продукт направлен во вторую стадию измельчения. В результате была увеличена производительность цикла на 25 – 30 %, резко снижено переизмельчение продукта и ошламование, повысилось качество концентратов. Это мероприятие будет весьма полезным на всех фабриках, где имеется измельчение руды в две стадии.

Список литературы: 1. *Биленко Л.Ф.* О предварительном разупрочнении при дезинтеграции руд и принципах селективного раскрытия минералов / *Л.Ф. Биленко* // Обогащение руд. – 1997. – № 5. – С. 3 – 6. 2. *Костин И.М.* Интенсификация взрывной отбойки – повышение эффективности рудо-подготовки / [*И.М. Костин, В.М. Вайсберг, Н.А. Лозовская*] // Обогащение руд. – 1986. – № 1. – С. 2 – 4. 3. *Биленко Л.Ф.* Повышение селективности измельчения руды путем предварительного ее разупрочнения / *Л.Ф. Биленко, В.К. Задорожный, А.И. Ракаев* // Обогащение руд. – 1985. – № 5. – С. 2 – 4. 4. *Биленко Л.Ф.* Прогрессивные тенденции в технике и технологии дезинтеграции руд / *Л.Ф. Биленко, И.М. Костин* // Перспективные направления по созданию техники и технологии для переработки минерального и техногенного сырья: всес. научн.-технич. конф., 4-6 марта 1991 г.: сборник стат. – С-Пб., 1991. – С. 80 – 86.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 622.74

Приоритетные направления повышения селективности раскрытия минералов в процессах подготовки руды к обогащению / *Л.Ф. БИЛЕНКО* // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 11. – Бібліогр.: 4 назв.

Фізичною основою раціональної організації процесів підготовки руд до збагачення є селективність дезинтеграції. Підвищити селективність руйнування руд без збільшення ошламовування можна наведенням в кусках подрібнюваної руди мережі зародкових тріщин по площинах зростання мінералів. Досягається це раціональним веденням гірничих робіт (збільшення витрат вибухових речовин, зменшенням сітки свердловин, регулюванням швидкості вибуху і т.п.), а також попередньо розміщеної руди перед подачею в млин, наприклад, із використанням електроімпульсних впливів або дробленням руди в шарі шматків. Наведено приклади збагачення вихідної і знеміцнення руди. Підвищується якість концентрату на 30 % відносних, а витяг на 8 % абсолютних. Знеміцнення руди приносить суттєву вигоду народному господарству.

The physical basis for the rational organization of the processes of preparing ores for enrichment is selectivity disintegration. Increase the selectivity of the destruction of ores without increasing oshlamovaniya possible guidance in ore lumps Chopping network initiating cracks on the planes srostaniya minerals. This is achieved by rational management of mining operations (an increase in consumption of explosives, reduced well spacing, variable speed explosion, etc.), as well as preliminary softening ore before being fed into the mill, for example, with the use of electropulse impacts or in a layer of crushed ore lumps. The examples of the initial concentration and weakening of ore. Improves the quality of the concentrate by 30% relative, and the extraction of 8% absolute. Softening ore brings significant benefit to national economy.

УДК 620.22.66.067.124

Э.С. ГЕВОРКЯН, д-р техн. наук, проф., УкрГАЖТ, Харьков,

О.М. МЕЛЬНИК, асп., УкрГАЖТ, Харьков,

В.А. ЧИШКАЛА, канд. техн. наук, доц., ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРО-КОНСОЛИДАЦИИ НА ГЕНЕЗИС И ЭВОЛЮЦИЮ СТРУКТУРЫ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НАНО-ZrO₂

Рассмотрены процессы структурообразования при горячем прессовании с пропуском высокоамперного тока нанопорошков состава ZrO₂-n мас. % Al₂O₃ (n = 10, 20, 30) с топологическими признаками частиц гранулярного и чешуйчатого характера. Экспериментально установлено, что в зависимости от величины начального давления и соответственно стартовой плотности, а также скорости и равномерности нагрева объясняются разные значения относительной плотности полученных образцов одинакового состава при одинаковой температуре.

Введение. Известно, что трансформационно-упрочненная керамика конструкционного назначения помимо высокой прочности обладает также и повышенной трещиностойкостью, что объясняется торможением трещины на включениях метастабильной фазы. Особо интересной является трансформационно-упрочненная керамика. Широко известным в этой области керамическим материалом является керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония. ЧСДЦ-керамика обладает высокой прочностью и вязкостью разрушения, что обусловлено эффектом трансформационного упрочнения. Кроме того, заслуживают внимания композиты на основе состава ZrO₂/Al₂O₃, показывающие повышение прочности и ударной вязкости по

© Э.С. Геворкян, О.М. Мельник, В.А. Чишкала, 2012

сравнению с моноциркониевой или монокорундовой керамикой. Хорошо известно, что Al_2O_3 имеет низкую растворимость в решетке ZrO_2 при высоких температурах. Поэтому при спекании такой композиции создаются условия для подавления роста зерен обоих компонентов.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса структурообразования при горячем прессовании с пропусканием тока нанопорошков состава ZrO_2 - n масс. % Al_2O_3 (n – 10, 20, 30 %) методами рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического (ДТА) анализа, и электронно-микроскопических исследований.

Методика эксперимента и подготовка образцов. В работе использовали нанопорошки ZrO_2 , частично стабилизированного 5 мол. % Y_2O_3 с размером зерен 90 нм и α - Al_2O_3 с размером зерен 40 нм производства компании NANOЕ (Франция) и нанопорошки диоксида циркония с размером частиц 19 нм, полученные по технологии, разработанной в ДонФТИ НАНУ [1 – 3].

При помощи установки горячего прессования с прямым пропусканием тока проводили спекание нанопорошков при давлении 40 МПа и выдержке в течении 2 мин при разных температурах.

Дальнейшие исследования проводили на сформованных образцах – таблетках диаметром 20 мм и высотой 4 мм.

Дифференциально-термический анализ выполнен на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи с линейной скоростью нагрева 10 °/мин, в результате чего были получены кривые ДТА, ДТГ, ТГ и Т.

Результаты и их обсуждение.

Плотность образцов из ZrO_2 с ростом температуры увеличивается в интервале 89...100 % (рис. 1). Особый интерес представляют образцы с наименьшими показателями относительной плотности (77,21 и 74,26 %), полученные при температуре 1130 °С. Частицы данного порошка (П1) практически монодисперсные, ассоциированные в рыхлые агрегаты с низкой прочностью межчастичной связи, а топология частиц имеет несфероидизированный характер, что также может свидетельствовать об анизотропии свойств полученного материала.

Также, на значительное снижение плотности этих образцов может оказывать влияние малый (19 нм), в сравнении с гранулированным (90 нм) – П2, размер частиц исходного порошка. Это возможно объяснить следующим образом: на поверхности кристаллитов велика концентрация ненасыщенных химических связей, которые насыщаются при контакте частиц и обуславли-

вают высокие адгезионные межчастичные силы. Поэтому для ультрадисперсных порошков адгезионные силы достигают больших величин, что обуславливает их сильную агломерацию [4, 5]. При этом агломераты достигают 0,6...1 мкм, о чем свидетельствуют данные электронно-микроскопических снимков

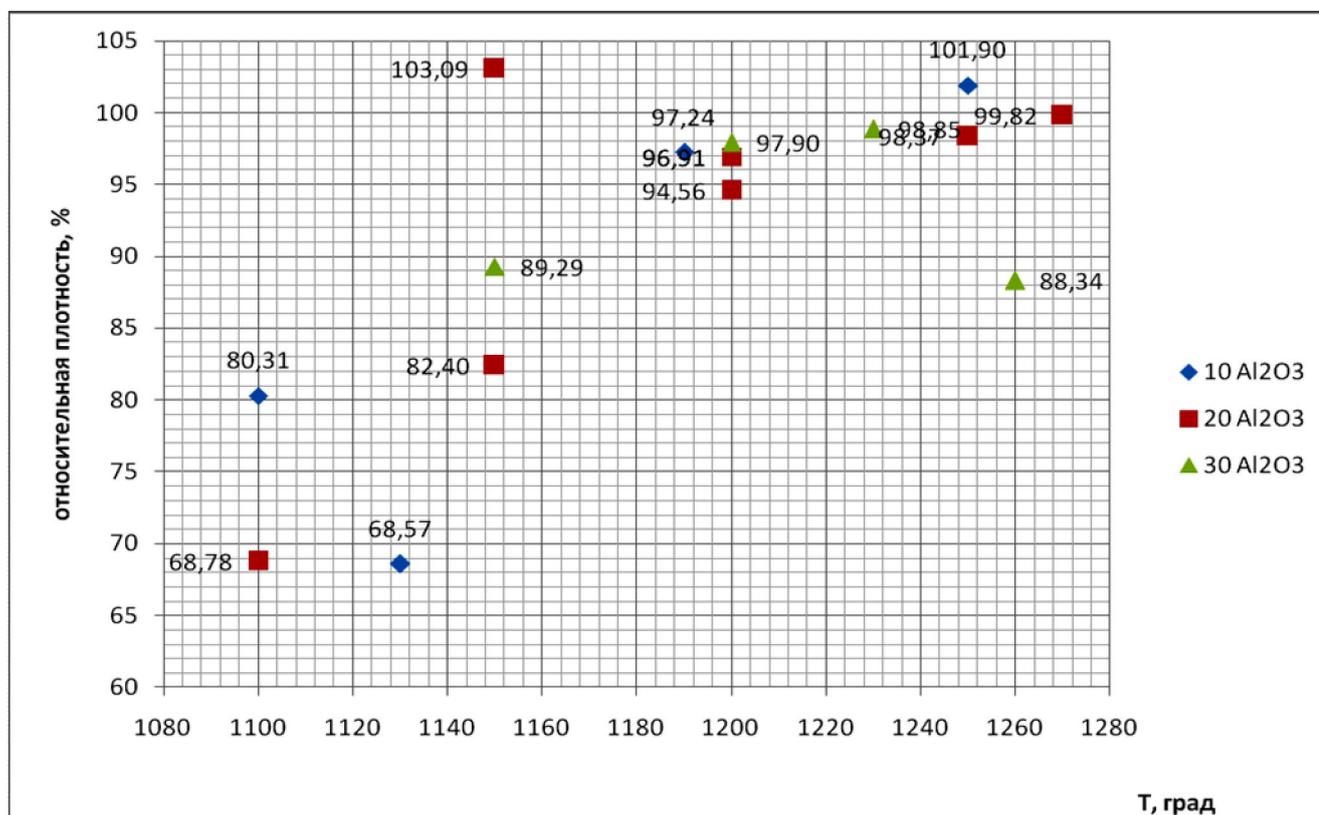


Рис. 1 – Зависимость относительной плотности образцов на основе ZrO_2/Al_2O_3

Следовательно, ультрадисперсный порошок состоит из сильно агломерированных нанокристаллических частиц. Указанные факторы приводят к низкой эффективности прессования ультрадисперсных порошков.

В связи с этим пористость составов на основе П1 выше, чем пористость состава на основе гранулированного порошка П2 со средним размером кристаллитов 90 нм при одинаковых условиях прессования. Кроме того, стоит отметить, что зерна в П2 в процессе компактирования росли с меньшей интенсивностью и в конечном образце составили ~ 230 мкм, что в свою очередь позволило достигнуть почти теоретической плотности при высоких скоростях нагрева (200 °С/мин), когда уплотнение преобладает над коалесценцией во всем температурном интервале, и рост пор подавлен.

В целом, изотропная гранулярная структура порошков, с изначально изодиаметрическими частицами – П2, позволяет получить образец с субмик-

ронным размером зерна (рис. 2).

А большой радиус поры (320 мкм) относительно размера зерна (240 мкм) определяет диффузионно-вязкое течение как механизм переноса массы [6 – 8].

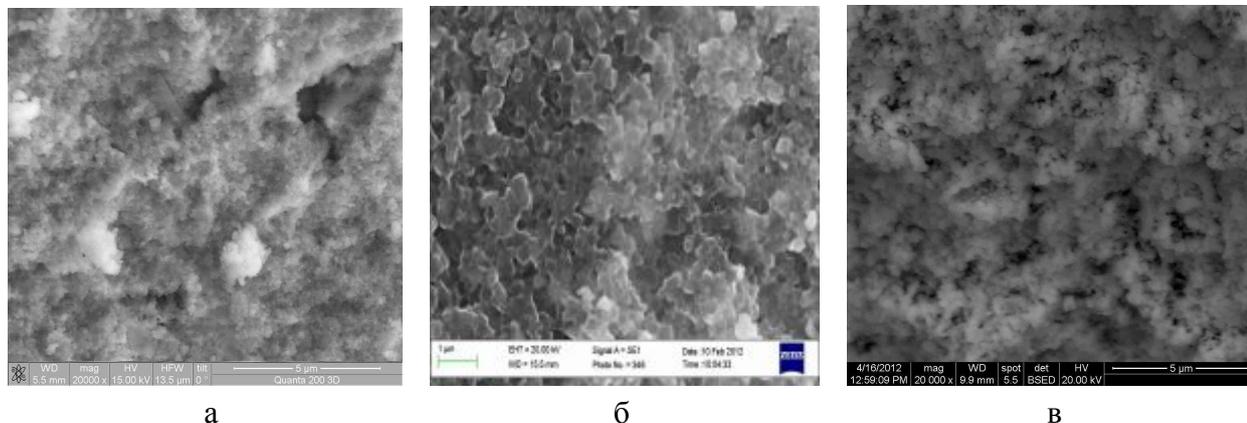


Рис. 2 – Микроструктура образцов: а – ZrO_2 (П2), б – ZrO_2 (10 % Al_2O_3), в – ZrO_2 (П1).

Частицы порошка П1 отличаются легкой слипаемостью и, в отличие от сфероидизированных, имеют низкую текучесть. Вследствие этого из материала полностью не вытеснялся воздух и, взаимодействуя с углеродом графитовой пресс-формы, образовывался СО, что проявлялось характерным запахом органических примесей в извлеченном образце, которые в свою очередь влияли на потери порошка, выгорая в процессе спекания. В связи с этим при дозировке порошка вводился коэффициент, учитывающий потери порошка при спекании $K_2 = 1,01$.

Кроме того, согласно данным химанализа образцов составов $ZrO_2 - n$ масс. % Al_2O_3 ($n = 10, 20, 30$), в добавление к основным элементам (Y, Zr, O) образцы содержат адсорбированный кислород и углерод, которые входят в состав СН-групп, С – О и (С = О) СООН групп [9, 10].

Повышение плотности и равномерное распределение пористости достигается при приложенном давлении и такой температуре спекания, когда процесс интенсивной рекристаллизации еще не начался.

Обычное спекание при температуре 1500 °С и времени выдержки 1 час образцов ZrO_2 и $ZrO_2 - 20$ % Al_2O_3 с исходным размером частиц 120 нм и 40 нм, соответственно, позволило получить материал с относительной плотностью 81 % (ZrO_2) и 86 % ($ZrO_2 - 20$ % Al_2O_3). Но при этом наблюдался значительный рост зерен до 580 нм, а отдельные зерна объединились в агломераты размером до 950 нм (рис. 3).

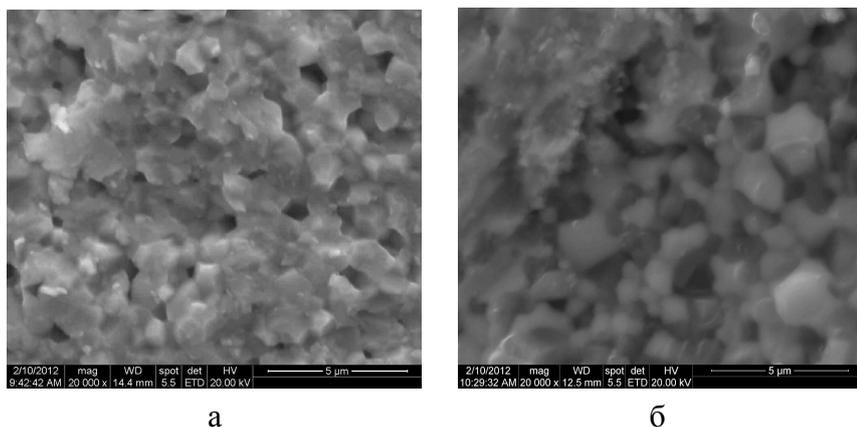


Рис. 3 – Микроструктура образцов: а – ZrO_2 , б – ZrO_2 (20 масс. % Al_2O_3).

Кроме того, спекание сопровождалось значительной усадкой образца, что характеризуется уменьшением объема на 40 % от объема предварительно спрессованного компакта.

Взаимосвязь масштаба структуры, режимов спекания, плотности полученных керамик отражается в следующем. Приложение давления ($P = 40$ МПа) на начальной стадии спекания обеспечивает высокую стартовую плотность образца, что позволяет снизить T выдержки до 1200 °С, которая является достаточной для получения зерен размером ниже 250 нм. Соответственно керамика, полученная при недостаточном начальном давлении характеризуется большими размерами зерен. Согласно АСМ-данным для всех режимов электроконсолидации, скол в компактах проходит по границам зерен (агломератов) с наличием характерных межзеренных и межсубзеренных фасеток с ручьистым узором, что свидетельствует о нестабильности границ [11].

На рентгенограмме нанокристаллического образца $ZrO_2 - 20$ мас. % Al_2O_3 (рис. 4) заметно некоторое уменьшение доли М-фазы ZrO_2 , что, как и в [12] может свидетельствовать о дополнительной стабилизации Т-фазы, за счет образования неравновесного тетрагонального твердого раствора $ZrO_2(3Y)$. Преобладающее количество Т-фазы подтверждает большая интенсивность рефлексов данной фазы.

На обеих рентгенограммах видна дифракционная картина двух состояний исследуемого твердого тела: кристаллическое (Al_2O_3 и Т, М-фазы ZrO_2) и рентгеноаморфное состояние (РАФ) на участке $2\Theta = 17 - 30^\circ$. РАФ характеризуется значительно уширенными рефлексами рентгеновской дифракции, вызванное присутствием существенного количества дефектов, искажающих межплоскостные расстояния.

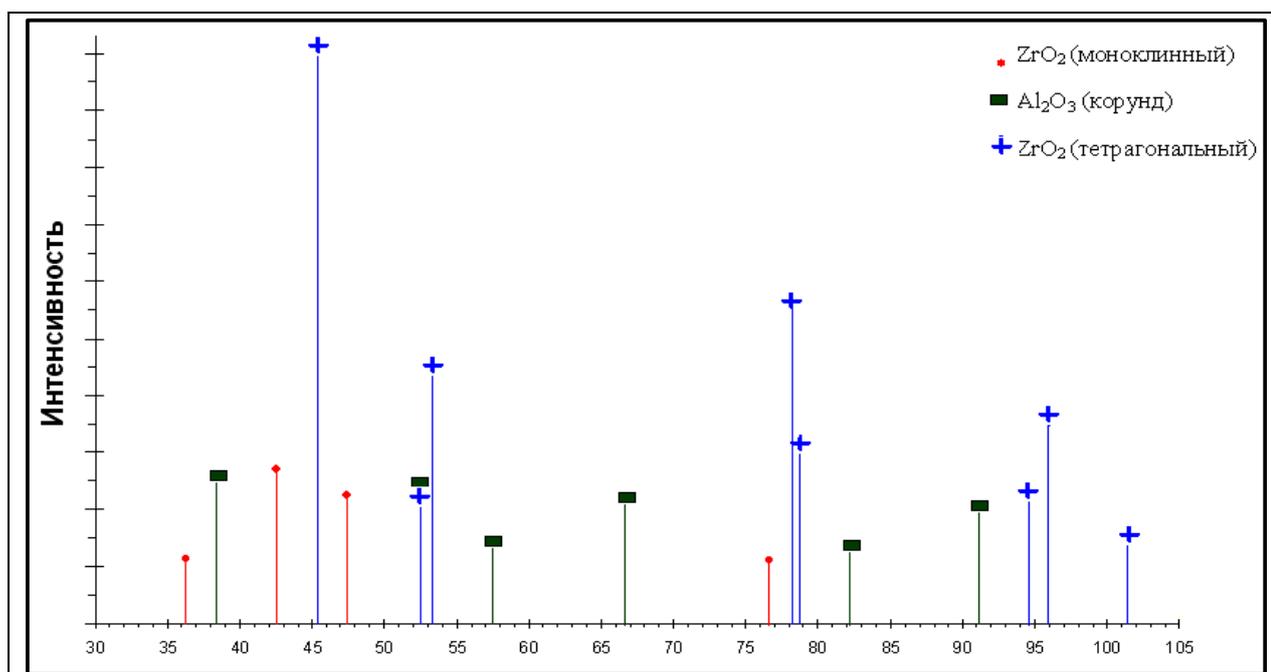


Рис. 4 – Рентгенограмма нанокристаллического образца ZrO_2 (20 масс. % Al_2O_3).

А отражение этой же фазы на дифрактограмме рис. 4 в виде широкой линии (гало) может свидетельствовать о высокодисперсном и разупорядоченном (ближний порядок) состоянии оксида алюминия. Также, наличие на дифракционной картине состава ZrO_2 – 20 мас. % Al_2O_3 широких и низких пиков характеризует материал как «паракристаллический» [13], т.е. как объект с потерей дальнего порядка во взаимном расположении атомов по причине концентрации накапливающихся микродеформаций (микродеформаций II рода), которые скорее всего возникли в результате появляющихся при неоднородном нагреве образца (эффект «коркового» спекания) растягивающих и сжимающих напряжений.

Выводы.

Методом электроконсолидации получены объемные образцы субмикронной керамики составов ZrO_2 (20 масс. % Al_2O_3) с плотностью до 99 % от теоретической и масштабом микроструктуры порядка 270 нм. Большинство образцов характеризуется гетерогенной структурой, а добавки метастабильных нанопорошков Al_2O_3 вызывают сдвиг начала усадки тетрагонального YSZ к высоким температурам, оказывают влияния на снижение размера зерна тетрагонального YSZ до 170 – 200 нм. Совокупность экспериментальных наблюдений позволяет сделать вывод, что поведение поликристаллического тела при спекании определяется не столько свойствами от-

дельных частиц, сколько свойствами агрегатов, и прочность связей между частицами порошка оказывает значительное влияние на процесс спекания и на конечные свойства керамики. В зависимости от величины начального давления и соответственно стартовой плотности, а также скорости и равномерности нагрева объясняются разные значения относительной плотности полученных образцов одинакового состава при одинаковой температуре.

Список литературы: 1. Шаталин А.С. Новые конструкционные материалы на основе керамики и композитов с керамической матрицей. Часть 1. Конструкционные керамические материалы / А.С. Шаталин, А.Г. Ромашин // Перспективные материалы. – 2001. – № 4. – С. 5 – 16. 2. Мельников А.Г. Свойства плазмохимических нанокристаллических порошков на основе ZrO_2 / [А.Г. Мельников, Т.Ю. Саблина, И.Н. Севостьянова и др.] // НАНО-2007: всерос. конф., 13-16 марта 2007 г.: сборник тез. – Новосибирск, 2007. – С. 379. 3. Константинова Т.Е. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония от новации к инновации / [Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий и др.] // Наука та інновації. – 2005. – Т. 1, № 3. – С. 76 – 87. 4. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2001. – 223 с. 5. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с. 6. Гегузин Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1984. – 312 с. 7. Скороход В.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах / В.В. Скороход, І.В. Уварова, А.В. Рагуля. – К.: Академперіодика, 2001. – 180 с. 8. Кислый П.С. Физико-химические основы получения тугоплавких сверхтвердых материалов / П.С. Кислый. – К.: Наукова думка, 1986. – 207 с. 9. Moffitt C.E. XPS comparison between nanocrystalline γ -alumina and a new high pressure polymorph / [C.E. Moffitt, V. Chen, D.M. Wieliczka at al.] // Solid State Communications. – 2000. – V. 116. – P. 631 – 636. 10. Карбань О.В. Наследственность и модификация наноструктурной керамики ZrO_2 в процессе изготовления / [О.В. Карбань, Е.Н. Хазанов, О.Л. Хасанов и др.] // Перспективные материалы. – 2010. – № 6. – С. 76. 11. Карбань О.В. Применение современных методов исследования для изучения оксидных нанокерамик / [О.В. Карбань, О.М. Канунникова, Е.И. Саламатов и др.] // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – Т. 11, № 4. – С. 499. 12. Королев П.В. Рентгеновское и калориметрическое исследование порошковых нанокристаллических систем на основе $ZrO_2(Y)$ со вторым нерастворимым компонентом / П.В. Королев, А.В. Князев // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, Вып. 2. – С. 252. 13. Цыбуля С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов / С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2008. – 92 с.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 620.22.66.067.124

Влияние параметров процесса электро-консолидации на генезис и эволюцию структуры систем на основе нано- ZrO_2 / Э.С. ГЕВОРКЯН, О.М. МЕЛЬНИК, В.А. ЧИШКАЛА // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 12 – 19. – Бібліогр.: 13 назв.

// Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 12 – 19. – Бібліогр.: 13 назв.

Розглянуто процеси структуроутворення при гарячому пресуванні з пропусканням високоамперного току нанопорошків складу ZrO_2 - n мас. % Al_2O_3 ($n = 10, 20, 30$) з топологічними ознаками частинок гранулярного та лускатого характеру. Експериментально встановлено, що в залежності від величини начального тиску і відповідно стартової щільності, а також швидкості і рівності нагріву пояснюються різні значення відносної щільності отриманих зразків однакового складу при однаковій температурі.

The processes of structure formation in hot pressing with the transmission of high current in the powders of ZrO_2 - n wt.% Al_2O_3 ($n = 10, 20, 30$) are viewed in the article. The particulate solids in the powders have granulate and lamellate topology. It was established experimentally that, different values of the relative density of the samples (at the same temperature) depend on the size of the initial pressure and starting density, and the speed and uniformity of heating.

УДК 622.74

М.Ф. ГНАТЕНКО, канд. техн. наук, директор, ООО «Велма», Киев

ФИЗИКА ПРОЦЕССА И КОНСТРУКЦИЯ СМЕСИТЕЛЯ СУХОГО СМЕШИВАНИЯ ПОРОШКОВ, РЕЗКО ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ПО УДЕЛЬНОМУ ВЕСУ И РАЗМЕРУ ЧАСТИЦ

В работе представлен смеситель для сухого смешивания самых разнообразных и «трудных» шихт (смесей).

Сфера нашей деятельности – разработка новых технологических приемов и образцов оборудования для изготовления сварочных материалов: покрытых электродов, керамических флюсов и порошковых проволок. Очень важное значение в производственном процессе занимает подготовка порошков сырьевых компонентов: помол (дробление), контрольный просев, **сухое смешивание**.

Основные сырьевые компоненты – это мрамор (магнезит, доломит), полевые шпаты, слюды, ферросплавы, рутил (ильменит), электродная целлюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, сода, поташ, асбест, каолины и т.п. Размер частиц готовых порошков составляет от нескольких микрон до 400 мк, их удельный вес колеблется от 1 до 10 г/см³; а форма – от шарообразной до остроконечной, пластинчатой, игольчатой. Общеизвестно, что такое различие в

© М.Ф. Гнатенко, 2012

удельном весе, размерах и форме частиц отдельных готовых порошков сырьевых компонентов будет существенным образом усложнять процесс смешивания шихты из них. В этом случае будет очень сильно выражен процесс сегрегации (десмешения) и в процессе смешивания, и при выгрузке; естественно при этом получить высококачественную по однородности смесь практически невозможно. Но решать эту проблему было необходимо. Метод смешивания таких шихт с добавлением связки, гранулированием (до 0,5 – 0,7 мм), сушкой и т.д. нам не подходит.

И мы попытались решить эту проблему чисто логическим путем, решая следующие физические и конструктивные задачи: обеспечить многообразие разнонаправленных пересекающихся макро- и микропотоков смеси в смесителе; нельзя применять высокоскоростные рабочие органы, т.к. они переведут легкие компоненты во взвешенное состояние, а тяжелые будут на максимальном радиусе (или в нижней части, если рабочая камера не вращается); необходимо, чтобы потоки начинались на разных по величине радиусах рабочей камеры и пересекались потом на разных радиусах; это исключит до минимума сегрегацию разных по плотности частиц (силы центробежные и сила земной тяжести будут усредняться, компенсироваться); обеспечить, чтобы выгрузка происходила под силой тяжести сразу по всей длине рабочей камеры, быстро (ширина разгрузочного люка должна обеспечивать это) и сразу в технологическую емкость без лишних пересыпаний; сводить до минимума эффекты электризации поверхности рабочей камеры и эффекты механической активации и электризации частиц смеси; необходимы специальные рабочие органы для разрушения комков, образование которых возможно.

Для проверки эффективности процесса смешивания в различных типах существующих и разрабатываемых смесителей была взята самая «трудная» двухкомпонентная смесь: 5,0 % электродной целлюлозы и 95 % рутила по весу. В качестве ключевого компонента была выбрана целлюлоза: ее мало, она имеет очень низкую плотность, подвержена сегрегации (аэрации), правильно отображает распределение остальных компонентов в смеси и т.п. Определять ее концентрацию легко. Коэффициент неоднородности смеси определяется по общеизвестной формуле:

$$V_c = \frac{100}{\bar{C}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}, \% \quad (1)$$

где n – количество отобранных из смеси проб после определенного времени смешивания (в нашем случае 20 шт.); C_i – концентрация ключевого компонента в % в i -той пробе; \bar{C} – средняя концентрация ключевого компонента в смеси.

Массу и количество проб для наших электродных шихт определили с одной стороны расчетным методом по известным формулам, а также опытным путем. Масса пробы G_M рассчитывалась по формуле:

$$G_M \geq \frac{1,26 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{d}^3}{C_0} \cdot \rho, \quad (2)$$

где \bar{d} – среднеарифметический диаметр частиц, составляющих смесь (принимаем 0,01 см); ρ – плотность частиц смеси (в среднем около 3,2 г/см³); C_0 – концентрация ключевого компонента (равна 5 %).

При $V_c = 5\%$ G_M составила $\approx 0,081$ г. Вычисленную минимально допустимую массу пробы уточняли экспериментально. Для этой цели шихту покрытия электродов УОНИ 13/45 массой 10 кг с добавкой железного порошка в количестве 2 % смешивали в интенсивном лабораторном смесителе «Мортон» модели М20Е емкостью 10 л в течение 15 мин. От готовой смеси отобрали 10 проб разной массы. Методом магнитной сепарации определили массовую долю железного порошка в пробах, рассчитали коэффициенты неоднородности.

Зависимость V_c от массы пробы представлена на рис. 1.

При массах проб, меньших 4 г, V_c начинает очень сильно расти, что связано, по-видимому, с увеличением ошибки в определении железного порошка принятым методом. Кроме того, при отборе проб малой массы дополнительные ошибки могут быть вызваны процессом сегрегации шихты в месте отбора.

При массе пробы, большей 4 г, коэффициент неоднородности стабилизируется с незначительным уменьшением. Но качество массы в действительности не изменяется.

Чрезмерное увеличение массы пробы приводит к занижению действительного значения V_c . Масса пробы для дальнейших исследований была выбрана в пределах от 4 до 5 г.

Минимальное количество проб для оценки V_c определялось по формуле:

$$n \geq \frac{t^2 \alpha V_c^2}{\varepsilon^2}, \quad (3)$$

где $t\alpha$ – нормированное отклонение с вероятностью α ; ε – относительная предельная погрешность определения средней концентрации ключевого компонента \bar{C} , равная 3 %.

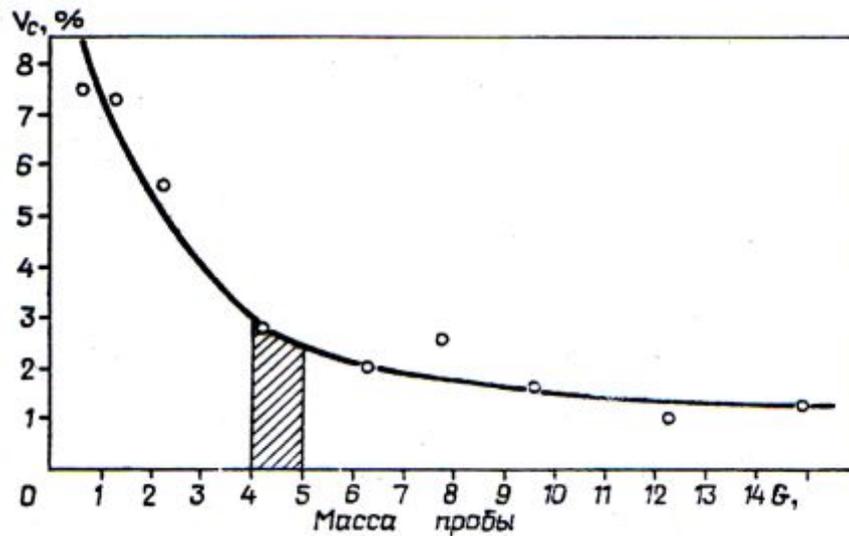


Рис. 1 – Зависимость V_c от массы пробы

Расчеты показывают, что при $V_c = 40\%$, $n_{40} \geq 680$, $\alpha = 95\%$, а при $V_c = 5\%$, $n_5 \geq 11$. Применительно к электродным шихтам оптимальное количество проб уточняли экспериментально. Для этой цели от хорошо смешанной шихты УОНИ 13/45 отобрали 60 проб. Техника приготовления смеси, методы анализа проб и расчета V_c описаны выше.

Результаты исследований представлены на рис. 2.

Оптимальное количество проб было принято равным 20.

Уменьшение количества проб снижает точность определения V_c .

Увеличение же $n > 20$ существенно не сказывается на точности, но при этом значительно возрастает трудоемкость анализа проб.

Результаты изучения кинетики процесса смешивания обычных шихт сварочных материалов дали возможность выбрать тип смесителя.

Это барабанный плужный смеситель “Lodige Morton” с вращающимся наружным барабаном и внутренними плужными органами.

Коэффициент неоднородности в пределах 3 %, время смешивания – до двух минут.

Однако при смешивании в этом смесителе самой «трудной» (экстре-

мальной) бинарной шихты из целлюлозы и рутила положительный результат не был достигнут (и до выгрузки, и, особенно, после выгрузки). Шихта сильно сегрегировала.

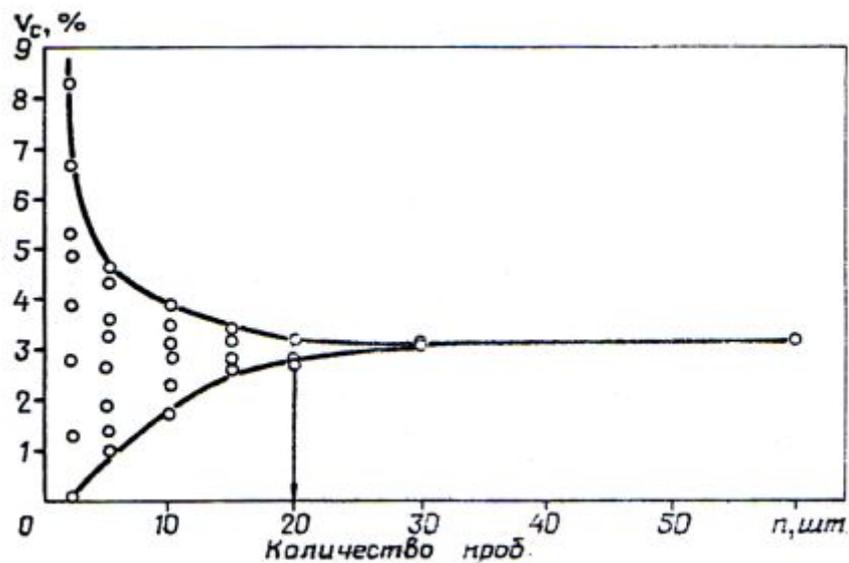


Рис. 2 – Результаты исследований

Разработка, изготовление и испытание смесителя с прозрачной рабочей камерой, определенными рабочими органами и регулируемые оборотами позволили оптимизировать конструкцию, параметры, обороты смесителя, систему выгрузки и время смешивания.

При этом были до минимума сведены все возможные отрицательные факторы, уменьшающие эффективность процесса смешивания шихт, очень склонных к сегрегации.

Особенности смесителя: тихоходный; многогранная рабочая камера с разноугловым наклоном граней к оси вращения; активные рассекатели потоков шихты в рабочем пространстве и разрушители возможно образующихся агрегатов комкающихся частичек шихты; строго определенные обороты шихты в зависимости от степени склонности шихты к сегрегации (расслоению); выгрузка шихты в технологическую емкость в состоянии покоя рабочих органов; покрытие внутренних рабочих поверхностей смесителя антиэлектростатическим слоем и заземление его металлических частей (отвести электростатические заряды); низкая неоднородность готовой шихты (3 – 4 %); малое время смешивания до трех минут (с учетом выгрузки).

Таким образом, нам удалось разработать смеситель для сухого смешивания самых разнообразных и «трудных» шихт (смесей) (рис. 3).

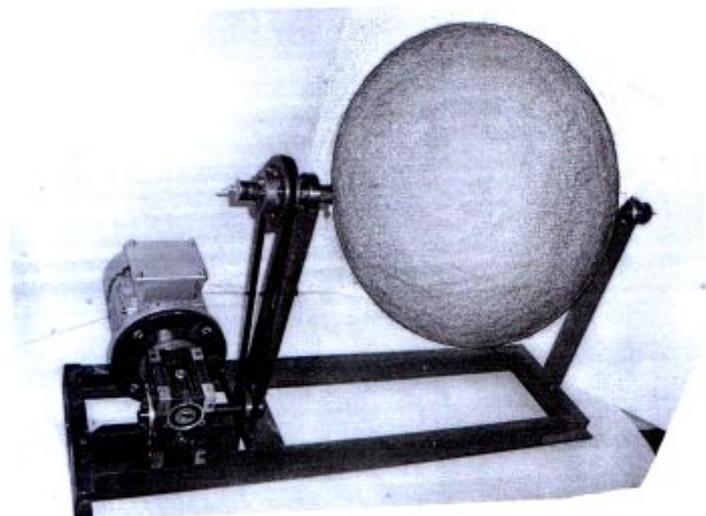


Рис. 3 – Смеситель для сухого смешивания самых разнообразных и «трудных» шихт

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 622.74

Физика процесса и конструкция смесителя сухого смешивания порошков, резко отличающихся по удельному весу и размеру частиц / М.Ф. ГНАТЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 19 – 24.

В роботі представлено змішувач для сухого змішування різноманітних та «важких» шихт (сумішей).

This paper presents a mixer for mixing a variety of dry and "difficult" blends (mixtures).

А.В. ЗАЙЧУК, канд. техн. наук, докторант,

Я.И. БЕЛЫЙ, д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ ЧЕРНО-КОРИЧНЕВОГО РЯДА НА ОСНОВЕ ШЛАКА СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В работе проведен синтез и изучены керамические пигменты коричнево-черного ряда в системе мартеновский шлак – Cr_2O_3 – NiO – CoO . Установлен кристаллофазовый состав продуктов обжига пигментных шихт и его взаимосвязь с оптико-цветовыми характеристиками. Разработанные шлак-содержащие пигменты обеспечивают высокие качественные показатели глазурных покрытий, а также широкий спектр коричневой ($\lambda = 608 - 670$ нм, КДО = 5,0 – 7,9 % и чистота цвета 2 – 22 %) и интенсивную черную (КДО = 3,9 %) окраску.

Введение. Керамические пигменты традиционно изготавливают из технически чистых сырьевых материалов при высоких температурах, что обуславливает их высокую себестоимость. Получение же пигментов на основе промышленных отходов позволяет существенно расширить сырьевую базу, а также снизить материальные и энергетические затраты при их производстве.

Цель настоящей работы – изучение возможности получения керамических пигментов черно-коричневого ряда на основе крупнотоннажных отходов мартеновского производства.

Экспериментальная часть. Для исследований был использован отвалный мартеновский шлак одного из металлургических заводов г. Запорожья, который предварительно подвергался магнитному обогащению с целью удаления крупных металлических включений и последующему усреднению.

Физико-химическими исследованиями пигментной части (фракция менее 0,25 мм) опытного мартеновского шлака установлено высокое содержание в ней соединений железа (суммарно 22,62 мас. %), а также присутствие Cr_2O_3 и MnO (1,37 и 1,19 мас. % соответственно) (табл. 1).

Причем, железо в шлаке преимущественно находится в форме магнезиоферрита (MgFe_2O_4) и магнезиовюстита (так называемой RO-фазе). Основной силикатной фазой исследуемого шлака является β -кварц, также присутствуют сравнительно небольшие количества мервинита ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) и продукта его гидратации – афвиллита ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Кроме того, по данным РФА, в опытном шлаке зафиксирован карбонат кальция (CaCO_3) в виде кальцита, который, является результатом взаимодействия остаточной свободной извести с CO_2 атмосферного воздуха.

Таблица 1 – Химический состав пигментной части мартеновского шлака*, масс. %

Обозначение пробы	Наименование компонентов												
	SiO_2	Al_2O_3	$\text{Fe}_{\text{мет}}$	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	Cr_2O_3	CaO	MgO	MnO	Zn O	K_2O + Na_2O	П.п. п
з	31,34	5,76	0,28	17,04	5,30	0,50	1,37	13,87	10,90	1,19	0,1 5	0,30	12, 00

*Пигментную часть исследуемого шлака выделяли путем мокрого помола исходной пробы в шаровой мельнице с последующим процеживанием полученного продукта через сито № 025 и сушкой

Из литературных данных известно [1, 2], что совместное введение в составы пигментных шихт оксидов железа, хрома, никеля и кобальта является необходимым условием для получения композиций коричневой и черной цветовой гаммы, устойчивых к высоким температурам и агрессивному действию стеклорасплавов. Поэтому с целью получения керамических пигментов черно-коричневого ряда, на помол полученного порошка исследуемого отхода дополнительно вводили оксиды хрома, кобальта и никеля в количестве до 30 мас.ч. (табл. 2).

Таблица 2 – Матрица планирования эксперимента {3, 3}

Номер состава	Содержание компонентов, мас.ч.		
	Cr_2O_3	NiO	CoO
1з	30,0	–	–
2з	20,0	10,0	–
3з	10,0	20,0	–
4з	–	30,0	–
5з	–	20,0	10,0
6з	–	10,0	20,0
7з	–	–	30,0
8з	10,0	–	20,0
9з	20,0	–	10,0
10з	10,0	10,0	10,0

Обжиг полученных шихт проводили в лабораторной электропечи в атмосфере воздуха при максимальной температуре 1200 °С (выдержка в течение 1

часа). На основании данных опико-цветовых измерений были построены изолинии опико-цветовых показателей опытных пигментов в исследуемом факторном пространстве (рис. 1).

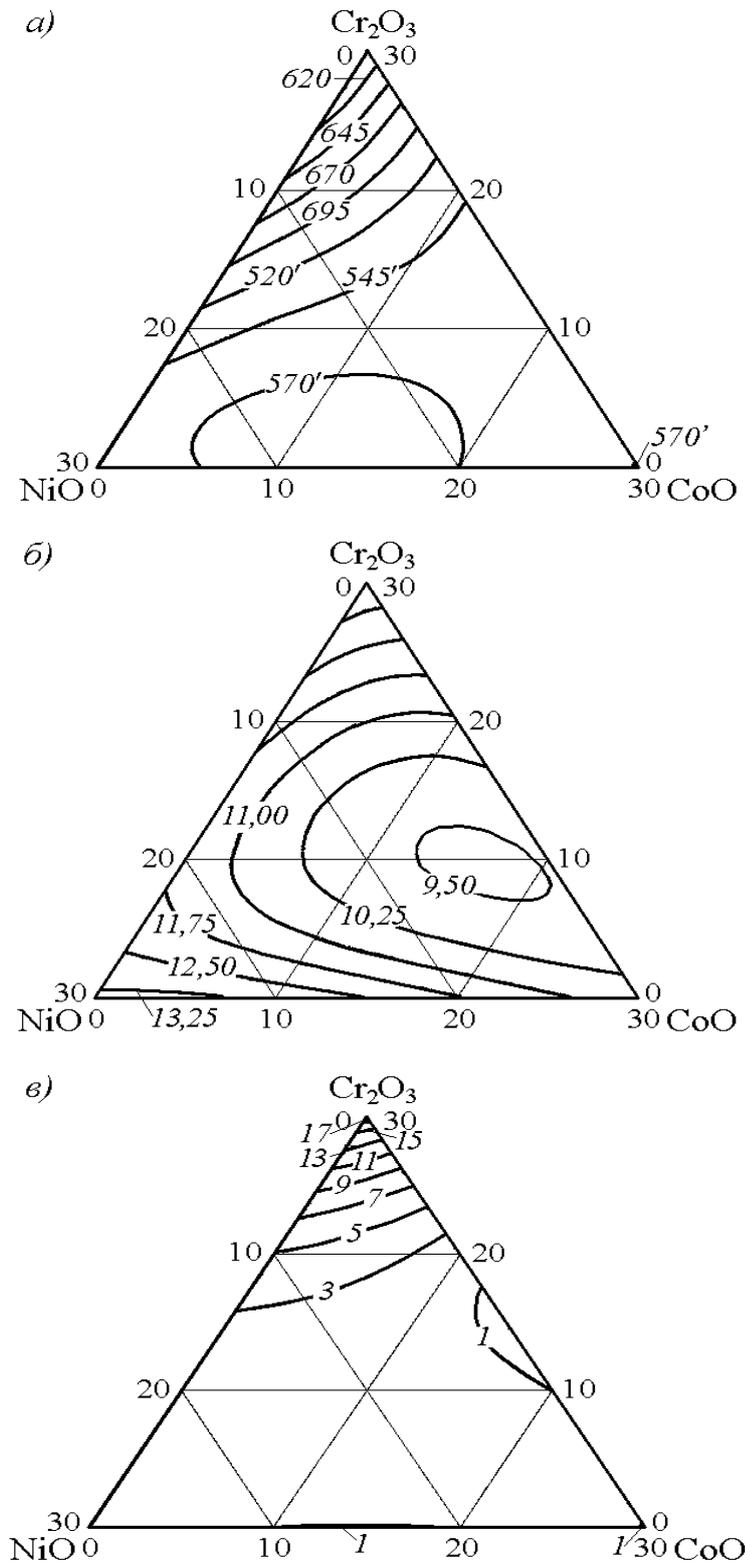


Рис. 1 – Зависимость длины волны (а), КДО (б) и чистоты цвета (в) опытных пигментов от содержания красящих оксидов в их составе

Анализ экспериментальных данных показал, что в системе запорожский мартемовский шлак – Cr_2O_3 – NiO цвет синтезированных пигментов изменяется в целом от темно-коричневого с красноватым отливом до графитового с максимумом интенсивности (коричневато-черный цвет) при соотношении $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2$ (состав 3з), которому соответствует минимальный коэффициент диффузного отражения 11,6 % и значение длины волны – 530 нм (пурпурная область спектра). Чистота цвета композиций указанной системы снижается от 17 до 2 %.

По данным проведенного рентгенофазового анализа (рис. 2) в хромосодержащем пигменте 1з в роли цветонесущих фаз преимущественно выступают феррит и хромит магния с присущими им основными дифракционными максимумами ($d \cdot 10^{-10} = 4,80; 2,94; 2,51; 2,08; 1,68; 1,60$ и $1,47$ м). Между MgFe_2O_4 и MgCr_2O_4 , вследствие идентичности параметров их кристаллических решеток, вероятнее всего образование твердого раствора замещения, обуславливающего коричневую окраску пигмента. Кроме того, в таком пигменте фиксируется небольшое количество остаточного Cr_2O_3 ($d \cdot 10^{-10} = 3,65; 2,67; 1,82; 1,44$ м).

Окраска же хромоникелевых пигментов определяется образованием в процессе их синтеза более сложного по составу твердого раствора со структурой шпинели на основе ферритов и хромитов магния и никеля ($d \cdot 10^{-10} = 4,82; 2,95; 2,51; 2,08; 1,70; 1,60$ и $1,47$ м).

Формирование ферритовых фаз в опытных пигментах начинается с окисления магнезиовюстита, которому на кривых ДТА пигментных шихт (рис. 3) соответствуют экзотермические эффекты в температурном интервале 680 – 690 °С. Небольшие эндоэффекты с минимумами при температурах 980 – 1010 °С и соответствующие им потери веса на кривых ТГ также отвечают за присутствие ферритов и обусловлены частичной потерей ими кислорода, что согласуется с данными Третьякова Ю.Д. [3]. При окислении фазы магнезиовюстита высвобождается часть оксида магния, который в дальнейшем, наряду с оксидом никеля, вступает во взаимодействие с Cr_2O_3 с образованием соответствующих хромитов (MgCr_2O_4 и NiCr_2O_4).

Необходимо отметить, что с увеличением содержания оксида никеля в составе исходных шихт до 20 мас. ч., в кристаллофазовом составе синтезированного пигмента 3з уже фиксируется и свободный NiO , о чем свидетельствует усиление интенсивности линий на рентгенограмме с $d \cdot 10^{-10} = 2,40; 2,08$ и $1,47$ м.

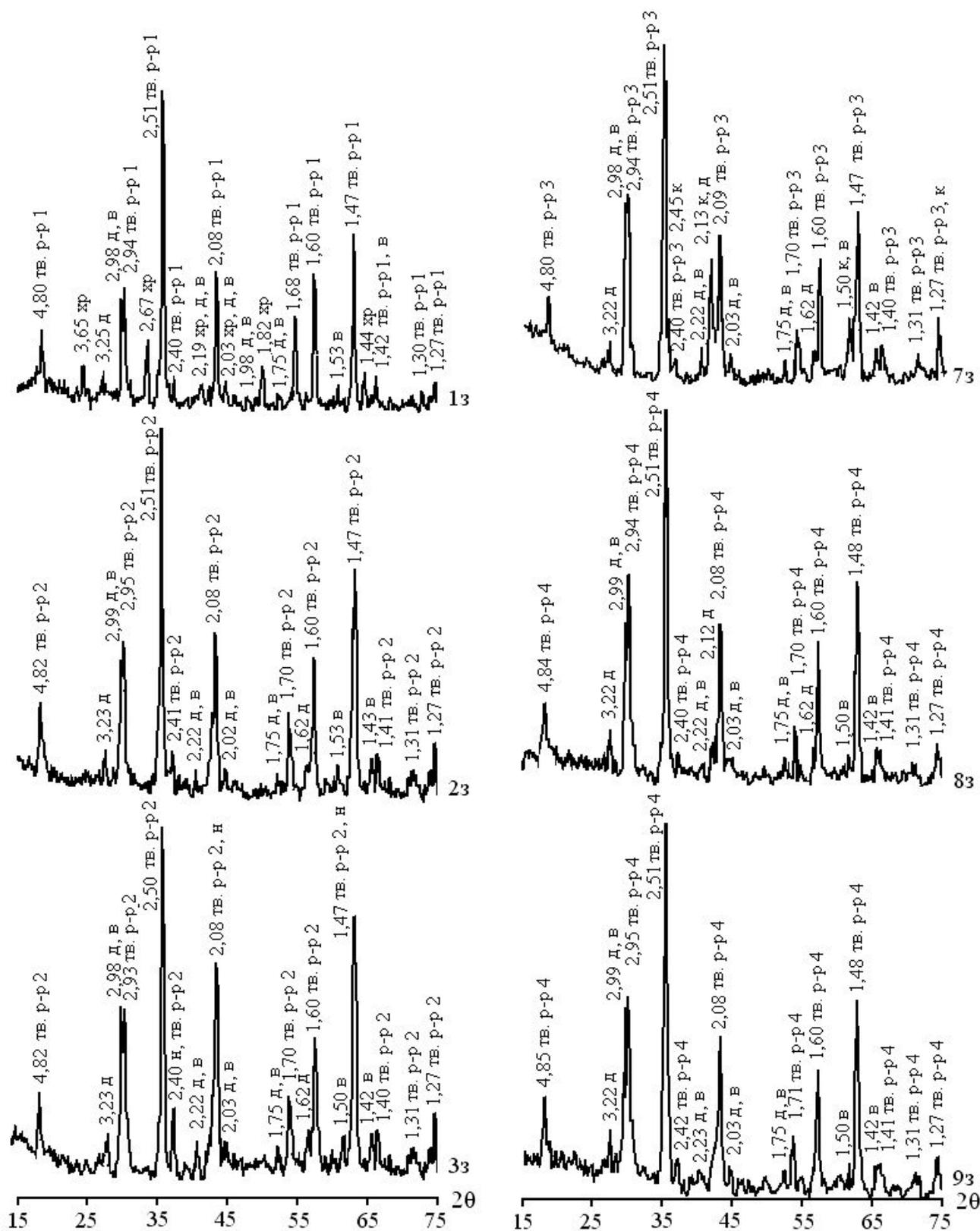


Рис. 2 – Дифрактограммы опытных керамических пигментов: тв. р-р 1 – твердый раствор между MgFe_2O_4 и MgCr_2O_4 ; тв. р-р 2 – твердый раствор между MgFe_2O_4 ; MgCr_2O_4 ; NiFe_2O_4 и NiCr_2O_4 ; тв. р-р 3 – твердый раствор между MgFe_2O_4 и CoFe_2O_4 ; тв. р-р 4 – твердый раствор между MgFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и CoCr_2O_4 ; д – диопсид; в – волластонит; хр – Cr_2O_3 ; н – NiO ; к – CoO .

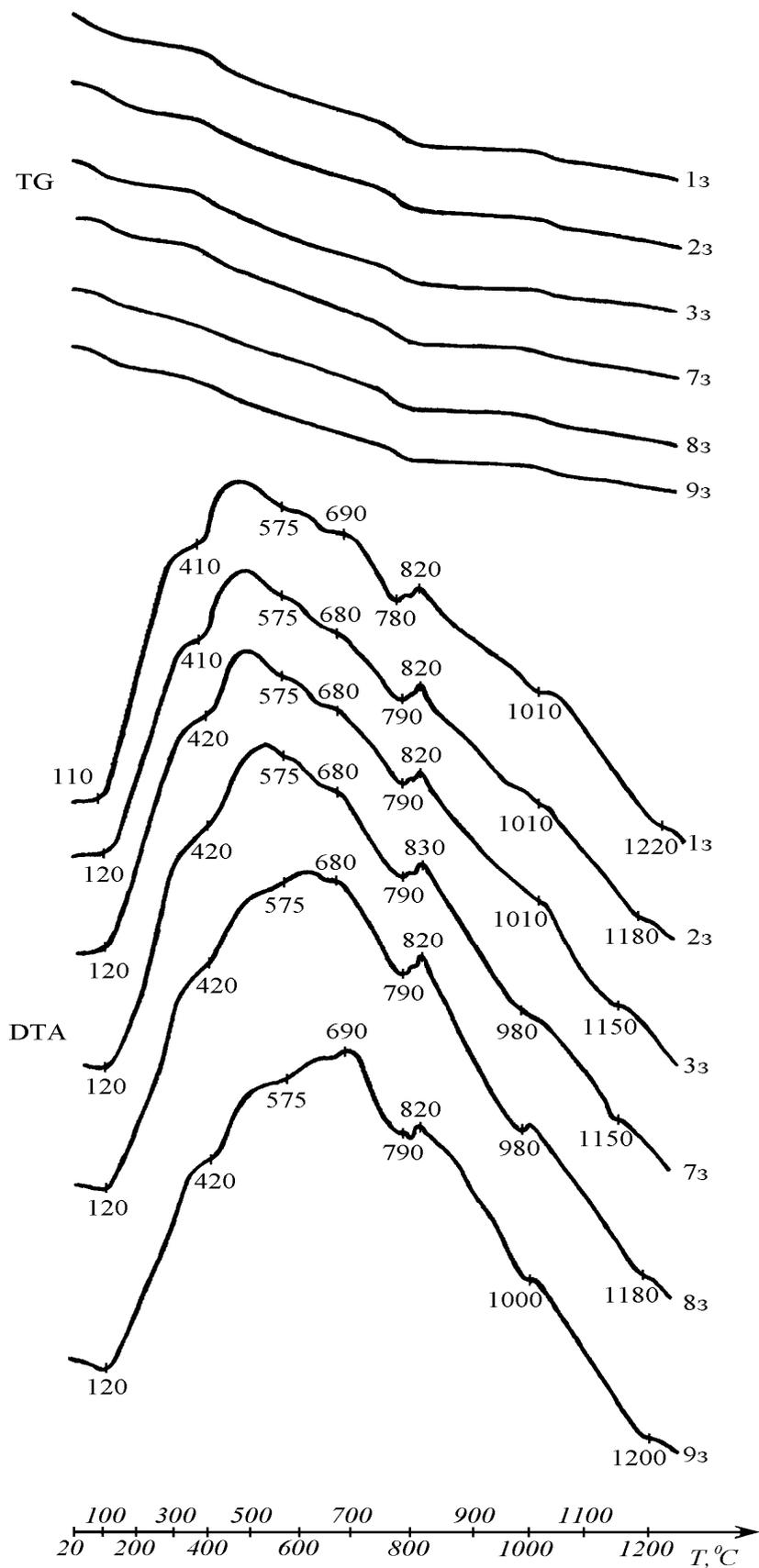


Рис. 3 – Дифференциально-термический анализ опытных пигментных шихт: DTA – кривые дифференциально-термического анализа; TG – термогравиметрические кривые.

При совместном введении оксидов никеля и кобальта полученные пигменты характеризуются графитовой окраской, которая усиливается по мере увеличения содержания CoO до 20 мас.ч. (композиция 6з). При этом показатель диффузного отражения снижается до 11,8 %, а значения λ находятся в пурпурной области спектра и колеблются в интервале 570' – 575' нм.

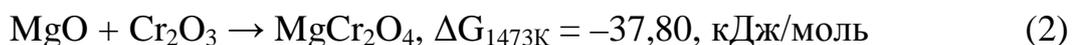
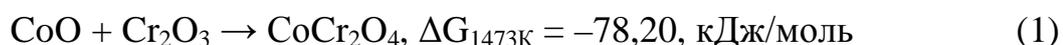
В системе запорожский мартеновский шлак – Cr_2O_3 – CoO получены керамические пигменты черного цвета, максимальная интенсивность которого отмечается при соотношении $\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2/1$ (состав 8з), что подтверждается минимальным значением коэффициента диффузного отражения 9,5 %. Высокой степенью черноты (КДО = 9,4 – 9,7 %) также характеризуются пигменты, полученные при одновременном использовании трех изучаемых красящих оксидов (в области, ограниченной содержанием, мас.ч.: CoO 10,0 – 25,0; Cr_2O_3 5,0 – 14,0 и NiO не более 10,0).

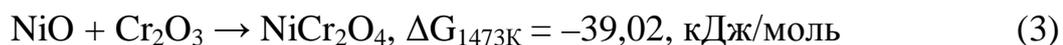
Окраска опытных хромкобальтовых пигментов преимущественно обусловлена присутствием ферритов кобальта и магния, а также хромита кобальта, о чем свидетельствует высокая интенсивность дифракционных максимумов на рентгенограммах при $d \cdot 10^{-10} = 2,94; 2,51; 2,08; 1,70; 1,60$ и $1,48$ м. Такие шпинели, вследствие близости параметров их кристаллических решеток, образуют твердые растворы замещения.

Рациональное соотношение между указанными шпинелями, необходимое для достижения черной окраски пигмента, достигается в составе 8з (табл. 2). Смещение количественного соотношения между ними в сторону увеличения доли хромита кобальта является причиной проявления зеленого оттенка (состав 9з). Рост же общего содержания оксида кобальта до 30 мас. ч. (состав 7з) вызывает формирование синего оттенка.

При этом на дифрактограмме фиксируется остаточный оксид двухвалентного кобальта ($d \cdot 10^{-10} = 2,45; 2,13$ и $1,50$ м) – рис. 2.

Следует также отметить, что в отличие от никельсодержащего пигмента 3з в кобальтсодержащем пигменте 8з хромит магния, по-видимому, не образуется, так как взаимодействие оксидов кобальта и хрома характеризуется более высоким энергетическим эффектом, о чем свидетельствуют приведенные ниже данные расчетов изменения свободной энергии Гиббса соответствующих реакций при максимальной температуре обжига пигментов:





Как следствие в рассматриваемой системе имеет место меньшее количество остаточного CoO, который способен изоморфно замещать оксид магния в структуре диопсида. Вероятно, именно по этой причине на рентгенограмме кобальтсодержащего пигмента 8з не фиксируются линии свободного оксида кобальта. В никельсодержащих же пигментах реакции с образованием хромитов никеля и магния протекают практически одновременно. В результате концентрация остаточного оксида никеля в пигменте 3з, очевидно, превышает то количество, которое необходимо для формирования диопсидового твердого раствора в изучаемой никельсодержащей системе.

По данным рентгенофазового анализа все опытные пигменты наряду с шпинельными фазами представлены достаточно большим количеством силикатов в виде диопсида – $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($d \cdot 10^{-10} = 3,23; 2,99; 2,22; 1,62$ м) и волластонита – $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d \cdot 10^{-10} = 2,99; 2,02; 1,50; 1,42$ м). Диопсид и волластонит образуются в результате сложных физико-химических процессов, протекающих при обжиге опытных пигментов. Это дегидратация и декарбонизация минералов, содержащихся в мартеновском шлаке, кристаллизация стекловидной фазы (см. данные ДТА – рис. 3), а также последующие твердофазовые взаимодействия кристаллических новообразований и мервинитовой фазы с полиморфными модификациями кварца и красящими оксидами (CoO и NiO).

Кроме указанного необходимо отметить, что степень спекания керамических пигментов, синтезированных на основе изучаемого мартеновского шлака, с участием жидкой фазы усиливается по мере увеличения содержания оксида никеля и кобальта в их составе. При этом на кривых дифференциально-термического анализа (рис. 3) отмечаются эндоэффекты в температурном интервале 1150 – 1220 °С. Поскольку оксид хрома повышает тугоплавкость шлаксодержащих пигментов, то происходит смещение соответствующих эндоэффектов в область более высоких температур с ростом его содержания в составе сырьевых смесей.

Для получения цветных глазурных покрытий тонкомолотые порошки синтезированных пигментов испытывались в составе прозрачной фриттованной глазури, предназначенной для нанесения на фаянсовую плитку, в количестве 8 мас. ч. Обжиг стеклопокрытий проводили при максимальной температуре 1100 °С с последующим их быстрым охлаждением.

Результаты определения оптико-цветовых показателей пигментсодер-

жащих стеклопокрытий для наглядности представлены в виде изолиний, нанесенных на соответствующие концентрационные треугольники (рис. 4).

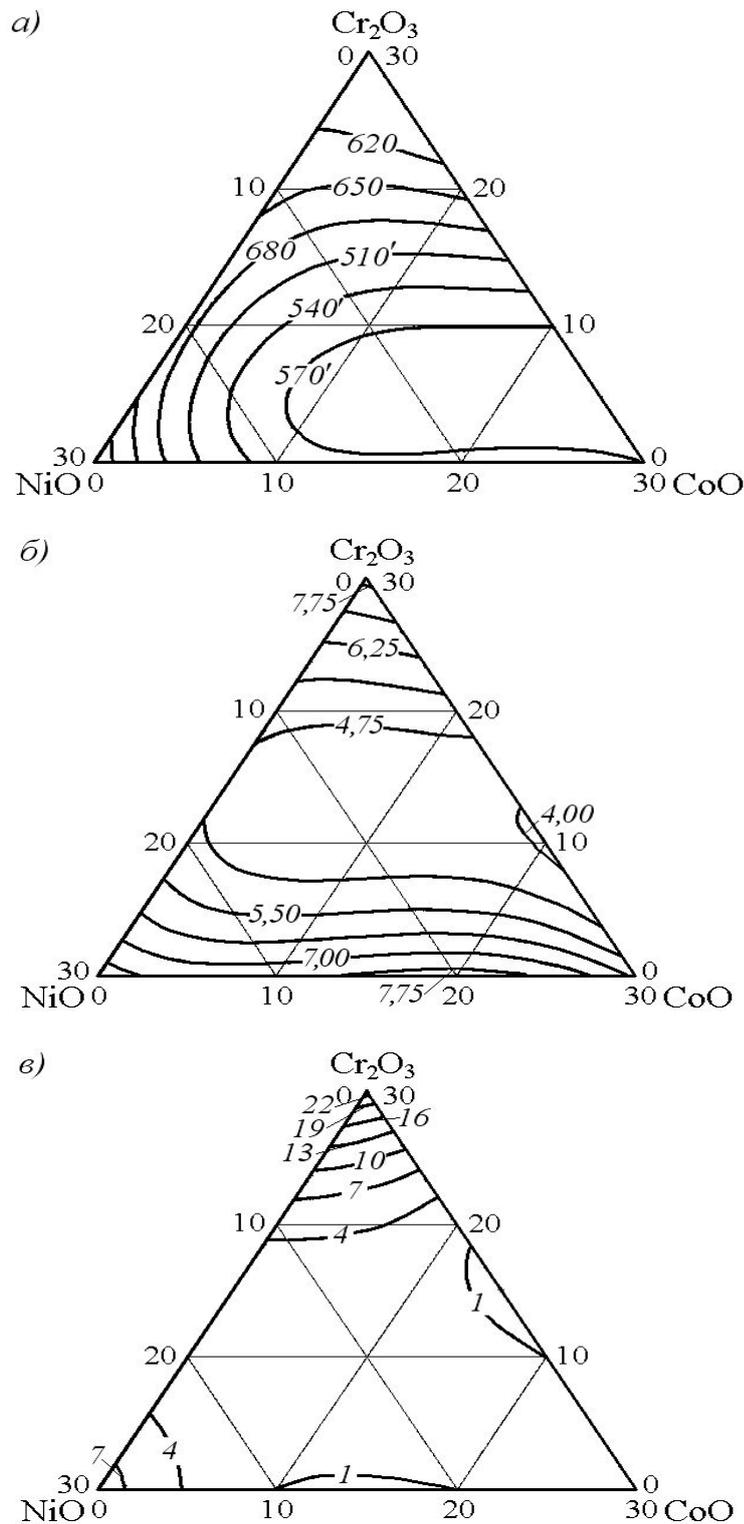


Рис. 4 – Зависимость цветового тона (а), КДО (б) и чистоты цвета (в) глазурных покрытий от содержания оксидов переходных металлов в составе пигментов

Экспериментально установлено, что введение керамических пигментов,

синтезированных в системе мартеновский шлак – Cr_2O_3 – NiO , вызывает формирование окраски стеклослоя от коричневой с различными оттенками до горчично-серой с ростом содержания оксида никеля в их составе. При этом максимум интенсивности коричневой окраски достигается при соотношении $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2$, что подтверждается падением значений КДО и чистоты цвета от 7,9 и 22 до 5,0 % и 2 % соответственно, а также переходом λ из оранжевой (608 нм) в более высоковольтную область спектра – красную (670 нм).

Применение в составе базовой глазури опытных кобальтоникелевых пигментов приводит к получению стеклопокрытий с преобладанием серой окраски и низкими качественными показателями, вследствие наличия эффекта кристаллизации и значительного количества уколов в стеклослое. Повышение содержания CoO в составе пигментов вызывает постепенное увеличение доли синей составляющей цвета глазурных покрытий. При этом значения длины волны переходят из оранжевой (592 нм) в пурпурную часть спектра (550' – 570' нм), а КДО в целом падает от 8,3 до 6,1 %. Формирование дефектов, вызванных кристаллизацией стеклослоя, содержащего опытные кобальтоникелевые пигменты, очевидно, можно связать с неполнотой связывания оксидов никеля и кобальта при обжиге шлаксодержащих пигментов с последующим их сильным растворением в глазури, что снижает вязкость образующегося стеклорасплава и усиливает его способность к кристаллизации при последующем охлаждении.

Черная окраска глазурных покрытий достигается с использованием хромкобальтовых керамических пигментов. Наибольшей интенсивностью (КДО минимальный и составляет 3,90 %) при этом характеризуется стеклослой, содержащий опытный пигмент 8з с соотношением $\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ равным 2. Замена части оксида кобальта в таком пигменте на оксид никеля (состав 10з) и оксид хрома (состав 9з) вызывает проявление коричневого оттенка и формирование темно-коричневой окраски соответственно и, как следствие, повышение показателя диффузного отражения стеклопокрытий в целом до 4,3 – 5,2 %.

Выводы.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований синтезированы керамические пигменты коричнево-черного ряда с использованием в качестве базового компонента шихты мартеновского шлака.

В формировании окраски опытных шлаксодержащих пигментов преимущественно принимают участие твердые растворы замещения на основе ферри-

тов и хромитов магния, никеля и кобальта. Именно соотношением указанных шпинелей в составе твердых растворов определяется конечная окраска пигментов.

Разработанные керамические пигменты обеспечивают достижение высоких эстетико-декоративных характеристик стеклопокрытий с широким спектром коричневой ($\lambda = 608 - 670$ нм, КДО = 5,0 – 7,9 % и чистота цвета 2 – 22 %), а также интенсивной черной (КДО = 3,9 %) окраской.

Список литературы: 1. Масленникова Г.Н. Керамические пигменты / Г.Н. Масленникова, И.В. Пиц. – М.: Стройматериалы, 2009. – 224 с. 2. Мартынов М.А. Технология производства керамических красок / М.А. Мартынов, В.А. Визир. – К.: Гостехиздат, 1956. – 178 с. 3. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов / Ю.Д. Третьяков. – Л.: Химия, 1967. – 304 с.

Поступила в редколлегию 28.08.12

УДК 666.291, 669.18.28

Керамические пигменты черно-коричневого ряда на основе шлака сталеплавильного производства / **А.В. ЗАЙЧУК, Я.И. БЕЛЫЙ** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 25 – 35. – Бібліогр.: 3 назв.

В роботі проведений синтез і дослідження керамічних пігментів коричнево-чорного ряду в системі мартенівський шлак – Cr_2O_3 – NiO – CoO . Встановлений кристалофазовий склад продуктів випалу пігментних шихт і його взаємозв'язок з оптико-колірними характеристиками. Розроблені шлаквмісні пігменти забезпечують високі якісні показники глазурних покриттів, а також широкий спектр коричневого ($\lambda = 608 - 670$ нм, КДО = 5,0 – 7,9 % і чистота кольору 2 – 22 %) і інтенсивне чорне (КДО = 3,9 %) забарвлення.

The work was carried out synthesis and study ceramic pigments brown-black series in the system of martin slag – Cr_2O_3 – NiO – CoO . The crystal phase structure of the products of roasting pigment blends and its relationship with the optical-color characteristics was set. Developed pigments provide high quality indicators of the glaze coatings, and a wide range of brown ($\lambda = 608 - 670$ nm, KDR = 5,0 – 7,9 % and purity of color 2 – 22 %) and intense black (KDR = 3,9 %) color.

И.А. ИВАХНЕНКО, канд. техн. наук, доц., ОНПУ, Одесса

Т.Н. ИВАХНЕНКО, доц., ОНМА, Одесса

ОБ АЛГОРИТМЕ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ НА ПРИМЕРЕ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ДИНАМОМЕТРА

Работа является продолжением работы [1]. Её главным результатом мы считаем определение необходимого признака совместности вертикальных глагольных конкретизаций.

В работе [1] предложены новая форма глагольной конкретизации (ГК) и способ её составления (табл. 1 – 3).

Таблица 1 – Связанные состояния состояний А и Б

А	У(А)	Б	У(Б)
---	------	---	------

Таблица 2 – Глагольная конкретизация состояния А (до преобразования)

А	У(А)	У(Б)
Б		

Таблица 3 – Глагольная конкретизация состояния А (окончательный вид)

А	У(А,Б)
Б	

В табл. 1 – 3 используются следующие обозначения:

А – краткое описание состояния в общем виде (напомним: глагол обозначает действие или состояние) оно же – краткоопределенное состояние А (А и СА здесь и ниже используются как равнозначные обозначения состояния, в данном случае А); У(А) – множество кратких описаний вариантов состояния в общем виде, которые обозначают известные условия осуществления СА;

Б – множество кратких описаний в общем виде вариантов состояния, конкретизирующих СА. Для упрощения, мы рассматриваем случай, когда Б – одно состояние – краткоопределенное СБ. (Напомним: описание состояния и состояние в данном изложении – понятия равнозначные); У(Б) – то же, что и

$U(A)$, но для СБ; $U(A.B)$ – множество вариантов состояния, включающее только подмножества $U(A)$ и $U(B)$, где все варианты состояния приводятся в единственном числе, т.е. число однозначных состояний сокращено до одного.

Ниже варианты состояния в составе $U(A)$ будем называть, как было предложено в наших ранних публикациях, горизонтальной глагольной конкретизацией (ГГК) состояния А. Аналогично будем называть другие варианты состояния, связанные аналогичным отношением [$U(B)$ и др.].

Отношение вариантов состояния (состояний), представленное в табл. 3 будем называть вертикальной глагольной конкретизацией ВГК состояния А при условии (условиях) или, как говорят, в контексте условий $U(A,B)$. Или, может быть, точнее сказать так: Б является ВГК СА при условиях $U(AB)$. Т.о., мы переходим теперь от обозначения отношения состояний ГГК к его обозначению – ВГК.

Отличие ВГК от ГГК – в отношении односторонней равнозначности:

$$A \Leftarrow B \text{ при условии } U(AB). \quad (1)$$

Между состояниями в составе $U(A,B)$ и А или Б такого отношения нет.

Представляются полезными для дальнейшего изложения следующие определения.

Множество состояний А и $U(A)$ в составе ВГК (см. табл. 3) будем называть вариантом связанных состояний состояния А и обозначать $CC(A)$. Аналогично, множество состояний Б и $U(B)$ в том же составе будем называть вариантом связанных состояний состояния Б и обозначать $CC(B)$. Получили термин: СС конкретизируемого состояния и СС конкретизирующих состояний ВГК. И приведем равнозначные определения:

- вариант $CC(A)$ ВГК;
- вариант полного описания СА в объеме ВГК;
- вариант полноопределенного состояния с первообразующим СА ВГК.

Сказанное относится и к СБ.

А и Б – в табл. 2 и 3 – активные состояния; $U(A)$, $U(B)$ и $U(A.B)$ – множество пассивных состояний. Часть табл. с активными состояниями называется левой частью таблицы или её активной частью. Другая часть – правой частью или – пассивной частью таблицы.

Выше мы вспомнили опубликованную нами информацию и её несколько

упорядочили для использования в данной работе.

О правой части табл. Как указывается в [1], пассивные состояния являются условиями осуществления своих активных и ими осуществляются. Но (и это новое, установленное нами, отношение состояний) некоторые условия осуществления, например, СА требуют для своего осуществления осуществление других состояний, в том числе и активных.

Изобразим сказанное табл. 4 – 6.

Таблица 4 – Варианты связанных состояний первообразующих состояний А и Б

A	$Y_1(A)$	$Y_2(A) [Y_2(A) \in Y(B)]$	B	$Y(B)$	B	$Y(B)$
-----	----------	----------------------------	-----	--------	-----	--------

Таблица 5 – Вертикальная глагольная конкретизация состояния А до преобразования

A	$Y_1(A)$	$Y_2(A) [Y_2(A) \in Y(B)]$	$Y(B)$	B	$Y(B)$
B					

Таблица 6 – Вертикальная глагольная конкретизация состояния А после преобразования

A	$Y(A, B, B)$	B
B		

Новая правая часть ВГК А является таковой относительно левой части табл. Она содержит активное состояние В. Это следует понимать так: для осуществления состояния А требуется осуществлять и состояние В. [Отметим, что их (СА и СВ) не связывает отношение (1)]. Правую часть последней ВГК будем воспринимать, как условия осуществления состояний её левой части – как «прочие равные условия» их осуществления.

О совместности ВГК. Предварительно отметим следующее. В работе, результаты которой опубликованы в статьях [1, 2, 3] и других, к которым относится и данная публикация, используются следующие варианты описания состояния:

- 1) краткое описание состояния;
- 2) полное описание состояния (описание состояния в объеме варианта проекта технического устройства в состоянии его осуществления) и, упомянутое выше,
- 3) полное описание состояния в объеме ВГК. Последние два варианта описания состояния составляются с помощью первого.

Признаком полного описания состояния в объеме ВГК является сле-

дующее:

- 1) известны ВГК, где оно используется (в качестве конкретизируемого или конкретизирующего);
- 2) его состав – минимально достаточный в составе правильной ВГК;
- 3) правильной ВГК считается такая, где имеет место известное в технической науке отношение (1);
- 4) для каждого полноопределенного в объеме ВГК состояния известны полноопределенные в объеме ВГК состояния – конкретизирующие и конкретизируемые в составе других известных ВГК за исключением особых случаев.

Особыми являются такие случаи, когда полноопределенное в объеме ВГК состояние является простым или «конечно сложным» – для которого не известны конкретизируемые ими состояния.

Рассмотрим две ВГК (табл. 7, 8)

Таблица 7 – ВГК (СА)

A	$Y_i(A)$	$Y_{i,j}(B)$
B		

Таблица 8 – ВГК (СБ)

B	$Y_l(B)$	$Y_{lm}(B_k)$
B_k		

В общем случае эти две ВГК не совместны так как $CC_{ij}(B)$ в первой и $CC_l(B)$ во второй могут быть не равнозначными. Вопрос о том, как выбрать из множества ВГК СБ, подходящие для подстановки в ВГК СА, в работе [1] не решался. Решим его следующим образом. Будем считать признаком того, что некоторая ВГК (обозначим её ВГК2) подходит для подстановки в другую ВГК (ВГК1), как отдельно взятую, так и в составе проекта - если связанные состояния с её конкретизируемым состоянием равнозначны связанным состояниям конкретизирующего состояния в составе ВГК2. Для ВГК, представленных табл. 6 и 7 данное условие имеет вид: $CC_{ij}(B) = CC_l(B)$. Доказательство принятого условия совместности ВГК – предмет отдельного исследования. Необходимость его выполнения нам представляется очевидной.

О проектировании ТУ. В состав исходных данных для одного из возможных вариантов проектирования ТУ предлагаемым способом должны ис-

пользоваться два списка. Один – список всех известных связанных состояний всех известных первообразующих ВГК. Второй – список всех известных ВГК. Между этими списками должно быть такое отношение, что ВГК второго списка должны включать в свой состав только связанные состояния первого списка. Иными словами, эти два списка должны составляться одновременно (совместно). При проектировании должно выполняться указанное выше условие совместности ВГК.

Пример проектирования ТУ. Ниже мы рассматриваем проектирование в качестве примера простого технического устройства – динамометра. Но не всю (полную) последовательность действий, результатом которой является полное словесное описание проекта, а его часть.

Связанные состояния первообразующих ВГК. Замечание: ниже используется понятие, краткое обозначение (описание) которого имеет вид: «вес тела». Его полное обозначение удобно представить в предложенной в [2] форме, которая для компактности приводится в рамке.

величина
действия
тела
на подвес
силой
векторная
вес
тела

СС(1):

- 1) измерять вес тела;
- 2) указывать вес тела;
- 3) выполнять условие (ВУ): вес тела определяется величиной и направлением;
- 4) ВУ: вес тела должен быть.

Схема состояния:

- 1) измерять A ;
- 2) указывать A ;
- 3) ВУ: $A = f_A(B, B)$;
- 4) ВУ существования и справедливости состояний 1÷3 в составе данных СС.

Данное состояние становится полным до ВГК после включения в его состав полного описания состояния, обозначенного в перечне связанных состояний номером 4 (табл. 9, рисунок).

Таблица 9 – Схема отношения состояний СС(1)

1	2	3	4
---	---	---	---

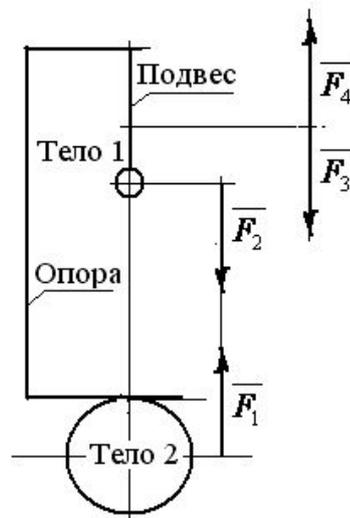


Рис. – Графическая схема СС(1)

СС(2) (табл. 10):

- 1) ВУ: вес тела должен быть;
- 2) использовать известный проект опоры;
- 3) осуществлять проектное состояние известной опоры;
- 4) использовать тело 1 (Т1);
- 5) использовать тело 2 (Т2);
- 6) ВУ: тело 1 должно быть в положении относительно тела 2;
- 7) действовать телом 1 на тело 2 силой гравитации (\vec{F}_1);
- 8) действовать телом 2 на тело 1 силой гравитации (\vec{F}_2);
- 9) ВУ: $\vec{F}_1 + \vec{F}_2 = \vec{0}$;
- 10) удерживать Т1 от еремещения к Т2 опорой;
- 11) удерживать Т2 от перемещения к Т1 опорой;
- 12) действовать телом 1 на подвес силой (\vec{F}_3);
- 13) действовать подвесом на тело 1 силой (\vec{F}_4);
- 14) ВУ: $\vec{F}_3 + \vec{F}_4 = \vec{0}$;
- 15) ВУ: вес тела и сила действия тела на подвес – здесь понятия равнозначные.

Таблица 10 – Схема отношения состояний СС(2)

1													
3													2
4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	...	

СС(3):

- 1) измерять величину веса тела (F_3);
- 2) указывать величину веса тела;
- 3) ВУ: вес тела должен быть;
- 4) ВУ: величина веса тела равна величине силы действия подвеса на тело ($F_3 = F_4$).

Схема состояния:

- 1) измерять А;
- 2) указывать А;
- 3) ВУ: $A=f(B)$;
- 4) ВУ существования и справедливости состояний 1÷3 в составе данных СС.

Данное состояние становится полным до ВГК после включения в его состав полного описания состояния, обозначенного в перечне связанных состояний номером 3 (табл. 11).

Таблица 11 – Схема отношения состояний СС(3)

1	2	3	
		4	...

СС(4):

- 1) определять направление веса тела;
- 2) указывать направление веса тела;
- 3) ВУ: вес тела должен быть.

Схема отношения состояний СС(4) аналогична схеме отношения состояний СС(1) с той разницей, что в первой, в отличие от второй, будет 3 столбца, по числу приведенных выше состояний. Данное состояние становится полным до ВГК после включения в его состав полного описания состояния, обозначенного в перечне связанных состояний номером 3.

СС(5):

- 1) измерять величину силы действия подвеса на тело (F_4);
- 2) указывать величину силы действия подвеса на тело;

- 3) ВУ: вес тела должен быть;
- 4) использовать подвесом пружину цилиндрическую;
- 5) ВУ: ось пружины должна быть прямой;
- 6) ВУ: $F_4 = f_4(L)$ (здесь f_4 – функция; L – длина пружины).

Схема состояния такая же, как схема СС(3). Данное состояние становится полным до ВГК после включения в его состав полного описания состояния, обозначенного в перечне связанных состояний номером 3. Схема отношения состояний в составе СС(5) аналогична схеме отношения состояний СС(1) с той разницей, что в первой, в отличие от второй, будет 6 столбцов – по числу приведенных выше состояний.

СС(6):

- 1).измерять величину длины пружины цилиндрической (L);
- 2) указывать величину длины пружины цилиндрической;
- 3; ВУ: $L = p$ (здесь p – расстояние между плоскостями А и Б);
- 4) ВУ: плоскость А должна быть параллельной плоскости Б;
- 5) ВУ: плоскость А должна касаться пружины в точке А;
- 6) ВУ: плоскость Б должна касаться пружины в точке Б;
- 7) ВУ: ось пружины должна быть отрезком прямой линии;
- 8) ВУ: ось пружины должна быть перпендикулярной плоскости А;
- 9) ВУ: ось пружины должна пересекать плоскость А в точке их касания;
- 10) ВУ: ось пружины должна пересекать плоскость Б в точке их касания;
- 11) СГС6 (данное сокращение обозначает связанные геометрически состояния в условиях СС(6)).

Например, если, согласно С5, плоскость А параллельна плоскости Б, то и плоскость Б параллельна плоскости А; если имеет место С 8, то должно ВУ: ось пружины должна быть перпендикулярной плоскости Б и т.д.).

Схема состояния такая же, как схема СС(3). Схема отношения состояний в составе СС(6) аналогична схеме отношения состояний СС(1) с той лишь разницей, что в первой, в отличие от второй, будет 11 столбцов – по числу приведенных выше краткоопределенных состояний.

СС(7):

- 1) измерять расстояние между плоскостями А и Б (p);
- 2) указывать расстояние между плоскостями А и Б;
- 3) ВУ: $p = L_{ВГ}$ ($L_{ВГ}$ – длина отрезка ВГ на мерном отрезке (МО); мер-

ным отрезком здесь называется множество отрезков на одной прямой с общими концом и направлением, для которых известно правило определения

их длины по положению их второго конца; мерным отрезком, например, является измерительная линейка];

4) ВУ: плоскость А должна быть параллельной плоскости Б.

5) ВУ: прямая ВГ должна пересекать плоскость А в точке В;

6) ВУ: прямая ВГ должна пересекать плоскость Б в точке Г;

7) ВУ: прямая ВГ должна быть перпендикулярной плоскости А;

8) ВУ: точка В должна совпадать с началом МО;

9) СГС7 [здесь обозначение СГС7 используется аналогично, как СГС6 в СС(6)].

Схема состояния такая же, как схема СС(3). Схема отношения состояний в нем аналогична схеме отношения состояний СС(1) с той лишь разницей, что в первой, в отличие от второй, будет 9 столбцов – по числу приведенных выше состояний.

СС(8): удерживать мерный отрезок в положении.

Замечание. Данное состояние мы определяем не полностью, а только приведенным первообразующим краткоопределенным состоянием. Это делается с целью ограничить объем решения решаемой в качестве примера задачи проектирования.

СС(9):

1) обозначать на мерном отрезке точку Г крестиком;

2) ВУ: должно быть известно правило определения длины отрезка ВГ по положению точки Г на МО;

3) ВУ: точка В должна совпадать с началом МО.

Схема отношения состояний в нем аналогична схеме отношения состояний СС(1) с той лишь разницей, что в первой, в отличие от второй будет 3 столбцов, по числу приведенных выше состояний.

Вертикальные глагольные конкретизации. ВГК строятся (разработчиком ВГК) с использованием приведенных связанных состояний. Для составления ВГК1, ВГК2, ВГК3, ВГК4 и ВГК5 используются, соответственно: СС(1), СС(3) и СС(4); СС(3) и СС(5); СС(5) и СС(6); СС(6) и СС(7); СС(7), СС(8) и СС(9). Проектирование осуществляется последовательной подстановкой одних ВГК в другие по признаку: связанные состояния конкретизируемого состояния (второй ВГК) должны быть одинаковыми со связанными состояниями конкретизирующего состояния (первой ВГК). Здесь номера ВГК указаны в порядке их использования при проектировании. После указанной подстановки и сокращения числа одинаковых краткоопределенных состояний до

одного (при этом сохранялись краткоопределенные состояния – вышестоящие в таблице проекта) получили часть проекта динамометра – табл. 11. При построении таблицы-проекта использовалось правило обозначения краткоопределенных состояний, предложенное в [3].

В табл. 12 многоточие в строчках между числами 8 и 15, 16 и 21 обозначают пропущенные (для компактности таблицы) числа последовательности чисел между ними. Многоточие в столбце в составе столбца 4 обозначает, что с целью упрощения задачи (ограничения ее объёма) содержание данного столбца не рассматривается.

Таблица 12 – Часть проекта динамометра

1		2	3	4											
1	2	1	2	1	...	5	6	7							
1		1						8	...	15					
1		1									16	...	21		
1		1												22	
1		2													

Ниже приводится описание краткоопределенных состояний табл. 12:

1 – измерять вес тела;

1² – измерять величину веса тела (F_3) [здесь и ниже обозначение, включающее n-кратное повторение одной цифры, например, 1.1.1...1 заменяется обозначением 1^m];

1³ – измерять величину силы действия подвеса на тело (F_4);

1⁴ – измерять величину длины пружины цилиндрической (L);

1⁵ – измерять расстояние между плоскостями А и Б (p);

1⁶ – обозначать на мерном отрезке точку Г крестиком;

1^{5.2} – удерживать мерный отрезок в положении;

1.2 – определять направление веса тела;

2 – указывать вес тела;

2.1 – указывать величину веса тела (F_3);

2.1² – указывать величину силы действия подвеса на тело (F_4);

2.1³ – указывать величину длины пружины цилиндрической (L);

2.1⁴ – указывать расстояние между плоскостями А и Б (p);

2.2 – указывать направление веса тела;

3 – ВУ: вес тела определяется величиной веса тела и направлением веса

тела;

4 – ВУ: вес тела должен быть;

4.1 – ВУ: $F_3 = F_4$;

5 – использовать подвесом пружину цилиндрическую;

6 – ось пружины должна быть прямой;

7 – ВУ: $F_4 = f_4(L)$;

8 – ВУ: $L = p$;

9 – ВУ: плоскость А должна быть параллельной плоскости Б;

10 – ВУ: плоскость А должна касаться пружины в точке А;

11 – ву: плоскость Б должна касаться пружины в точке Б;

12 – ВУ: ось пружины должна быть перпендикулярной плоскости А;

13 – ВУ: ось пружины должна пересекать плоскость А в точке их касания;

14 – ВУ: ось пружины должна пересекать плоскость Б в точке их касания;

15 – СГС6 [см. СС(6)];

16 – ВУ: $p = L_{ВГ}$ ($L_{ВГ}$ – длина отрезка ВГ мерного отрезка);

17 – ВУ: прямая ВГ должна пересекать плоскость А в точке В;

18 – ВУ: прямая ВГ должна пересекать плоскость Б в точке Г;

19 – ВУ: прямая ВГ должна быть перпендикулярной плоскости А;

20 – ВУ: точка В должна совпадать с началом мерного отрезка;

21 – СГС7 [см. СС(7)];

22 – ВУ: должно быть известно правило определения величины длины отрезка ВГ на мерном отрезке по положению точки Г на нем.

В статье определено необходимое условие, определяющее совместность ВГК, в том числе в составе проекта, с очередными (конкретизирующими) ВГК.

Установлено, что для обсуждаемого здесь проектирования требуются в качестве исходных данных списки всех ВГК и полноопределенных в их составе состояний.

Предложены правила совместного составления списков ВГК и составляющих их состояний.

Установлено новое отношение состояний. Приведена в качестве примера последовательность действий проектирования динамометра, которая завершается частью его проекта.

Список литературы: 1. *Ивахненко И.А.* О составлении глагольных конкретизаций и проектировании технических устройств / *И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко* // Вісник НТУ «ХП». – 2011. – № 50. – С. 60 – 72. 2. *Ивахненко И.А.* О накоплении глагольных конкретизаций для проектирования технических устройств / *И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко* // Вісник НТУ «ХП». – 2008. – № 39. – С. 105 – 114. 3. *Ивахненко И.А.* Об алгоритме проектирования технических устройств / *И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко* // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – № 30. – С. 33 – 42.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 62.001.66

Об алгоритме проектирования технических устройств на примере проектирования динамометра / И.А. ИВАХНЕНКО, Т.Н. ИВАХНЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 36 – 47. – Бібліогр.: 3 назв.

Робота є продовженням роботи [1]. Її головним результатом ми вважаємо визначення необхідного ознаки спільності вертикальних дієслівних конкретизацій.

This work continues the previous research work. The main result is considered to be the definition of the essential feature of compatibility of vertical verb concretizations.

УДК 691.175:519

Н. АБИД, асп., ОГАСА, Одесса, **К. ГОЛАШЕВСКИ**, магистр,
А. ЯКУБЧАК, магистр, **С. КОВАЛЬ**, д-р техн. наук, проф.,
Варминско-Мазурский Университет, Ольштын, Польша

ВЛИЯНИЕ ВОДОНАСЫЩЕННЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ, ТВЕРДЕЮЩИХ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В статье приведены результаты исследований влияния водонасыщенных пористых материалов и суперадсорбента, вводимых для ликвидации аутогенной усадки, на реологические свойства и прочность цементных растворов, твердевших в условиях повышенных температур.

В высокопрочных самоуплотняющихся бетонах, содержащих изначально весьма низкое количество воды, наибольшая опасность повреждения воз-

© Н. Абид, К. Голашевски, А. Якубчак, С. Коваль, 2012

никает в результате автогенной усадки или усадки самовысыхания (как результат дегидратации цементного камня).

Эта усадка может приводить уже в первые дни после бетонирования к существенным напряжениям в бетоне; в противоположность термической усадке ее нельзя минимизировать посредством внешней обработки элементов.

Однако усадку можно существенно сократить, используя предварительно водонасыщенные материалы в виде добавок к бетонам и растворам.

Такие добавки играют роль «внутренних резервуаров», отдающих воду в процессе твердения, подпитывая цементную матрицу влагой (рис. 1 а, б), что обеспечивает нормальный процесс гидратации, особенно в условиях самовысыхания при повышенных температурах.

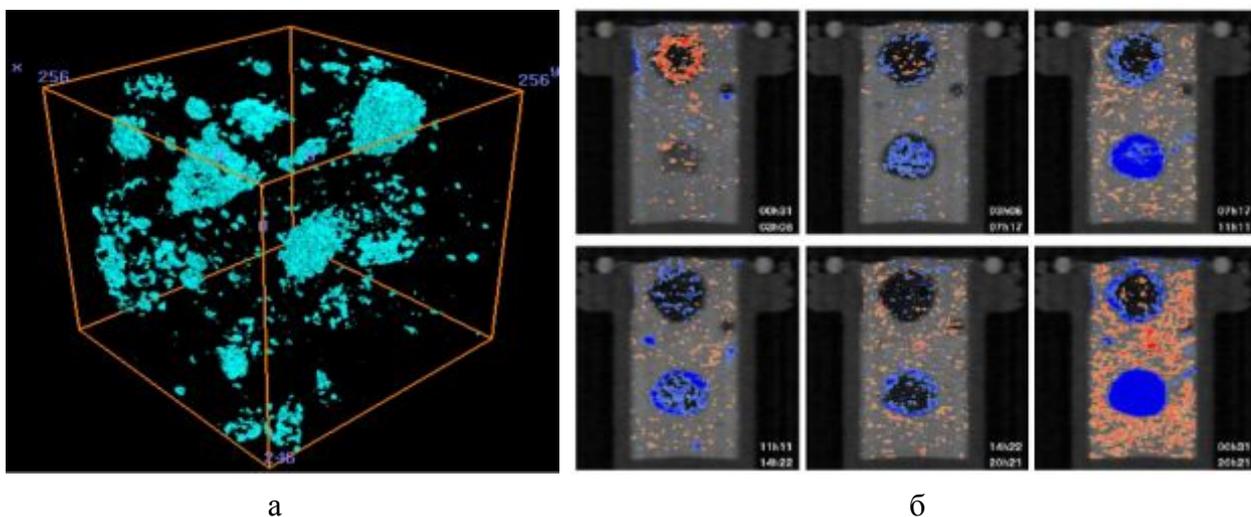


Рис. 1 – Объемное изображение образца раствора (а) после 1 сут гидратации (высветлены места, в которых водонасыщенная пористая добавка отдает воду в пространство цементной пасты) [1] и зафиксированное движение воды между пористой добавкой и цементным раствором в процессе внутреннего ухода [2].

Процесс этот назван «внутренним уходом» за бетоном [1 – 5].

Проведенные нами раннее исследования [6] подтверждают, что добавки такого типа позволяют ликвидировать или значительно сократить собственные деформации цементного раствора.

Пористые и абсорбирующие материалы можно рассматривать как селективные абсорбенты при использовании для контролируемого высвобождения иных субстанций, чем вода, например, пластифицирующих добавок, наиболее эффективных в момент контакта цемента с водой (тогда, когда рН раствора наибольший).

Экспериментальные исследования. В качестве внутренних резервуаров воды гидратирующегося цементного раствора использовались разнородные твердые материалы фракции 2 – 4 мм – керамзит, вулканическая пемза, перлит, бентонит, а также суперабсорбент (SAP), использующийся, в частности, в средствах гигиены, и добавка гидроксиэтилцеллюлозы в виде гранулята. Дозировки всех добавок составляла 30 % объема раствора. Исключение составляла целлюлоза, которая захватывает в свои флоккулы воду; ее дозировка составляла 0,3 % массы цемента. Для повышения подвижности смеси в состав растворов вводился суперпластификатор ViscoCrete 3088.

Водонасыщение исследуемых добавок рассчитано как отношение массы воды, которая была вовлечена в материал (при стабилизации массы), к массе сухого материала в процентах.

Наибольший прирост массы (почти в 1000 раз) отмечается для суперабсорбента (рис. 2). Значительно меньшее, но высокое водонасыщение у образцов с бентонитом и перлитом. Близкие значения у пемзы и перлита. С позиций внутреннего ухода важным является способность пористой структуры захватывать и отдавать постепенно воду в цементную матрицу.

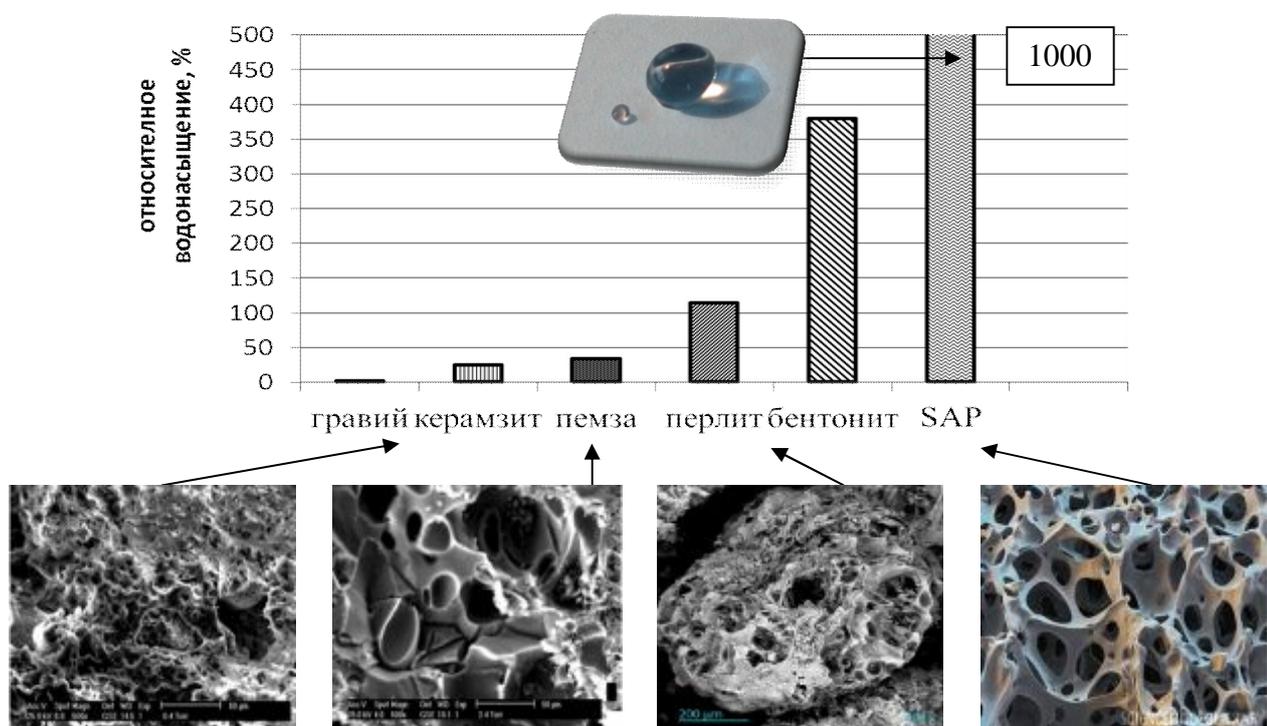


Рис. 2 – Водопоглощение образцов и структуры материалов [2]

Для оценки вязкости цементных растворов использовался вискозиметр фирмы Fungilab модели Premium H (рис. 3), действие которого основывается на измерении крутящего момента воспринимающего сопротивление смеси

органа при заданной скорости вращения. Все растворы вели себя как вязкопластичные жидкости – их вязкость уменьшается при повышении скорости деформаций. Наибольшую вязкость имеет «чистый» цементный раствор, несколько меньшую – растворы, содержащие добавку целлюлозы и керамзита.

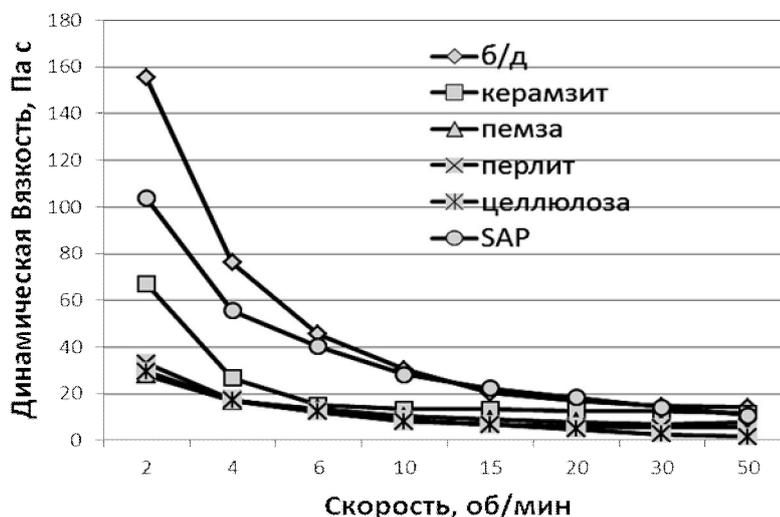


Рис. 3 – Кривые течения цементных растворов с водонасыщенными добавками

Начальная вязкость цементных растворов с SAP и другими пористыми добавками в 5 раз ниже, чем и «чистого» раствора, однако при повышенных скоростях это различие нивелируется, и смеси приближаются по структуре к ньютоновским жидкостям. Густая консистенция образцов с бентонитом не позволила провести определение вязкости.

Влагопотери определялись на образцах цементного раствора, твердевшего при температуре 35 °С. Как при повышенной (рис. 4 а), так и нормальной температуре (рис. 4 б) наибольшей водоудерживающей способностью обладают добавки керамзита, пемзы и перлита с ярко выраженной пористой структурой.

Наибольший убыток массы отмечают у образцов с добавкой бентонита, значительные потери у образцов с SAP и целлюлозой. Менее всего потерял влаги образец с «чистым» раствором, керамзитом и пемзой.

Прочностные испытания растворов проведены на образцах балочках 40×40×160 мм, твердевших при повышенной температуре (+ 35 °С). В испытаниях использован пресс Controls 65-L1301/Fr. Наибольшая прочность при сжатии отмечается у раствора, не содержащего добавок (рис. 5 а, б).

Для образцов с добавками прочность в 1,5 – 7 раз меньше. По степени влияния добавки как при повышенной (рис. 5 а), так и нормальной (рис. 5 б) температуре твердения растворов образуют ряд: «чистый» раствор >> пемза

> керамзит > целлюлоза > перлит > SAP > бентонит. Прочность раствора с бентонитом составляет 12 % прочности «чистого» раствора.

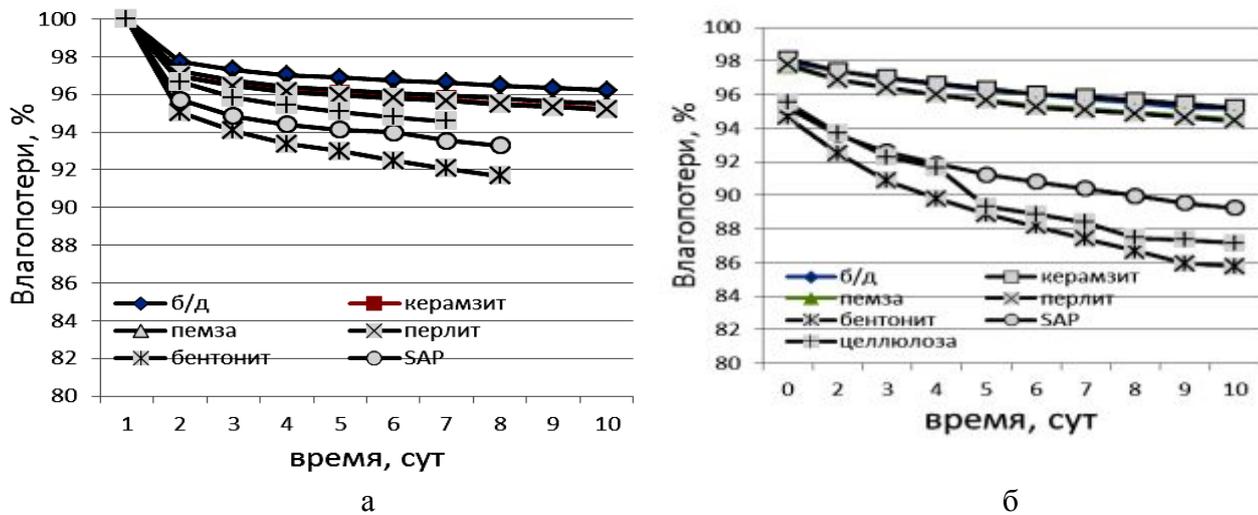


Рис. 4 – Влаготери растворов при повышенной (а) и нормальной (б) температурах

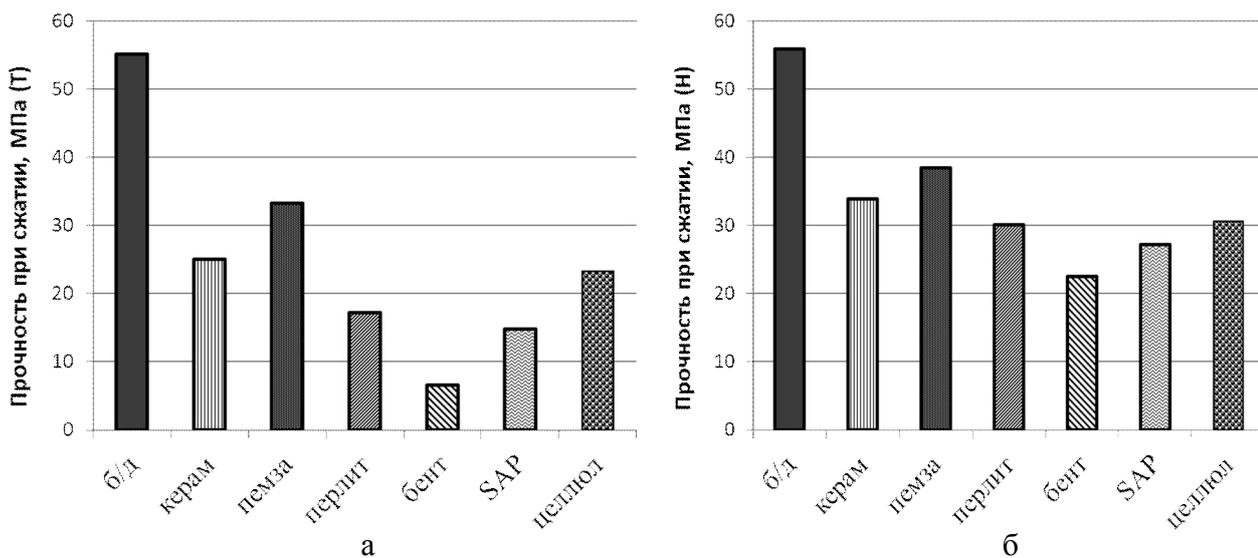


Рис. 5 – Прочность при сжатии цементных растворов, твердевших при повышенной (а) и нормальной (б) температурах

Наибольшую прочность при изгибе (рис. 6 а) показали образцы как с добавкой целлюлозы, так и без добавок, а наименьшую – образцы, содержащие SAP. Различие в прочности при изгибе значительно меньше, чем при сжатии. Полученные данные, а также анализ отношений $R_{и}/R_{сж}$, подтверждают эффективность водонасыщенных добавок с позиций повышения трещиностойкости раствора. Аналогичные испытания растворов, твердевших при нормальной температуре (рис. 6 б) показали, что введение всех исследованных добавок повышает этот показатель, по сравнению с раствором без добавок.

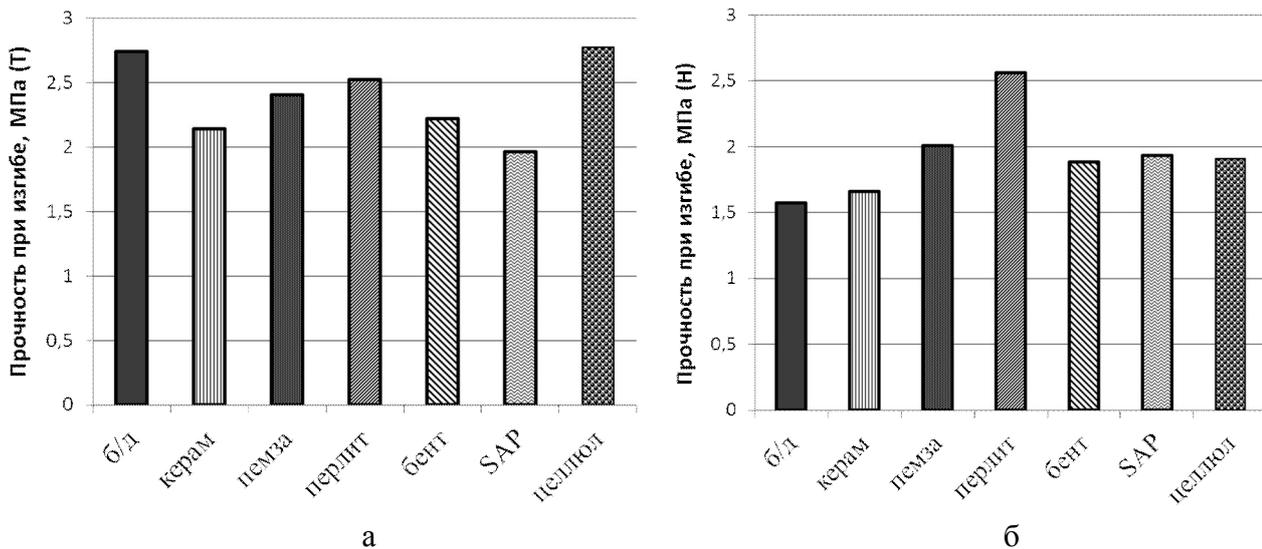


Рис. 6 – Прочность при изгибе растворов, твердевших при повышенной (а) и нормальной (б) температурах

Методика расчет энергии разрушения основана на зависимости между деформациями образцов и возрастающими до разрушения нагрузками.

При твердении в условиях повышенных температур наибольшей энергией разрушения характеризуются образцы с добавкой целлюлозы, (рис. 7 а); у них также отмечена максимальная прочность при изгибе.

Близкие результаты показывают растворы с керамзитом и перлитом. Менее всего энергии требуется для разрушения образца с SAP. Все исследованные добавки при нормальной температуре твердения увеличивают энергию разрушения образцов или сохраняют ее на уровне контрольного раствора (рис. 7 б).

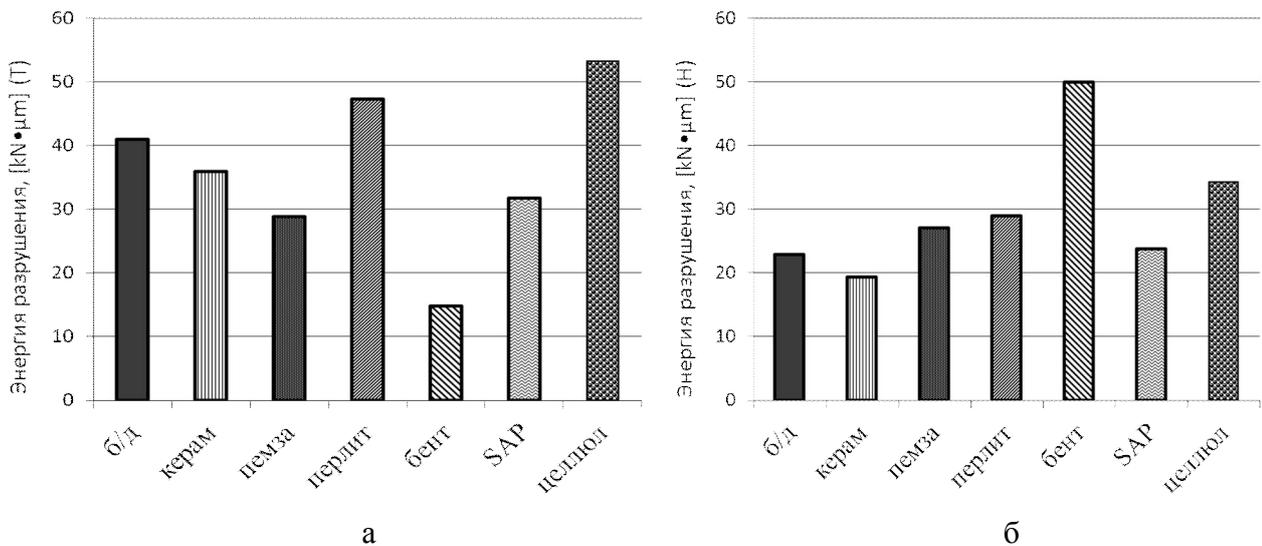


Рис. 7 – Энергия разрушения образцов, твердевших при повышенной (а) и нормальной (б) температурах

При одинаковых нагрузках больший прогиб зарегистрирован для раствора с добавкой целлюлозы. Прогиб образца с перлитом практически в 2 раза больший, чем в случае пемзы. Цементный раствор, содержащий SAP, характеризовался наименьшей прочностью при изгибе, однако энергия его разрушения оказалась выше, чем у растворов с бентонитом, имевшем более высокую прочность.

Использование абсорбирующих веществ позволяет не только снизить усадочные деформации, но и увеличивает сопротивляемость бетонов изгибающим нагрузкам, повышая энергию разрушения материала. Эти свойства водонасыщенных компонентов перспективно использовать при создании высокопрочных самоуплотняющихся бетонов, твердеющих как в нормальных температурно-влажностных условиях, так и при повышенной температуре окружающей среды.

Список литературы: 1. *Bentz D.* Water Movement during Internal Curing: Direct Observation using X-ray Microtomography / *D. Bentz, P. Halleck, A. Grader* // Concrete International. – 2006. – № 28 (10). – P. 39 – 45. 2. *Trtik P.* Release of Internal Curing Water from Lightweight Aggregates in Cement Paste Investigated by Neutron and X-ray Tomography / [*P. Trtik, B. Muench, W. Weiss at al.*] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2011. – Vol. 651. – P. 224 – 249. 3. *Mechtcherine V.* Polimery superabsorpcyjne jako nowe domieszki do betonu / *V. Mechtcherine* // Zakłady Betonowe International. – 2012. – № 2. – P. 34 – 37. 4. *Piechówka M.* Właściwości fizykochemiczne zaczynów cementowych z dodatkiem hydrożelu / *M. Piechówka* // Politechnika Śląska. – 2007. – № 112. – S. 235 – 242 5. *Koval S.* Modyfikowanie kompozytów cementowych przez dodatki – kompensatory skurczu / *S. Koval, A. Jakóbczak, N. Abid* // Materiały, instalacje i technologie energooszczędne w budownictwie: Międz. konf., 31.05-1.06 2012 r. – Biała Podlaska, 2012. – P. 78.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 691.175:519

Влияние водонасыщенных добавок на свойства цементных растворов, твердеющих при повышенной температуре / Н. АБИД, К. ГОЛАШЕВСКИ, А. ЯКУБЧАК, С. КОВАЛЬ // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 47 – 53. – Бібліогр.: 5 назв.

У статті приведено результати досліджень впливу водонасичених пористих матеріалів і суперадсорбента, що вводяться для зменшення аутогенної усадки, на реологічні властивості і міцність цементних розчинів, що тверднули в умовах підвищених температур.

There are results of research of influence of saturated porous materials and superadsorbent imposed to eliminate autogenous shrinkage, on rheological properties and strength of cement mortars, hardened at elevated temperatures.

Н.П. КРУТЬКО, д-р хим. наук, проф.,

Т.М. УЛЬЯНОВА, канд. хим. наук, вед. науч. сотруд.,

Л.В. ОВСЕЕНКО, канд. хим. наук, зам. директора,

Л.В. ТИТОВА, науч. сотруд., **С.В. МЕДИЧЕНКО**, науч. сотруд.,

Л.В. КУЛЬБИЦКАЯ, науч. сотруд., ИОНХ НАН Беларуси, Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ С НАНОСТРУКТУРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Исследован процесс формирования композиционной керамики на основе системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ с добавкой наноструктурных порошков γ - и α - Al_2O_3 при термообработке в диапазоне температур 1300 – 1500 °С. Установлено, что введение реакционно-активного наноструктурного порошка γ - Al_2O_3 стимулировало протекание твердофазной реакции между кремнеземом и глиноземом с образованием муллита, а добавка порошка α - Al_2O_3 способствовала образованию титаната алюминия. Эти процессы изменяли фазовый состав, пористую и кристаллическую структуру композитов и повышали их физико-механические и теплофизические свойства.

Введение. Одним из важнейших направлений материаловедения является разработка и исследование композиционных материалов, которые все чаще заменяют традиционные металлические, керамические, стеклянные и пластмассовые материалы. Разработки ведутся в направлении повышения технологичности компонентов при формовании, улучшения пластических свойств материалов, повышения их технических характеристик и обретения новых функциональных свойств, расширения областей применения композитов специального назначения. Производство композиционной керамики развивается, она широко применяется при изготовлении стекол для подвижного состава, летательных аппаратов, элементов тормозов, свечей зажигания, лопа в, газовых и температурных датчиков, в информатике, радиоэлектронике и связи, волокон для оптической связи, лазеров, в электрической промышленности и энергетике, в элементах солнечных батарей, в высокотемпературных теплоизоляторах, нагревателях, в ядерном синтезе, а также в медицинских диагностических, лечебных аппаратах и в качестве заменителей опорных органов [1]. Поэтому использование столь широкого спектра керамических материалов требует от них высокого качества, повышения термостойкости,

трещиностойкости, прочности и надежности в эксплуатации. В связи с вышесказанным, в настоящей работе были выполнены исследования в области получения композиционного материала на основе алюмосиликатной матрицы с добавлением наноструктурных наполнителей γ - и α - Al_2O_3 , изучены его термостойкость, физико-механические, теплофизические и электрофизические свойства.

Эксперимент. С целью приготовления композитов на основе системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ использовались глина, технический глинозем, оксид титана и волокнистый наноструктурный порошок γ - или α - Al_2O_3 . Оксид кремния вводился в виде глины, которая придавала шихтовой массе пластичность и служила связующим. Технический глинозем, минералогический состав которого представлен в основном фазой α - Al_2O_3 , вводился в исходную массу для повышения термостойкости и прочности изделия. Оксид титана, реактивно чистый, обладал кристаллической фазой рутила, его вводили с целью образования в процессе термообработки титаната алюминия, обладающего низким термическим коэффициентом линейного расширения. Наполнителем композита были волокнистые порошки оксида алюминия с повышенной реакционной способностью. Исходными материалами для получения нанокристаллических оксидных волокон служили гидратцеллюлозные (вискозные) нити, которые очищали от промышленных примесей и пропитывали водным раствором хлористого алюминия с последующей сушкой и термообработкой в диапазоне температур 650 – 1200 °С. Оксидные волокна измельчали в мельнице с фарфоровыми шарами и рассеивали с помощью калиброванных сит. Волокнистый порошок представлял собой белые игольчатые частицы, состоящие из кристаллитов двух типов: γ - и α - Al_2O_3 . Оксид алюминия γ -фазы обладал кубической структурой, размер кристаллитов был 7 – 10 нм, его насыпная плотность составляла 0,46 г/см³, пикнометрическая плотность – 2,94 г/см³, удельная поверхность изменялась от 120 до 200 м²/г в зависимости от условий термообработки. У порошка α - Al_2O_3 размер кристаллитов равнялся 45 – 55 нм, его насыпная плотность составляла 0,54 г/см³, а пикнометрическая – 3,75 г/см³, удельная поверхность равнялась 30 – 35 м²/г [2]. Содержание наполнителя в шихте изменялось от 5 до 20 масс. %.

Приготовление образцов матрицы состава $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ и композитов с наполнителем осуществлялось по традиционной керамической технологии методом полусухого прессования из увлажненной шликерной массы порошков. Образцы сушили при 120 °С и нагревали в электрической печи до

900 – 1100 °С, а затем проводили изотермические отжиги при фиксированных температурах от 1300 до 1400 °С в течение 2-х часов.

Исследование кристаллической структуры композиционных керамических материалов, определение их фазового состава выполняли на рентгеновских установках ДРОН-2 и ДРОН-3. Микроструктуру поверхности волокнистых материалов и керамики изучали с помощью растрового электронного микроскопа Leo 1420 с увеличением 500 – 10000 крат. Плотность, пористость, влагопоглощение, линейную усадку определяли в соответствии со стандартными методиками.

Прочность керамических образцов при сжатии и изгибе определяли по ГОСТ 473.8-81 с помощью универсальной испытательной машины Instron – 1195 М с точностью измерений максимальной нагрузки разрушения материала 1 %. Измерение линейного расширения образцов композитов (ТКЛР) выполняли на кварцевом dilatометре в диапазоне температур 50 – 400 °С по ГОСТ 3226-93. Коэффициент теплопроводности образцов определяли в соответствии с ГОСТ 7076-99 при стационарном тепловом потоке и температурах нагрева на горячей поверхности испытуемого плоского образца от 20 до 250 °С с помощью прибора ИТ-λ-400. Термостойкость оценивали количеством теплосмен при перепаде температур 800 °С / + 10 °С по ГОСТ 7875-94. Этот метод заключается в определении числа теплосмен после нагревания при 800 °С в течение 30 минут и последующего охлаждения образцов, после чего на образцах композитов визуально и с помощью оптического микроскопа изучают появление трещин. Электропроводность образцов измеряли в диапазоне температур 100 – 900 °С четырехзондовым методом с источником постоянного тока с помощью специальной конструкции, представляющей собой керамическую четырехканальную корундовую трубку с встроенными в нее платиновыми токоподводами [3].

Результаты и обсуждение. При нагревании сформованных образцов до 900 – 1100 °С удалялась адсорбированная вода, а также межслоевая вода из связующего. Потеря массы образцов матрицы и композитов с добавкой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в среднем составляла 6 – 8 %, а с при введении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ она изменялась от 7 до 9,5 %, поскольку удельная поверхность последнего больше, а, следовательно, больше поглощается воды. Увеличение содержания наполнителя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от 5 до 20 масс. % в композитах практически не сказывалось на величине потери массы образцов при этой термообработке. С повышением температуры отжига до 1300 – 1400 °С усадка по длине, ширине и высоте об-

разцов керамических композитов изменялась немонотонно. Она уменьшалась у образцов матрицы от 11 – 12,5 до 5 %, увеличивалась у композитов с содержанием 15 и 20 масс. % наполнителя и имела параболический характер у композитов с наполнением 5 и 10 масс. %. Эта особенность изменения линейных параметров образцов связана с плавлением силикатных масс при температурах термообработки выше 1300°C. Расплавленная стекломасса заполняла поровое пространство, и усадка образцов матрицы и композитов с низким наполнением волокнистым порошком уменьшалась. При 1400 °С стекломасса взаимодействовала с компонентами матрицы и волокнистым наполнителем, образовывались макропоры в керамике, и усадка последних возрастала до 11 – 12 % [4].

С повышением температуры термообработки до 1350 °С в матрице и композитах протекали твердофазные реакции с образованием силиката алюминия (муллита) и титаната алюминия при 1400 °С. Эти процессы были подтверждены рентгенофазовым анализом спеченных образцов. Исследование зависимости интенсивности рефлексов исходных и образующихся фаз в композитах в зависимости от количества введенной активной добавки показало, что вначале при нагревании до 1300 – 1350 °С наноструктурный оксид алюминия взаимодействовал с кварцем, и образовывался муллит. При 1300 °С реакции $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с оксидом титана не происходило, интенсивность рефлексов TiO_2 (рутила) была высокая, рефлексы алюмината титана на дифрактограммах отсутствовали (рис. 1б), но появлялись рефлексы муллита. Причем, при 1350 °С интенсивность рефлексов муллита увеличивалась пропорционально повышению содержания активного наполнителя, что подтверждает приоритетность реакции его образования в керамической матрице (рис. 1в). С повышением температуры термообработки до 1400 °С в матрице развивалась реакция образования титаната алюминия (рис. 1а, 3), интенсивность линии рутила резко уменьшалась (рис. 1б, 3), что подтверждало его участие в этой твердофазной реакции, а процесс образования муллита замедлялся, и его содержание в матрице снижалось (рис. 1в, 3).

Следует отметить особенность поведения γ - и α -фаз Al_2O_3 в матрице: при 1300 °С оксид алюминия кубической структуры не образовывал титана алюминия, а волокнистый α -корунд участвовал в этой твердофазной реакции.

С повышением температуры до 1350 °С γ -фаза Al_2O_3 более активно участвовала в образовании муллита, чем наноструктурный α -корунд. В целом, активные наполнители снижали температуру реакции образования титана

алюминия, который обычно образуется при 1450 – 1500 °С, и обладает низким коэффициентом термического линейного расширения (ТКЛР), что способствует повышению термостойкости огнеупорного керамического материала.

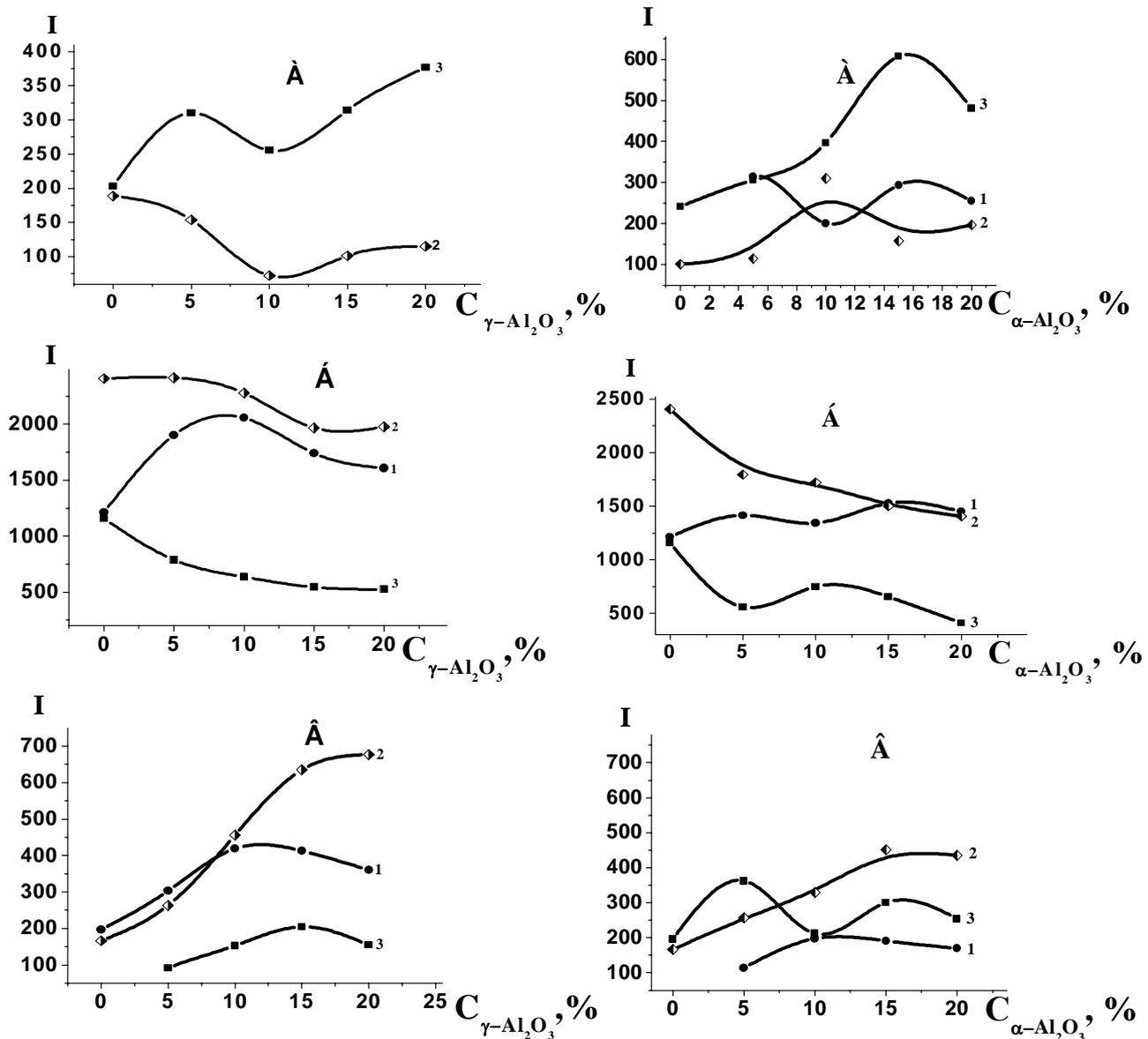


Рис. 1 – Изменения интегральных интенсивностей рефлексов: А – Al_2TiO_5 , Б – TiO_2 (рутила) [110], В – $3SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$ (муллита) образцов композитов, спеченных при температурах: 1 – 1300, 2 – 1350, 3 – 1400 °С при введении наноструктурного наполнителя: $\gamma-Al_2O_3$ (левая колонка) и $\alpha-Al_2O_3$ (правая колонка).

Изменение кристаллической и пористой структуры оказывало влияние на физико-механические и теплофизические свойства материалов. Изменения плотности, пористости и влагопоглощения образцов матрицы и композита с 20 масс. % наполнителя представлены в таблице.

Таблица – Физико-химические свойства матрицы и композита

Состав	Температура отжига, °С	Свойства		
		ρ , г/см ³	$P_{от}$, %	W, %
Матрица	1300	2,72	0,9	0,3
М + 20 % α -Al ₂ O ₃	1300	2,58	13,8	5,3
Матрица	1350	2,44	0,3	0,2
М + 20 % α -Al ₂ O ₃	1350	2,47	14,4	5,9
Матрица	1400	2,18	0,8	0,1
М + 20 % α -Al ₂ O ₃	1400	2,47	12,5	5,1

С ростом температуры плотность материалов падала, однако, у матрицы открытая пористость и влагопоглощение изменялись незначительно в связи с расплавлением силикатных масс и заполнением порового пространства. У композита эти же характеристики изменялись в меньшей степени, поскольку введенный волокнистый наполнитель образовывал при спекании жесткий каркас с матрицей, а макропоры частично заполнялись расплавом силикатных масс (рис. 2).

Изучение прочностных характеристик образцов матрицы и композитов с добавкой α -Al₂O₃ показало, что введение наполнителя повышало прочность образцов композитов при сжатии по сравнению с матрицей в 3 – 5 раз в зависимости от температуры спекания. При изгибе введенные жесткие поликристаллические волокнистые частицы α -корунда, зафиксированные в матрице застывшим расплавом силикатных стекол, не могли придать большей пластичности образцам, поэтому прочность материалов при изгибе изменялась незначительно.

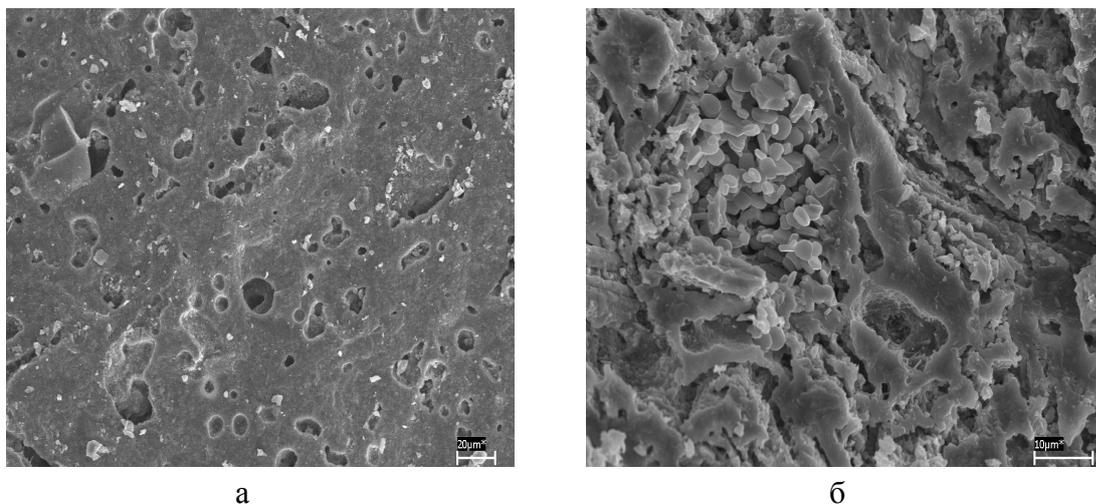


Рис. 2 – Микроструктура образцов матрицы (а) и композита с 20 масс. % наполнителя (б), спеченных при 1350 °С.

Для высокотемпературных материалов, использующихся в нагревательных устройствах, большое значение имеет его электропроводность. Оксидная тугоплавкая керамика на основе тройной системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ при температуре 20°C обладает высоким электрическим сопротивлением, но при нагревании образующиеся химические соединения и твердые растворы, могут оказывать заметное влияние на электропроводность материалов. Экспериментальное определение электросопротивления матрицы, отожженной в диапазоне температур $1300 - 1400^\circ\text{C}$, показало, что у образцов с температурой термообработки 1300 и 1350°C электрическое сопротивление составляло более 20 Мом. После отжига при 1400°C их сопротивление при 900°C понижалось до 5 Мом, что обусловлено частичной проводимостью силикатов щелочных и щелочно-земельных примесей, присутствующих в глинистой матрице. Образцы композитов, отожженные при 1300 и 1350°C , показали полное отсутствие электропроводности при их нагревании в диапазоне температур $100 - 900^\circ\text{C}$. В целом, композиты указанного состава не электропроводны и могут использоваться как высокотемпературные изоляторы и, в частности, применяться в качестве индукторов для закалочных печей.

Основной проблемой, связанной с применением керамики в теплозащитных устройствах, является обеспечение способности выдержать термоудар и значительные термические напряжения. Применяемые с этой целью меры связаны как с модификацией макро- и микроструктуры материала, так и с конструктивным оформлением теплозащитных деталей. Значительное улучшение термомеханических свойств материалов достигается путем упорядоченного или хаотичного армирования волокнами и нитевидными кристаллами, создания микротрещиноватой структуры, введением в матрицу чешуек, пластинчатых кристаллов и других дискретных включений, блокирующих развитие трещины [5]. Этим направлениям уделяется большое внимание, как в научных исследованиях, так и в производственных технологических процессах [6]. В настоящей работе были изучены термические и теплофизические свойства полученных образцов силикатной матрицы и композитов с наноструктурными наполнителями. Известно, что ТКЛР композитов зависит от фазового состава, соотношения компонентов и структуры. Величины ТКЛР образцов с содержанием наноструктурного наполнителя 5 и 10 масс. % после отжига при 1300°C , несколько превышали значения ТКЛР матрицы, но с увеличением содержания наполнителя их значения выравнивались и были ниже, чем у матрицы. Более заметно влияние наполни-

теля на термическое расширение образцов проявлялось при повышении температуры термообработки материалов (рис. 3, а). Образцы композитов, отожженные при 1350 и 1400 °С, обладали ТКЛР ниже, чем матрица, что обусловлено образованием фазы титаната алюминия, обладающей низким термическим коэффициентом линейного расширения.

Определение коэффициента теплопроводности образцов матрицы и композитов показало, что с повышением температуры термообработки от 1300 до 1400 °С теплопроводность матрицы понижалась от 0,37 Вт/м·К до 0,24 Вт/м·К. У образцов, отожженных при 1300 °С, значения коэффициента теплопроводности были близкими и ниже, чем у матрицы в 1,5 раза, поскольку введение волокон вызывало образование дополнительной пористости в объеме композита. С повышением температуры нагрева до 1350 °С коэффициент теплопроводности составлял от 0,15 до 0,23 Вт/м·К в зависимости от содержания наполнителя. Дальнейшее повышение температуры отжига образцов приводило к некоторому повышению значений теплопроводности от 0,25 до 0,29 Вт/м·К, что связано с закрытием мелких пор расплавившимися стеклообразными компонентами (рис. 3, б).

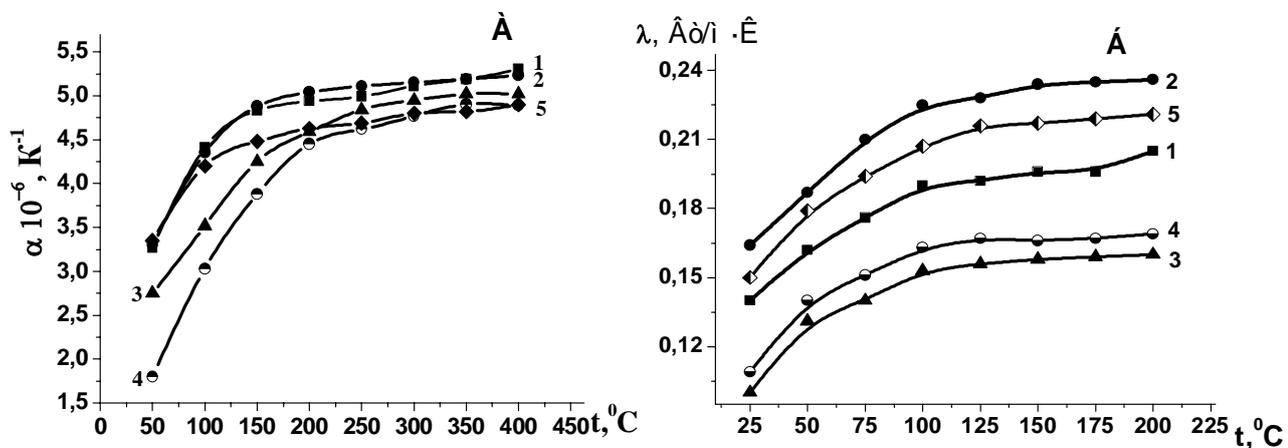


Рис. 3 – Изменения ТКЛР (А) и коэффициента теплопроводности (Б) при нагревании образцов матрицы (1) и композитов с наполнителем α -Al₂O₃ : 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20 мас. %, отожженных при 1350 °С.

Термостойкость керамических материалов в значительной степени определяется изменением их упругопластических свойств в зависимости от температуры.

В начальном интервале температур термостойкость обычно понижается с повышением температуры, достигая минимума при 1100 – 1300 °С, вслед-

ствие разупрочнения и увеличения ТКЛР, релаксация термических напряжений здесь отсутствует.

При дальнейшем повышении температуры, к концу температурного интервала (до 1800 – 2300 °С), термостойкость значительно возрастает в результате проявления термопластичности и релаксации термических напряжений, зависящей от ползучести материала. Эти температурные интервалы соответствуют хрупкой, хрупко-пластической и пластической областям температур [7].

Термостойкость полученных композиционных материалов обеспечивалась армирующим влиянием введенного наполнителя, а также твердофазными процессами образования при термообработке муллита ($3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), повышающего прочность матрицы и ее контактов с волокнистым наполнителем.

В области температур 1350 – 1400 °С происходило образование титаната алюминия как между частицами глинозема и оксидом титана в матрице, так и между последним и наполнителем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что понижало термический коэффициент линейного расширения материала и повышало его термостойкость. Образцы композитов прошли испытание при 100-кратной смене температур 800/10 °С без разрушения.

Выводы.

Установлено, что взаимодействие активного наполнителя с минеральной матрицей состава $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ при термообработке в области температур 1300 – 1400 °С происходит на границе фаз: наполнитель – матрица, которое активизирует образование муллита и тиалита.

В результате в композите формируется жесткий каркас из тугоплавких волокон, покрытых расплавом стекломассы и упрочняющей фазы муллита и гомогенно распределенного титаната алюминия, понижающего ТКЛР композиционной керамики.

Показано, что многофакторное влияние наноструктурных наполнителей γ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на физико-химические, термические и механические свойства композитов дает возможность осознанного выбора: соотношения компонентов, содержания добавок наполнителя и температуры обработки материалов с целью получения оптимальных характеристик композитов.

Разработанные композиционные материалы могут применяться в высокотемпературных электроизоляционных устройствах, в качестве индукторов

печей для закалки деталей и инструментов, а также фильтров и носителей катализаторов, работающих в условиях высоких механических и тепловых нагрузок.

Список литературы: 1. Кулик О.П. Конструкционные керамические материалы. Получение, свойства, применение / О.П. Кулик, Э.Т. Денисенко. – К.: «АН УК СССР», 1990. – 48 с. 2. Ульянова Т.М. Наноструктурные порошки и керамика тугоплавких оксидов / Т.М. Ульянова, А.А. Шевченко, Л.В. Титова // Сб. докладов нанотехнологической ассамблеи. – 2008. – Т. 2. – С. 101 – 105. 3. Гнесин Г.Г. Спеченные материалы для электротехники и электроники / [Г.Г. Гнесин, В.А. Дубок, Г.Н. Братерская и др.]. – М.: Металлургия, 1981. – 344 с. 4. Ульянова Т.М. Твердофазные процессы в керамической матрице системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ с добавкой волокнистого наноструктурного оксида алюминия / [Т.М. Ульянова, Н.П. Крутько, Е.М. Дятлова и др.] // Стекло и керамика. – 2012. – № 2. – С. 13 – 17. 5. Кац С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы / С.М. Кац. – М.: Металлургия, 1981. – 232 с. 6. Затуловский А.С. Получение и промышленное применение литых композиционных материалов с повышенным ресурсом работы для высоконагруженных узлов трения металлургического, горнодобывающего и другого оборудования / А.С. Затуловский // Композиционные материалы в промышленности: 26 Межд. конф. и выставка, 29 мая – 2 июня 2006 г.: сборник тез. – Ялта, 2006. – С. 67 – 69. 7. Кингери У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М.: ИЛ, 1962. – 584 с.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 666.65.2:678.

Исследование физико-химических процессов получения композиционной керамики с наноструктурными наполнителями / Н.П. КРУТЬКО, Т.М. УЛЬЯНОВА, Л.В. ОВСЕЕНКО, Л.В. ТИТОВА, С.В. МЕДИЧЕНКО, Л.В. КУЛЬБИЦКАЯ // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 54 – 63. – Бібліогр.: 7 назв.

Досліджено процес формування композиційної кераміки на основі системи $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ з добавкою наноструктурних порошків γ - та α - Al_2O_3 при термообробці в діапазоні температур 1300 – 1500 °С. Встановлено, що введення реакційно-активного наноструктурного порошку γ - Al_2O_3 стимулює протікання твердо фазної реакції між кремнеземом та глиноземом з утворенням муліту, а добавка порошку α - Al_2O_3 – утворенню титану алюмінію. Ці процеси змінювали фазовий склад, порувату та кристалічну структуру композитів і підвищує їх фізико-механічні та теплофізичні властивості.

Process of formation of composite ceramics based on $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ system with an additives of nanostructured γ -and α - Al_2O_3 powders was investigated at heat treatment in a range of temperatures 1300 – 1400 °C. It was established that introduction of a reactionary and active nanostructured γ - Al_2O_3 powder stimulated a course of solid solution reaction between silica and alumina with the mullite formation, and α - Al_2O_3 powder additive promoted the aluminium titanate synthesis. These processes changed phase structure, porous and crystal structure of composites and increased their physical-mechanical and thermal properties.

А.П. ОНАНКО, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб., КНУ, Київ;

Г.Т. ПРОДАЙВОДА, д-р фіз.-мат. наук, проф., КНУ, Київ;

С.А. ВИЖВА, д-р геол. наук, проф., КНУ, Київ;

Ю.А. ОНАНКО, асп., КНУ, Київ

МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ УЩІЛЬНЕНИХ МАТЕРІАЛІВ УЛЬТРАЗВУКОВИМ ВИМІРЮВАЧЕМ

Пропонується модифікований імпульсний метод вимірювання величин швидкостей V розповсюдження пружних хвиль в ущільнених матеріалах. Досліджено ефекти параметрів анізотропії за результатами ультразвукових вимірювань для складних напружено-деформаційних умов. Встановлено ромбічний тип акустичної анізотропії, що пов'язаний з текстурними особливостями, речовинним складом та складноупорядкованою мікротріщинуватістю ущільнених матеріалів.

Вступ. Експериментальні дослідження, чисельний аналіз і математичне моделювання параметрів анізотропії ультразвукових (УЗ) досліджень швидкостей пружних повздовжніх хвиль V_{\parallel} , характеристик акустичного тензору A_d дозволяють встановити особливості напружено-деформованого стану ущільнених матеріалів. Комплексний підхід до аналізу результатів вимірювання УЗ досліджень на зразках матеріалів, що полягає в оцінці акустичного тензору A_d при залученні інших характеристик, дозволить розв'язати ряд задач, пов'язаних із встановленням характеристик анізотропії пружних властивостей матеріалів [1, 2, 4 – 8].

Метод досліджень. В основі імпульсних методів покладено ідеї радіолокаційної техніки, що дали можливість використовувати методи радіоелектроніки для вимірювання швидкостей V розповсюдження коротких високочастотних імпульсів у пружному середовищі. Зразок, розміри якого у всіх напрямках у багато разів перевищують довжину хвилі $l_0 \gg \lambda$, що розповсюджується може розглядатися як нескінченно протяжне середовище, а хвилі λ , що розповсюджуються, – як пласкі хвилі швидкості яких визначаються модулями пружності середовища C_{ik} . Таким чином, кристал з лінійними розмірами в декілька міліметрів може буде являти собою “необмежене середовище” для коливань, частоти яких лежать в діапазоні $f \approx 10$ МГц.

Якщо в зразок довжиною l_0 за допомогою п'єзоелектричного перетво-

ривача надіслати короткий УЗ імпульс тривалістю τ і частотою f , то пройшовши через зразок за час $t = \frac{l_0}{V}$, пружна хвиля буде прийнята приймачем УЗ на протилежній стороні зразка і частково відіб'ється від його торцевої поверхні. Універсальність імпульсного УЗ методу роблять його найбільш зручним для дослідження пружних властивостей. В останні роки цей метод стає переважачим при дослідженнях твердих тіл. В усіх модифікаціях імпульсного методу вимірюваними величинами є швидкості V розповсюдження пружних хвиль в середовищі. Відбита хвиля піде у зворотному напрямку, знову відіб'ється і повернеться до приймача через інтервал часу $2t$. Процес послідовних відбиттів пружної хвилі в плоскопаралельному зразку буде продовжуватися до повного затухання хвилі за рахунок втрат у зразку та інших причин. Імпульси УЗ, прийняті приймачем, після підсилення можуть спостерігатися на екрані осцилографу у вигляді послідовності імпульсів, що затухає, розділених інтервалами часу, що дорівнюють t і $2t$.

Вимірювання швидкості розповсюдження УЗ коливань у зразках твердих тіл, приладом УЗВШ-ЛЕТІ, засновано на порівнянні часу розповсюдження УЗ у зразку і в еталонній рідині, для якої відома швидкість розповсюдження УЗ [3]. Час розповсюдження імпульсу в зразку з заданими розмірами може визначатися, шляхом введення в схему приладу другого каналу 3, де УЗ розповсюджується в середовищі з відомим значенням швидкості УЗ V_{em} , на рис. 1.

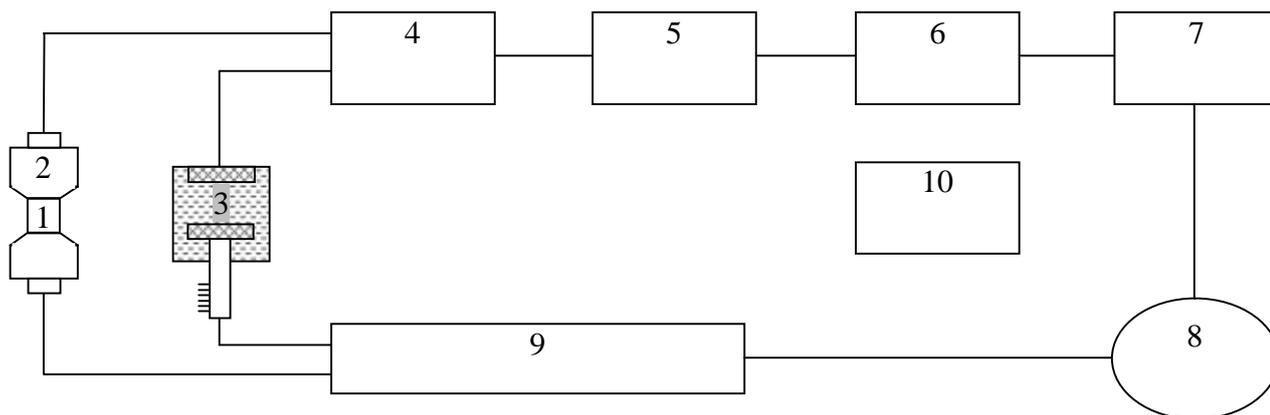


Рис. 1 – Блок-схема модифікованого приладу УЗВШ-ЛЕТІ: 1 – зразок, 2 – вимірювальна лінія, 3 – еталонна лінія, 4 – генератор коротких імпульсів, 5 – задаючий мультівібратор, 6 – чекаючий мультівібратор, 7 – генератор розгортки, 8 – електронно-променева трубка, 9 – підсилювач, 10 – блок живлення.

Процес вимірювання полягає у суміщенні імпульсів а і б на екрані осци-

лографа зі зразком без зразка. За різницею шляху у рідині визначається швидкість звуку у зразку $V_{зр}$. Тоді t визначається з двох вимірів – без зразка і з зразком. При цьому імпульси обох каналів суміщаються на екрані осцилографу, а в другому каналі шлях УЗ може змінюватись. Так у приладі УЗВШ, що працює на частотах $f_1 \approx 1,67$ МГц і $f_2 \approx 5$ МГц, забезпечувалась точність вимірювань $\frac{\Delta V}{V} = 0,5 \div 1,5 \%$ в залежності від довжини зразка l_0 [3].

В іншому різновиді методу для посилення і прийому імпульсів використовуються окремі перетворювачі. Імпульс, що пройшов через зразок, виявляється і за допомогою ланцюга зворотного зв'язку запускає генератор, що виробляє новий високочастотний імпульс. Частота повторення серія імпульсів, що отримується таким чином, може бути точно виміряна і використана для визначення часу T і швидкості розповсюдження хвиль. Інша модифікація цього методу, що також придатна для вимірювань малих змін швидкості розповсюдження пружних хвиль, тобто особливо зручна при дослідженні залежності $v = f(T)$ і $v = f(P)$, де T і P – температура і тиск відповідно. Ідея цього методу полягає в підборі періоду повторення імпульсів посилення так, щоб він був кратним часу проходження УЗ через зразок. Метод достатньо простий і зручний в експериментальному відношенні, а використання великих за розмірами зразків, необхідних в цьому методі, забезпечує високу точність вимірювань $\frac{\Delta V}{V} \approx 0,02 \%$. Сучасні серійні радіоелектронні прилади за допомогою міток часу дозволяють проводити безпосередні вимірювання часових інтервалів, забезпечуючи точність вимірювань швидкостей звуку $\frac{\Delta V}{V} \approx 0,01 \%$.

Мета і задачі досліджень. Використання чутливого методу використання вимірювань параметрів анізотропії швидкостей пружних хвиль V дає змогу встановити основні риси розвитку акустичної анізотропії в умовах напружено-деформованого стану ущільнених матеріалів. Тому задачею цього дослідження є показ ефективності застосування методу використання вимірювань параметрів анізотропії швидкостей пружних хвиль V з точки зору встановлення основних типів акустичної анізотропії.

Результати досліджень та їх аналіз. Мікроструктура Si орієнтації (111) після опромінення іонами B^+ дозою $D \approx 1 \cdot 10^{15}$ іон/см² з енергією $W \approx 130$ KeV зображена на рис. 2.

Спостерігається мілкодисперсна гладка поверхня, зрощення малих островків, їх форма стає круглястою. Атомна силова мікроскопія свідчить про

наявність рельєфу підкладки. Монокристалічні ділянки мають сильно фрагментарну структуру, яка складається з слабо розорієнтованих один відносно другого островків.

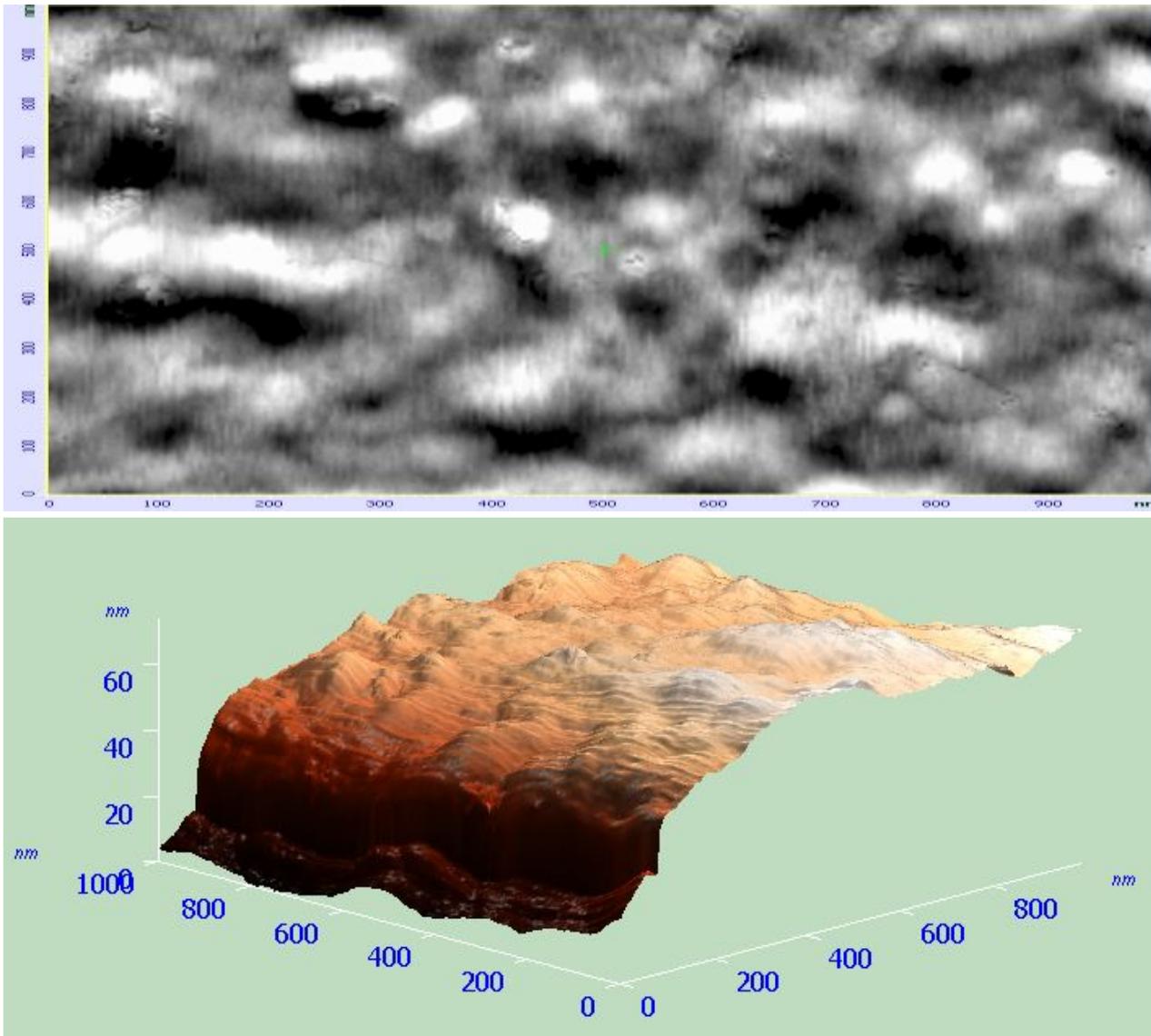


Рис. 2 – Мікроструктура Si орієнтації (111) після опромінення іонами B^+ дозою $D \approx 1 \cdot 10^{15}$ іон/см² з енергією $W \approx 130$ KeV при $T = 293$ K (3D, 1x1 мкм).

Обчислення швидкості розповсюдження ультразвукових коливань в зразку V_{zp} виконується за допомогою формули:

$$V_{zp} = V_{em} \times \frac{l_0}{P_1 - P_2}, \quad (1)$$

де V_{em} – відома швидкість розповсюдження УЗ коливань в еталонній ріді-

ні, яка визначається в залежності від температури $V_{em}(300\text{ K}) = 1598\text{ м/сек}$ для 22 % розчину етилового спирту у воді, l_0 – довжина зразка, P_1 – перший відлік по шкалі мікрометричного гвинта без зразка, P_2 – другий відлік по шкалі мікрометричного гвинта із зразком. Швидкості повздовжніх V_{\parallel} і швидкості поперечних V_{\perp} хвиль в матеріалах вказано в табл. 1.

Таблиця 1 – Швидкості повздовжніх V_{\parallel} і швидкості поперечних V_{\perp} хвиль в матеріалах

Матеріал	Густина, $\rho \times 10^3$, кг/м ³	Швидкість повздовжньої хвилі V_{\parallel} , м/сек	Модуль пружності E , ГПа	Швидкість поперечної хвилі V_{\perp} , м/сек	Модуль зсуву G , ГПа
Al	2,70	6260	105,81	3080	25,613
Fe	7,80	5850	266,94	3230	81,377
Cu	8,93	4730	199,79	2298	47,158
Pb	11,4	2160	53,188	700	5,5860
латунь	8,10	4430	158,96	2120	36,405
трансформаторне масло	0,895	1425	1,8174	0	0

Мікроструктура рутилу TiO_2 товщиною $h_{\text{TiO}_2} = 200 \div 400\text{ нм}$ розміром $2r_{\text{TiO}_2} = 5 \div 25\text{ нм}$ на підкладці Si (100) після опромінення іонами Ti^+ флюенсом $\Phi \approx 1 \cdot 10^{12}\text{ іон/см}^2$ з енергією $W \approx 140\text{ КеВ}$ представлена на рис. 3.

На межі підкладка-плівка розташовуються однаково орієнтовані островці-зародки. У деяких випадках вони зростаються у більш крупні ділянки поміж якими є межі. Коефіцієнт Пуассону μ (табл. 2) рівний [1, 2]:

$$\mu = \frac{\frac{1}{2}V_{\parallel}^2 - V_{\perp}^2}{V_{\parallel}^2 - V_{\perp}^2}. \quad (2)$$

Таблиця 2 – Коефіцієнт Пуассону μ матеріалів

Матеріал	V_{\parallel} , м/сек	V_{\perp} , м/сек	μ
Ti(BT1-0)	6210	3201	0,3191
Д16	6290	3024	0,3497
Al	6260	3080	0,3403
Fe45	5899	3275	0,2772
Fe	6070	3230	0,3025
Cu	4730	2298	0,3455
Pb	2160	700	0,4413

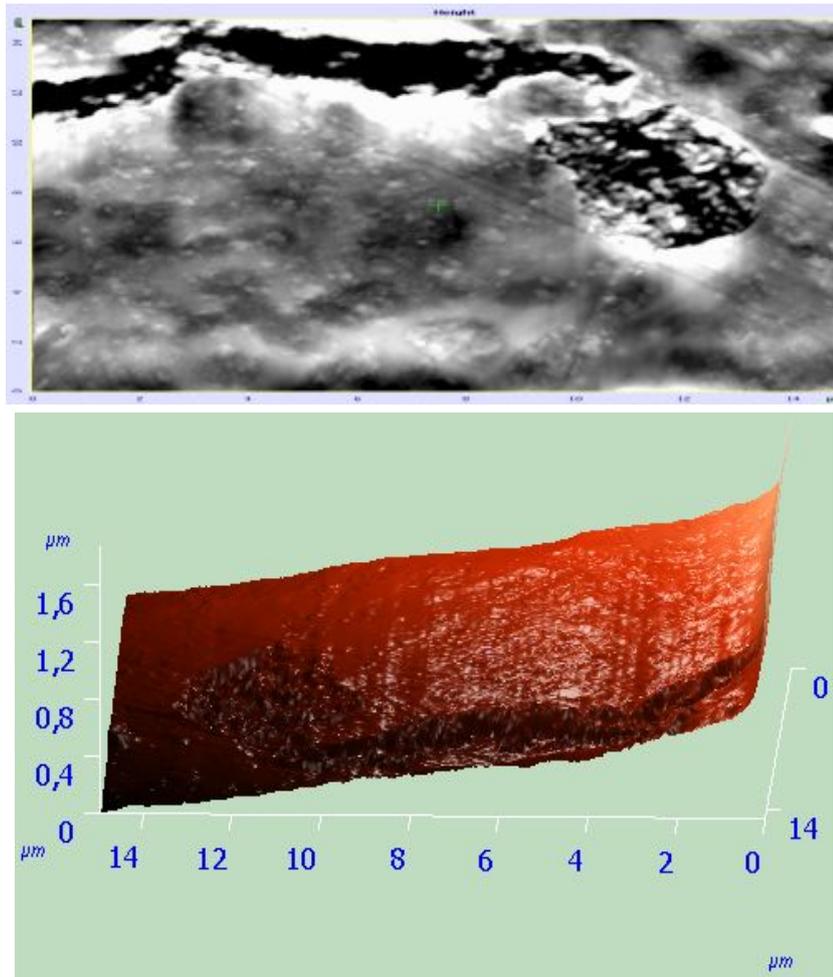


Рис. 3 – Мікроструктура рутилу TiO_2 товщиною $h_{\text{TiO}_2} = 200 \div 400$ нм розміром $2r_{\text{TiO}_2} = 5 \div 25$ нм на підкладці Si (100) після опромінення іонами Ti^+ флюенсом $\Phi \approx 1 \cdot 10^{12}$ іон/см² з енергією $W \approx 140$ KeV при $T = 293$ К (3D, 15x15 мкм).

Мікроструктура титанокремнезему $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ товщиною $h_{\text{TiO}_2} = 800 \div 1000$ нм розміром $2r_{\text{TiO}_2} = 5 \div 25$ нм на підкладці Fe зображена на рис. 4. У об'єми плівки окрім структурних дефектів, обумовлених впливом підкладки, є велика кількість дефектів, які утворюються при зростанні острівків. Основними є мікродвійники та деформаційні дефекти упаковки. Щільність дефектів упаковки $N_{\text{ду}} \approx 10^9$ см⁻². Така висока дефектність об'єму обумовлена великою невідповідністю параметрів ґратці плівки та підкладки. При малій товщині плівки $h \leq 1000$ нм структурні дефекти, які виникають на перших стадіях росту плівки, не встигають заліковуватися.

Температура Дебая θ_D визначалась за формулою [2]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \times \left(\frac{9N_A \rho}{4\pi A} \right)^{1/3} \times \left(\frac{1}{V_{\parallel}^3} + \frac{2}{V_{\perp}^3} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

де $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К стала Больцмана, $h = 6,62617 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек стала Планка, $N_A = 6,02209 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ число Авогадро, A – середня молярна маса, ρ – густина, V_{\parallel} – повздовжня УЗ швидкість, V_{\perp} – поперечна УЗ швидкість, μ – коефіцієнт Пуассону. $\varphi_{\vec{E}} = (\vec{V}_{\perp}, \vec{n})$ – кут знесення енергії – відхилення векторів променевих \vec{V}_{\perp} швидкостей пружних хвиль від напрямку хвильової нормалі \vec{n} . Також $\varphi_{\vec{E}} = (\vec{V}_{\perp}, \vec{n})$, $\varphi_{\vec{P}} = (\vec{U}, \vec{n})$ – кута поляризації – відхилення векторів пружних зміщень \vec{U} від напрямку хвильової нормалі \vec{n} .

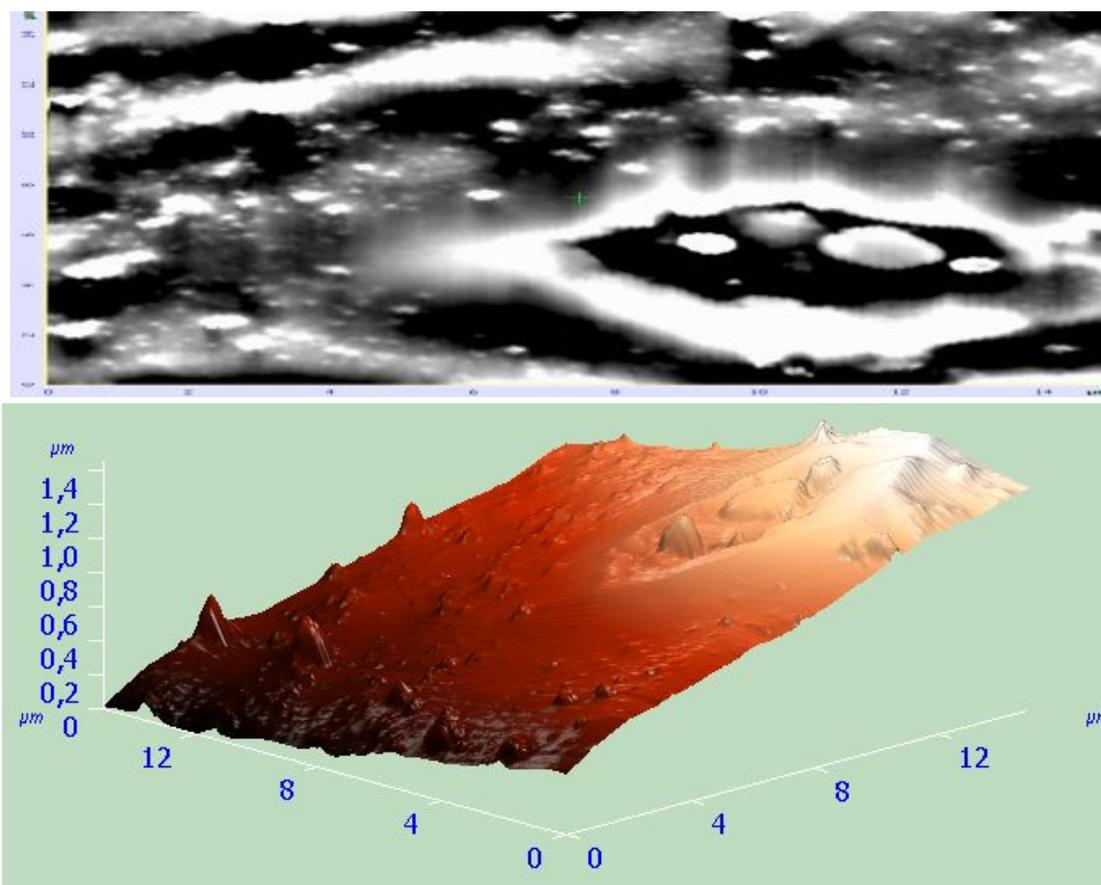


Рис. 4 – Мікроструктура титанокремнезему $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ товщиною $h_{\text{TiO}_2} = 800 \div 1000$ нм розміром $2r_{\text{TiO}_2} = 5 \div 25$ нм на підкладці Fe (3D, 15x15 мкм)

Обговорення результатів. Інтегральний коефіцієнт акустичної анізотропії досліджуваних зразків змінюється в широких межах: $6,25\% < A_{\mu} < 19,48\%$ і становить у середньому $A_{\mu} \approx 9,99\%$. Всі зразки мають планальний тип симетрії акустичного тензора; зразок із аксіальною симетрією акустичного тензора має один із найнижчих коефіцієнтів інтегральної акустичної анізотропії A_{μ} . Ромбічна симетрія чітко проявляється при розгляді стереопроєкції диференціального коефіцієнта пружної анізотропії A_d на рис. 10.

Таблиця 3 – Температура Дебая θ_D матеріалів

Матеріал	V_{\parallel} , м/сек	V_{\perp} , м/сек	ρ , кг/м ³	A , г/моль; 10^{-3} , кг/моль	θ_D , К	θ_D , К [2, 4]
Ti(ВТ1-0)	6210	3201	4420	0,0479	407,2101	–
Д16	6290	3024	2700	0,02698154	396,8371	398
Al	6260	3080	2700	0,02698154	403,6777	398
Fe45	5899	3275	7800	0,055847	475,8289	400
Fe	6070	3230	7800	0,055847	470,7731	400
Cu	4730	2298	8930	0,063546	337,5145	310
Pb	2160	700	11400	0,2072	76,19375	88

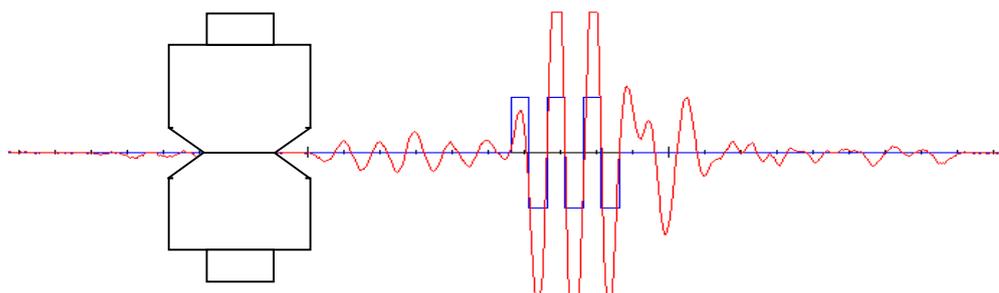


Рис. 5 – Джерело збурень та приймач – п'єзокварци (датчик УЗВШ), прозвучування звукопроводів: $\frac{U_c}{U_u} = 15:1$.

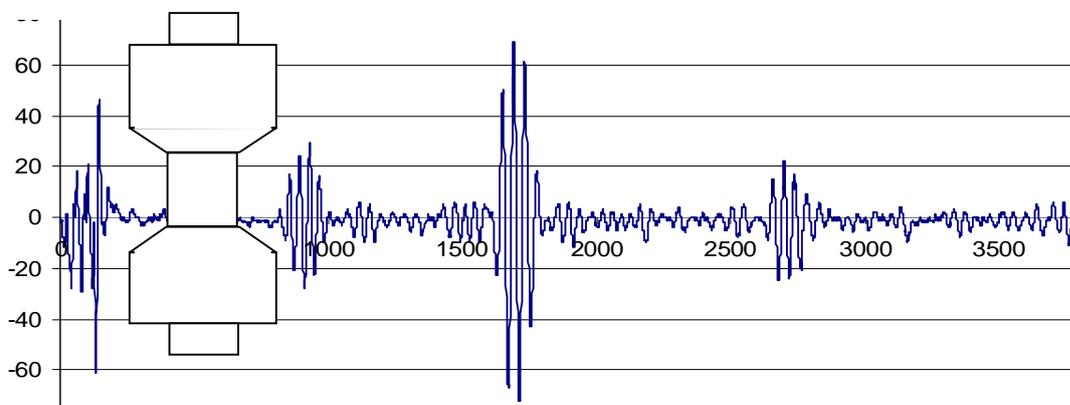


Рис. 6 – Джерело збурень та приймач – п'єзокварци (датчик УЗВШ), прозвучування

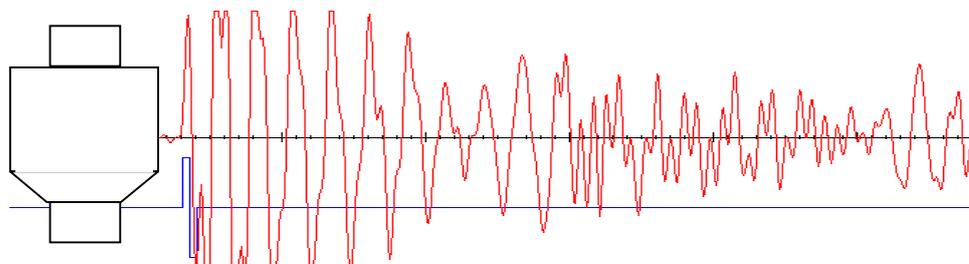


Рис. 7. Джерело збурень – п'єзокварц (датчик УЗВШ), приймач – п'єзокераміка:
 $\frac{U_c}{U_u} = 150:1$

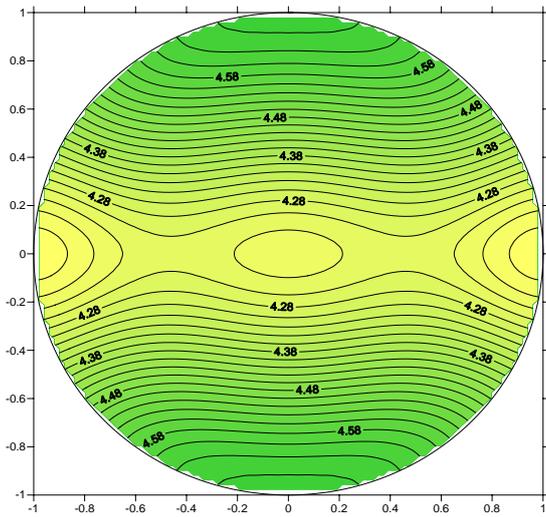


Рис. 8 – Стереопроєкція азимутальної залежності фазової швидкості V_{\parallel} SiO_2

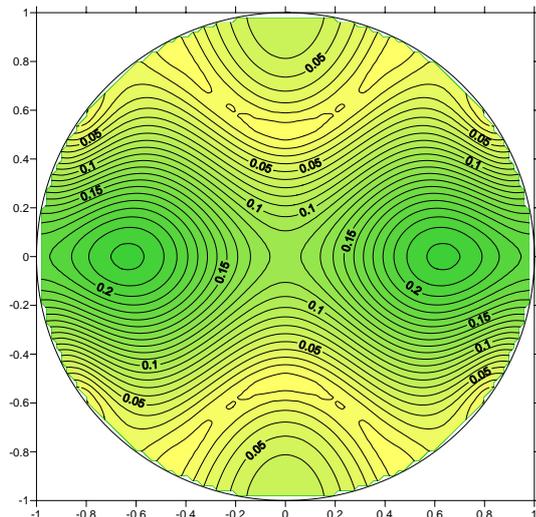


Рис. 9 – Стереопроєкція різниці квазі-поперечних швидкостей ΔV_{\perp} SiO_2

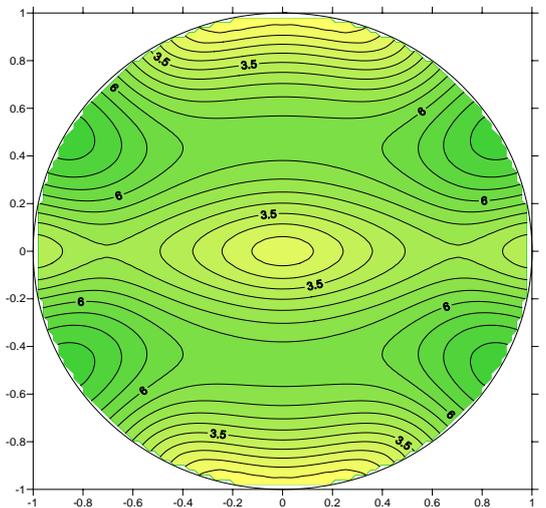


Рис. 10 – Стереопроєкція диференціального коефіцієнта пружної анізотропії A_d SiO_2

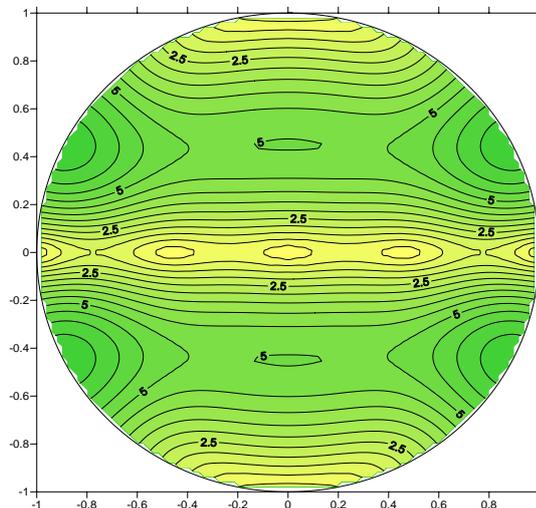


Рис. 11 – Стереопроєкція $\varphi_{\vec{P}} = (\vec{U}, \vec{n})$ – кута поляризації – відхилення векторів пружних зміщень \vec{U} від напрямку хвильової нормалі \vec{n} SiO_2

Висновки.

Таким чином, перший фактор анізотропії формується за рахунок речовинного складу, орієнтованого розташування зерен у ущільнених матеріалах, тріщин, текстурних особливостей.

Максимальні величини інтегрального коефіцієнта пружної анізотропії A_d мають зразки матеріалів з ромбічною симетрією акустичного тензора.

Причиною такої варіації ϵ , насамперед, структурно-текстурні особливості матеріалів (пружні константи, величина та орієнтація тріщинних систем, наявність чи відсутність заповнювача тріщин тощо).

Другий фактор анізотропії зв'язаний переважно з умовами ущільненого матеріалу.

Список літератури: 1. *Никаноров С.П.* Упругость и дислокационная неупругость кристаллов / *С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев.* – М.: Наука, 1985. – 253 с. 2. *Новик А.* Релаксационные явления в кристаллах / *А. Новик, Б. Берри.* – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с. 3. *Онанко А.П.* Вплив водню на вказівну поверхню непружно-пружного тіла стопу $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ / *А.П. Онанко* // *Металлофізика и новейшие технологии.* – 2011. – № 2. – С. 253 – 261. 4. *Шпак А.П.* Кластерные и наноструктурные материалы / *А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский.* – К.: Академперіодика, 2001. – 588 с. 5. *Молодкин В.Б.* Дифрактометрия наноразмерных дефектов и гетерослоев кристаллов / [*В.Б. Молодкин, А.И. Низкова, А.П. Шпак и др.*]. – К.: Академперіодика, 2005. – 364 с. 6. *Азаренков Н.А.* Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов / *Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк.* – Х.: ХНУ, 2007. – 560 с. 7. *Власкіна С.І.* Плівки карбїду кремнію / *С.І. Власкіна, Г.С. Свєчников, В.А. Сминтина.* – Одеса: Астропринт, 2007. – 104 с. 8. *Сминтина В.А.* Фізико-хімічні явища на поверхні твердих тіл / *В.А. Сминтина.* – Одеса: Астропринт, 2009. – 191 с.

Поступила в редколлегию 01.08.12

УДК 539.375; 548.0:539.3; 548.4; 534.222.2

Метод визначення механічних властивостей ущільнених матеріалів ультразвуковим вимірювачем / *А.П. ОНАНКО, Г.Т. ПРОДАЙВОДА, С.А. ВИЖВА, Ю.А. ОНАНКО* // *Вісник НТУ «ХП».* – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 64 – 73. – Бібліогр.: 8 назв.

Предлагается модифицированный импульсный метод измерения величин скоростей V распространения упругих волн в уплотненных материалах. Исследованы эффекты параметров анизотропии по результатам ультразвуковых измерений для сложных напряженно-деформационных условий. Определен ромбический тип акустической анизотропии, который обусловлен текстурными особенностями, вещественным составом и сложноупорядоченной микротрещиноватостью уплотненных материалов.

The modified pulse measuring method of elastic waves velocities V in compact materials is proposed. The effects of anisotropy parameters are explored from the results ultrasound measurements for the complicated tense-deformed conditions. For compact materials specimens is discovered orthorhombic type of acoustic anisotropy this is determined with texture, composition and compound-ordered microfracturing.

Н.Д. ОРЛОВА, канд. техн. наук, доц., ОНМА, Одесса

ВЛИЯНИЕ ИСТИРАЮЩЕГО И УДАРНОГО ДЕЙСТВИЯ МЕЛЮЩИХ ТЕЛ ПРИ ВИБРАЦИОННОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ

В статье представлены результаты теоретических и практических исследований проблем вибрационного измельчения материалов.

В вибрационных мельницах высокая степень измельчения материала достигается за счет ударного и истирающего воздействия мелющих тел. Вибрационные мельницы имеют конструктивные особенности, а именно вибрационные мельницы горизонтальным расположением помольных камер и вибрационные мельницы с вертикальным расположением помольных камер.

Среди зарубежных создателей вибрационных мельниц следует отметить немецкую форму “KHD Humboldt Wedag”, создавшую вибрационную многотрудную мельницу “Palla-U” с возможностью варьирования режимных и конструктивных параметров и американскую фирму “Micro Grinding Systems Inc”, сконструировавшую наиболее энергосберегающую вибрационную мельницу [1 – 3]. Отличительной особенностью перечисленных выше вибрационных машин является возможность варьирования режимных параметров. Для оценки соотношения между истирающим и ударным действием мелющих тел в вибрационных мельницах, сравним кинетическую энергию истирания и удара. Кинетическая энергия при ударном разрушении.

Ударное разрушение происходит за счет потерянной энергии при ударе, в простейшем случае потерянную при ударе кинетическую энергию можно рассчитать по формуле:

$$T_y = \frac{m_1 m_2 (\Delta)^2 (1 - k^2)}{2(m_1 + m_2)} \quad (1)$$

где m_1, m_2 – масса измельчаемой частицы и масса мелющего тела; v_1, v_2 – проекции скоростей центра масс измельчаемой частицы мелющего тела на прямую, соединяющую их центры до удара; $\Delta = v_1 - v_2$ относительная скорость соударяемых частиц; k – коэффициент восстановления.

Доказано [4], что при постоянных параметрах вибрации величина T_y , зависящая от упругих свойств измельчаемого материала, убывает. Следовательно, и доля энергии идущей на разрушение материала также убывает, отсюда следует, что при длительном вибрационном измельчении роль ударного разрушения уменьшается. Кроме того, как следует из (1), величина потерянной при ударе кинетической энергии зависит от массы измельчаемой частицы и массы мелющего тела. Допустим, что измельчаемые частицы защемляются между мелющими телами (массой m_{21}, m_{22}), количество частиц защемленных между мелющими телами определяется по формуле [1]:

$$N = 1,8 \sqrt{\frac{r_2}{r_1}}, \quad (2)$$

где r_1, r_2 – радиус измельчаемой частицы и мелющего тела. В процессе измельчения (без агрегации частиц) количество частиц приходящихся на контактную площадку мелющего тела возрастает ($r_2 = \text{const}$, r_1 – убывает). Если учесть, что после n – кратного разрушения радиус измельчаемой частицы уменьшается по закону $r_n = \frac{r_1}{2^n}$, то скорость роста количества частиц будет превосходить возможности их полного размещения в контакте между телами. Потерянная при ударе кинетическая энергия, приходящаяся на каждую частицу (количество частиц возрастает) так же будет убывать.

Экспериментальное подтверждение движения загрузки в барабане вибрационной мельницы приведено в [3]. Картина ударных импульсов, представлена на рисунке в виде зависимости амплитуд ударных импульсов от времени. Как следует из рисунка амплитуда и длительность ударного импульса с течением времени затухают. Следовательно, теоретически и экспериментально затухание ударного воздействия мелющих тел в барабане вибрационной мельницы. Кинетическая энергия при разрушении истиранием.

Для гипотетических вибрационных мельниц с одним мелющим телом кинетическая энергия истирания равна кинетической энергии мелющего тела в его безотрывном от корпуса движении [1]. В безотрывном движении мелющее тело либо находится в относительном покое, либо катится, либо скользит. При качении по корпусу кинетическая энергия истирания T_u рассчитывается по формуле:

$$T_u = \frac{J_1(\dot{\psi}_1)^2}{2} + \frac{J_3(\dot{\psi}_3)^2}{2}, \quad (3)$$

где J_1 – момент инерции мелющего тела относительно оси, проходящей через геометрический центр корпуса вибрационной мельницы O_1 ; J_3 – момент инерции мелющего тела относительно его оси вращения, проходящей через центр масс тела O_3 ; ψ_1, ψ_3 – углы поворота мелющего тела относительно осей, проходящих через точки O_1, O_3 .

При скольжении мелющего тела по корпусу кинетическая энергия истирания T_u^1 рассчитывается по формуле:

$$T_u^1 = \frac{m_2 v_2^2}{2}, \quad (4)$$

где m_2, v_2 – масса и относительная скорость центра масс мелющего тела по отношению к корпусу.

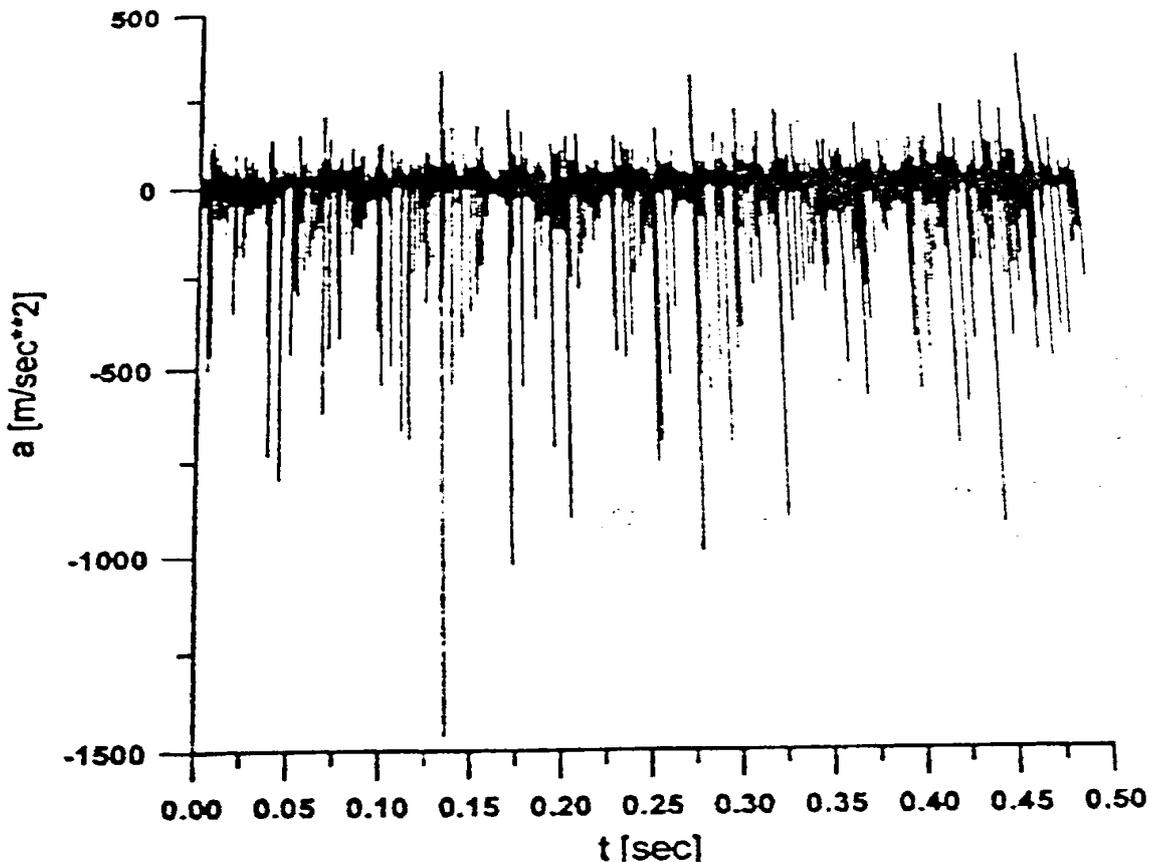


Рис. – Динамическая картина загрузки барабана вибрационной мельницы

При скольжении и одновременном вращении мелющего тела по корпусу кинетическая энергия истирания T_u^2 равна:

$$T_u^2 = \frac{m_2 v_2^2}{2} + \frac{J_3 (\dot{\psi}_3)^2}{2}, \quad (4)$$

В случае вибрационной мельницы с n – мелющими телами, имеющими форму либо шара радиуса R , либо цилиндра с радиусом и образующей равными R . Если все мелющие тела участвуют только в качении по корпусу или друг другу, то

$$T_u^k = \frac{J_4 (\dot{\psi}_2)^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n J_{3i} (\dot{\psi}_{3i})^2 \quad (5)$$

где J_4 – момент инерции мелющего тела относительно оси O_4 , проходящей через вихревой центр [6], массы мелющих тел, которые участвуют в безотрывном движении; $\dot{\psi}_2$ – скорость циркуляции мелющих тел.

Если допустить, что вся загрузка (совокупность мелющих тел и измельчаемого материала) участвует в безотрывном движении:

$$T_4^O = \frac{m}{2} \left(\rho_4^2 (\dot{\psi}_2)^2 + R^2 \omega_{3c}^2 \right) \quad (6)$$

где $J_4 = m \rho_4^2$; $\dot{\psi}_{3i} \approx \dot{\psi}_{3c} \approx \omega_{3c}$; m – масса всех мелющих тел и измельчаемого материала, участвующего в качении.

Для осуществления процесса истирания необходимо, чтобы в поверхностном слое измельчаемых частиц возникли касательные (τ) и нормальные (σ) напряжения большие предельных выносливых ($\tau > \tau_p$) или прочностных ($\sigma > \sigma_p$). При выполнении этих условий работа разрушения при истирании пропорциональна кинетической энергии истирания.

Исследуем возможность выполнения условия $\tau > \tau_p$. Максимальное воздействие на измельчаемые частицы со стороны мелющего тела [3, 5] равно:

$$F_{\tau} = k_c m_3 a \omega^2, \quad (7)$$

где k_c – коэффициент трения скольжения (качения) мелющего тела об измельчаемый материал; ω – частота колебания мелющего тела; a – амплитуда колебания барабана.

Предположим, что мелющее тело сплошь покрыто измельчаемыми частицами, тогда касательные напряжения, возникающие в зоне контакта равны:

$$\tau = \frac{k_c m_3 a \omega^2}{S_3} \text{ или } \tau = \frac{k_c \gamma V_3 a \omega^2}{S_3 g}, \quad (8)$$

где V_3, S_3, γ – объём, площадь поверхности и удельный вес мелющих тел.

Если мелющее тело шар радиуса R , то

$$\frac{V_3}{S_3} = \frac{1}{3}R \text{ и } \tau = \frac{k_c \gamma a \omega^2 R}{3g} \text{ или } \frac{k_c \gamma R}{3} \cdot \frac{a \omega^2}{g} > \tau_p. \quad (9)$$

Если мелющее тело цилиндр с образующей и радиусом R , то

$$\frac{V_3}{S_3} = R \text{ и } \tau = \frac{k_c \gamma a \omega^2 R}{g} \text{ или } k_c \gamma R \cdot \frac{a \omega^2}{g} > \tau_p. \quad (10)$$

Таким образом, возможность выполнения и сохранения условия $\tau > \tau_p$ в процессе измельчения можно достигнуть только при переменных параметрах вибрации (амплитуда, частота – a, ω).

Из соотношения $\tau \approx (0,2 - 0,4)\tau_p$ следует разрушение от истирания возможно лишь в очень узких пределах и не может быть осуществлено при постоянных параметрах вибрации.

В связи с выше изложенным, соотношение между истирающим и ударным воздействием мелющих тел в процессе измельчения в вибрационных мельницах, можно представить следующим образом: ударным воздействием создаются трещины и микротрещины, приводящие к разрушению частиц материала, под истирающим воздействием мелющих тел.

Экспериментальное подтверждение полученных результатов получено в работах [5, 6].

Список литературы: 1. *Овчинников П.Ф.* Виброреология / *П.Ф. Овчинников.* – К.: Наукова Думка, 1983. – 271 с. 2. *Анциферов В.Н.* Механическое легирование железа фосфором и углеродом / *В.Н. Анциферов, С.А. Оглезнева, С.Н. Терещенко* // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 85, Вып. 2. – С. 98 – 104. 3. *Дмитрак Ю.В.* Теория движения мелушей загрузки и повышение эффективности оборудования для тонкого измельчения горных пород: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. техн. наук: спец. 05.05.06 «Горные машины» / *Ю.В. Дмитрак.* – М., 2000. – 45 с. 4. *Овчинников П.Ф.* О характере ударного разрушения в вибромельницах / *П.Ф. Овчинников* // Прикладная механика. – 1968. – № 10, Т. 4. – С. 104. 5. *Орлова Н.Д.* Расчет зон изменения параметров вибрации для измельчения сплава кремний – алюминий – лантан в различных средах // Разработка технологии виброизмельчения металлических порошков для коррозионноустойчивых и антифрикционных покрытий: отчет о НИР / *Н.Д. Орлова.* – Одесса, 1988. – С. 18 – 20. 6. *Овчинников П.Ф.* Выбор размера мелуших тел при вибрационном измельчении различных материалов / *П.Ф. Овчинников, Н.Д. Орлова* // Применение аппаратов порошковой технологии и процессов термосинтеза в народном хозяйстве: Всесоюз. конф., 27-29 мая 1987 г.: тезисы докл. – Томск, 1987. – С. 55 – 56.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 621762.22+621.926.55

Влияние истирающего и ударного действия мелуших тел при вибрационном измельчении / *Н.Д. ОРЛОВА* // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 74 – 79. – Бібліогр.: 6 назв.

У статті викладені результати теоретичних і практичних досліджень з проблем вібраційного подрібнення матеріалів.

In article comparison of results of calculation of vibrating viscosity under various theoretical formulas is given. Comparison and with experimental data is spent.

І.О. ОСТАШКО, асистент,

Б.В. ВИНОГРАДОВ, д-р техн. наук, проф.,

В.В. КОЛЕДА, канд. техн. наук, пров. наук. співр.,

ДВНЗ «УДХТУ», Дніпропетровськ

ТВЕРДИЙ ЗАЛИШОК ПІРОЛІЗУ ЯК ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ДОБАВКА В ТЕХНОЛОГІЇ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

В статті розглянуто ефективність застосування подрібненого твердого залишку піролізу в якості вигоряючої добавки в керамічних виробках. Представлені результати досліджень впливу кількості добавки на міцність, водопоглинення та загальну усадку керамічних зразків. Зроблені висновки про раціональну кількість твердого залишку піролізу у керамічній масі.

Постановка задачі. Як відомо [1] твердий залишок піролізу зношених автомобільних шин на 80 – 87 % складається з вуглецю, тому є цінним високо-енергетичним компонентом, що може бути використано у ряді виробництв, зокрема при виробництві керамічних виробів [2].

Подрібнений твердий залишок піролізу введений у керамічну масу буде виконувати функції внутрішнього теплоносія та опіснювача. Отже використання твердого залишку піролізу в якості наповнювача керамічної маси вирішує задачу утилізації відходів виробництва та знижує енерговитрати на виготовлення керамічних виробів.

В рамках даної роботи поставлена мета визначення доцільності використання твердого залишку піролізу (ТЗП) та його раціональну кількість у керамічній суміші, а також дослідити його вплив на властивості отриманих керамічних виробів.

Попередньо твердий залишок був подрібнений на відцентровому млині, що наведений на рис. 1.

Вихідним матеріалом для подрібнення був твердий залишок піролізу зношених автомобільних шин попередньо відділений від металевого корду з розміром частин 25 – 40 мм. Гранулометричний склад подрібненого продукту піролізу зношених шин визначався лазерно-дифракційним методом та електронної мікроскопії. Гранулометричний склад подрібненого ТЗП у відцентровому млині представлений на рис. 2.

Результати електронної мікроскопії представлені на рис. 3.

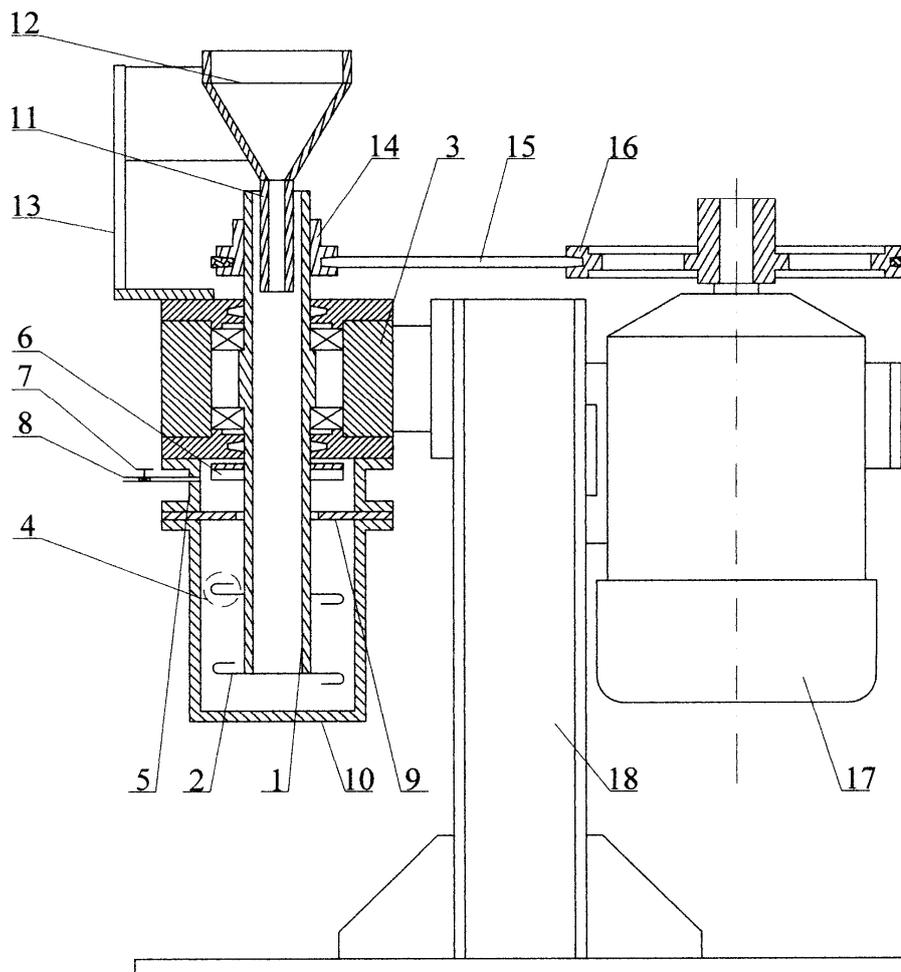


Рис. 1 – Схема лабораторного відцентрового млина: 1 – вал млина; 2 – робочий орган; 3 – корпус підшипникового вузла; 4 – корпус помольної камери; 5 – равликівий корпус; 6 – крильчатка; 7 – вентиль; 8 – вихідний патрубков; 9 – диск; 10 – корпус помольної камери; 11 – завантажувальна воронка; 12 – верхній рівень завантажувальної воронки; 13 – стойка для воронки; 14 – шків млина; 15 – ремінь; 16 – шків двигуна; 17 – двигун; 18 – опорна стойка.

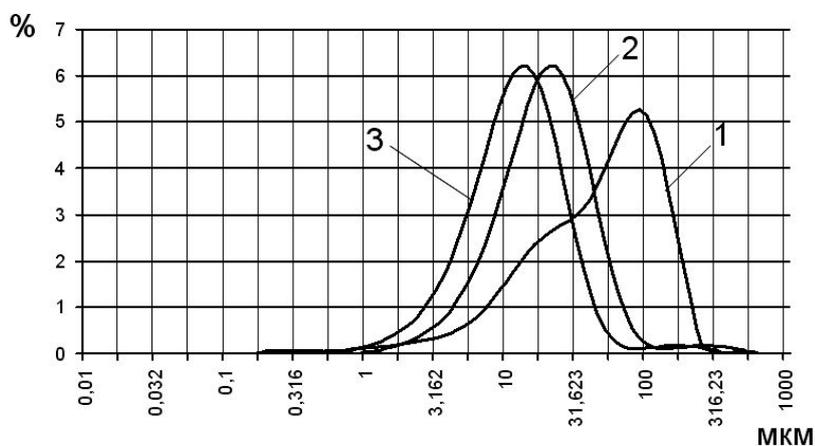


Рис. 2 – Зміна гранскладу ГЗП у відцентровому млині під час подрібнення: 1, 2, – дві, чотири хвилини подрібнення відповідно, 3 – у рукавному фільтрі.

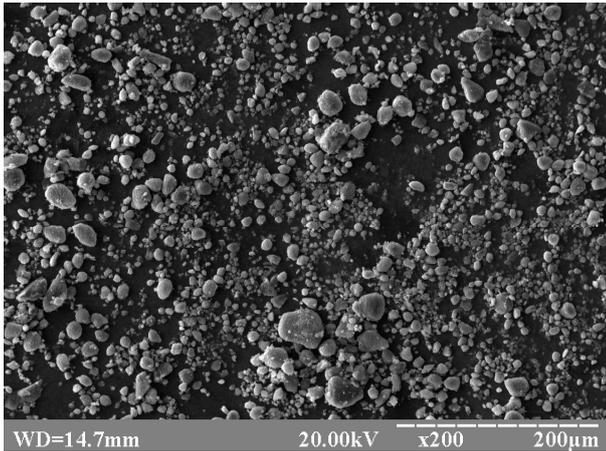


Рис. 3 – Фотографія з електронного мікроскопу подрібненого ТЗП, що використовувався як наповнювач керамічних виробів

Як видно з рис. 3 частки подрібненого ТЗП несиметричної форми і мають суттєвий розподіл за розміром.

Опис експерименту.

Для випробування був взятий зразок подрібненого ТЗП на виході відцентрового млина (ВМ) з рукавного фільтру (крива 3 рис. 2). Вказана добавка вводилася до складу керамічної маси в якості вигоряючої та енергозберігаючої домішки, в кількостях 2, 4, 6, 8, 10 мас. % відповідно.

Випробування проводилися відповідно до ГОСТ 7478-78, у наступній послідовності:

- з керамічної маси формувалися зразки кубічної форми, розмірами 28*28*28 мм, для кожної маси зі своєю концентрацією наповнювача по 30 зразків;

- зразки просушували, спочатку вони природно підсихали 2 доби, а потім були витримані у сушильній шафі на протязі 30 хв. при температурі 105 °С;

- далі по 6 зразків відповідного складу випалювалися у електричній печі при температурах від 900 °С до 1100 °С з кроком 50 °С;

- після випалення проводилися заміри розмірів кубічних зразків для визначення загальної усадки;

- визначення водопоглинення проводилися шляхом заміру зміни маси керамічних зразків після витримки їх у воді на протязі 2 діб;

- замір міцність на стискання проводили на гідравлічному пресі, попередньо на точильному камені було вирівняно дві паралельні поверхні, до яких прикладалося навантаження, та визначена їх площа.

Графіки результатів випробувань представлені на рис. 4, рис. 5, рис. 6.

Як видно з отриманого графіку керамічні зразки виготовлені без наповнювача мають пік міцності при 1050 °С, отже для даного складу маси, це є температура спікання.

У випадку коли до керамічної маси додається 2 % подрібненої вигоряючої домішки твердого залишку піролізу, міцність керамічного зразка суттєво підвищується, але не спостерігається явно вираженого піку.

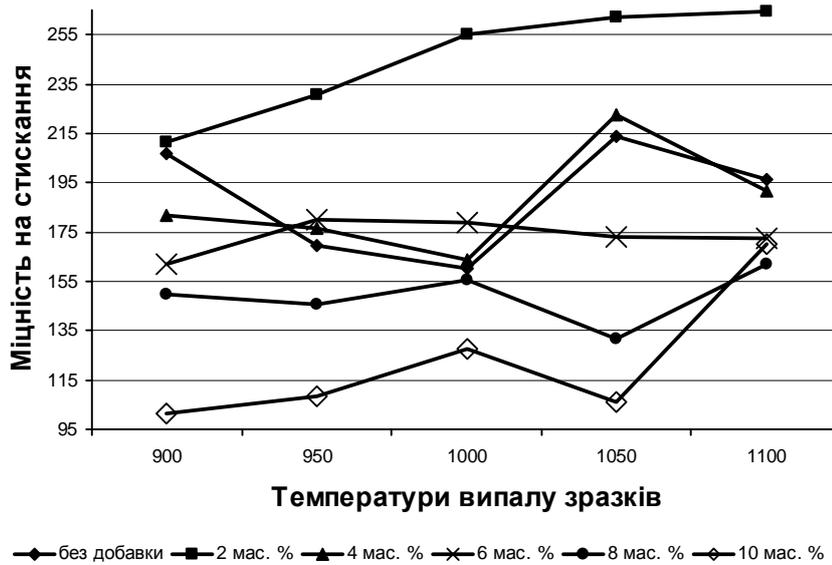


Рис. 4 – Залежність міцності керамічних зразків від кількості наповнювача ТЗП та температур випалу

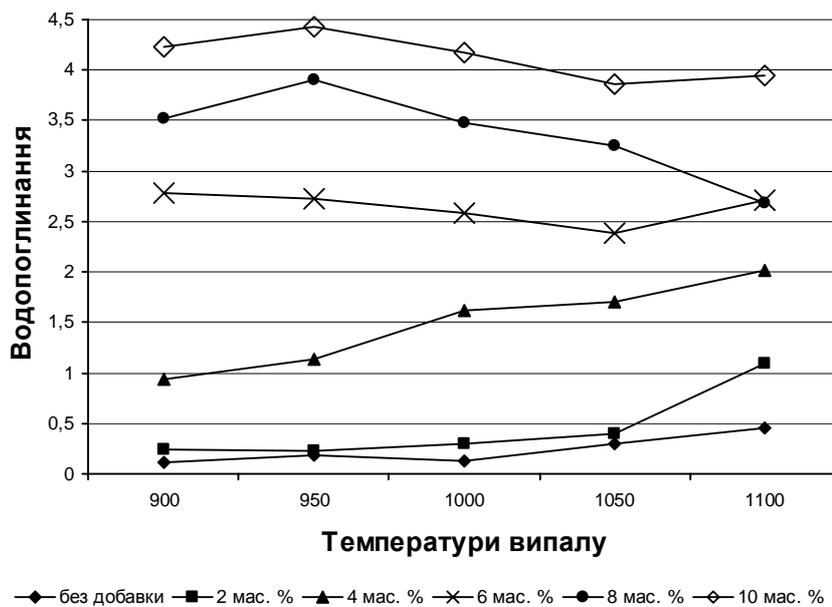


Рис. 5 – Залежність водопоглинення керамічних зразків від температури випалу та вмісту вигоряючої добавки

Досягнутий показник міцності при 1050 °C на 6 кг/см² нижче ніж при 1100 °C, це дає підстави припустити, що з подальшим підвищенням температури міцність керамічного зразка залишається незмінною. При введенні 4 мас. % домішки, характеристика зміни міцності керамічного зразку практично ідентичний показникам вихідного зразку. При подальшому збільшенні концентрації (6, 8, 10 мас. %) вигоряючої домішки спостерігається поступове зниження міцності, що пов'язано з розпушенням структури керамічної маси.

З графіку водопоглинання керамічних зразків видно, що при збільшенні концентрації твердого залишку піролізу зношених шин від 2 до 10 %, водопоглинання керамічної цегли збільшується від 0,25 % до 4,5 %. Як видно з наведеного вище графіку підвищення вмісту твердого залишку піролізу у керамічній масі веде до зниження усадки керамічного зразку.

Випробування показали, що при температурі випалу ТЗП вигорає повністю і не впливає на відтінок отриманого керамічного виробу рис. 7.

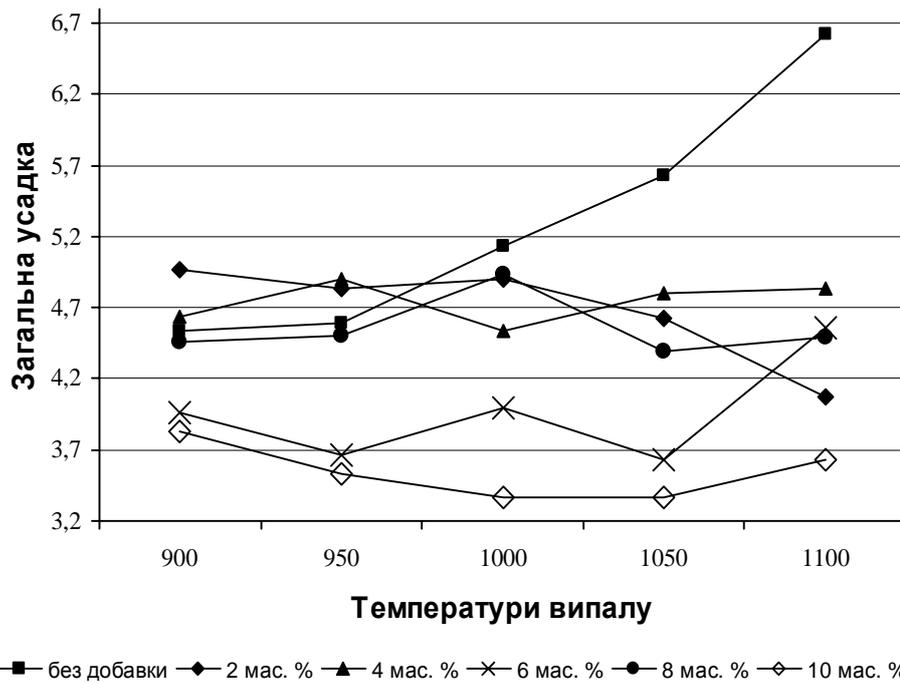


Рис. 6 – Зміна загальної усадки керамічних зразків при різних кількостях наповнювача ТЗП та температури випалу



Рис. 7 – Випробувані зразки до і після випалу

Висновки. Твердий залишок піролізу може бути використаний як опіснювач при виготовленні керамічних виробів, він дозволить знизити загальну усадку з 6,6 % при керамічній масі без домішки, до 3,6 % при 10 мас. % даного твердого залишку піролізу. Оптимальним є використання керамічної суміші з вмістом 2 мас.% подрібненого ТЗП, що дозволить при температурі випалу 1100 °С знизити усадку з 6,6 % до 4,2 % з одночасним підвищенням міцності на 67 кг/см², та водопоглинання з 0,5 % до 1,1 %. Оскільки твердий залишок піролізу при температурі вище 700 °С повністю згорає, випалені керамічні зразки зберігають свій природній колір і відтінок, що є важливою властивістю при виготовленні керамічної цегли. Подрібнений твердий залишок піролізу раціонально використовувати в кількості 2 – 4 мас. % при виробництві цегли, як вигоряючу домішку, для енергозбереження та підвищення міцності керамічних виробів.

Список літератури: 1. *Виноградов Б.В.* Об энергетических характеристиках центробежных мельниц с S-образным рабочим органом / *Б.В. Виноградов, И.А. Осташко* // Вісник НТУ «ХП». – 2009. – № 25. – С. 164 – 169. 2. *Виноградов Б.В.* Анализ влияния измельчения твердого остатка процесса пиролиза изношенных автомобильных шин в центробежных мельницах на структурность получаемого продукта / *Б.В. Виноградов, В.И. Емельяненко, И.А. Осташко* // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 2. – С. 159 – 162. 3. *Виноградов Б.В.* Об энергетических характеристиках центробежных мельниц с S-образным рабочим органом / *Б.В. Виноградов, И.О. Осташко* // Вісник НТУ «ХП». – 2009. – № 25. – С.164 – 169.

Надійшла до редколегії 20.08.12

УДК 669.187

Твердий залишок піролізу як енергозберігаюча добавка в технології будівельної кераміки / І.О. ОСТАШКО, Б.В. ВІНОГРАДОВ, В.В. КОЛЕДА // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 80 – 85. – Бібліогр.: 3 назв.

В статье рассмотрены эффективность применения измельченного твердого остатка пиролиза в качестве выгорающей добавки в керамических изделиях. Представлены результаты исследований влияния количества добавки на прочность, водопоглощение и общую усадку керамических образцов. Сделаны выводы о рациональном количестве твердого остатка пиролиза в керамической массе.

The paper considers the feasibility of crushed solid residue of pyrolysis as vyhoryayuchoyi additives in ceramic products. The results of investigations of the influence of additives on strength, water absorption and total shrinkage of ceramic samples. Conclusions about rational number of solid pyrolysis residue in ceramic mass.

И.В. РУССУ, д-р хаб. техн. наук, проф., *Е.Я. НИКА*, докторант,
Технический университет Молдовы, Кишинэу

СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ, АРМИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫМИ ФИБРАМИ

Приведены результаты исследований изгибаемых железобетонных конструкций, армированные полипропиленовыми короткими фибрами марки Multi 190 и длинными марки High Grade 380. Экспериментально доказано, что высокая прочность при изгибе железобетонных конструкций достигается при армировании растянутой части длинной фиброй марки High Grade 380, а сжатой части короткой фиброй марки Multi 190. В сочетании с акриловой добавкой дисперсное армирование позволяет повысить прочность бетона при сжатии более 1,35 раза.

Введение. Практически во всех железобетонных конструкциях, эксплуатируемых под воздействием различных динамических или ударных нагрузок, изгибающих и других сил, постепенно появляются трещины, ширина которых со временем увеличивается и может превышать допустимые значения. Через образовавшиеся трещины агрессивные среды контактируют непосредственно с металлической арматурой, вызывая ее коррозию [1].

Научно-технический прогресс способствовал существенному изменению состава техногенных сред, делая их более агрессивными по отношению к металлической арматуре и бетону. Бетон имеет пористую структуру и его взаимодействие с агрессивной средой и разрушение, происходит как на поверхности, так и на глубине проникания окружающей среды. Поэтому при эксплуатации железобетонных конструкций в таких условиях, вероятность их разрушения становится больше. В таких случаях конструкции теряют несущую способность и даже при нагрузках, не превышающих нормативные, могут разрушаться [2].

Исходя из изложенного, вопрос повышения прочностных свойств железобетонных конструкций, эксплуатируемых в таких условиях, становится очень актуальным. Повышение прочностных свойств железобетонных конструкций, возможно несколькими способами: повышением плотности, прочности и уменьшением ползучести бетона, увеличением процента армирования и др. [3, 4]. Эффективным способом увеличения прочностных свойств железобетонных конструкций является их дополнительное армирование различны-

ми фибрами, в т.ч. и синтетическими полимерными, а также повышением их плотности.

Экспериментальная часть. С целью повышения прочностных свойств железобетонных конструкций, эксплуатируемых под воздействием изгибающих сил, динамических или ударных нагрузок, различных агрессивных сред было изучено влияние дисперсно-армирующих бетон полипропиленовых коротких марки Multi 190 и длинных марки High Grade 380 фибр и полимерной акриловой добавки.

В первых сутках после формования железобетонных конструкций появляются усадочные трещины, которые нарушают целостность бетона и в дальнейшем приводят к снижению прочностных свойств конструкций. Причиной появления усадочных трещин являются внутренние напряжения, величина которых превышает механическую прочность бетона. Это явление (появление усадочных трещин) может быть исключено введением в бетонную смесь определенного (оптимального) количества дисперсной фибры, т.е. дополнительно армируя дисперсно бетон. Полипропиленовые фибры имеют развитую специфическую поверхность, что позволяет им ассимилировать часть растягивающих напряжений при усадке бетона. В этом смысле армирование бетона полипропиленовыми фибрами является более эффективным, чем обычное армирование металлической сеткой.

Полипропиленовые короткие фибры марки Multi 190 и длинные фибры марки High Grade 380 (рис. 1 а и б) имеют нитевидную плоскую закрученную форму, а края фибр имеют зазубренную форму.

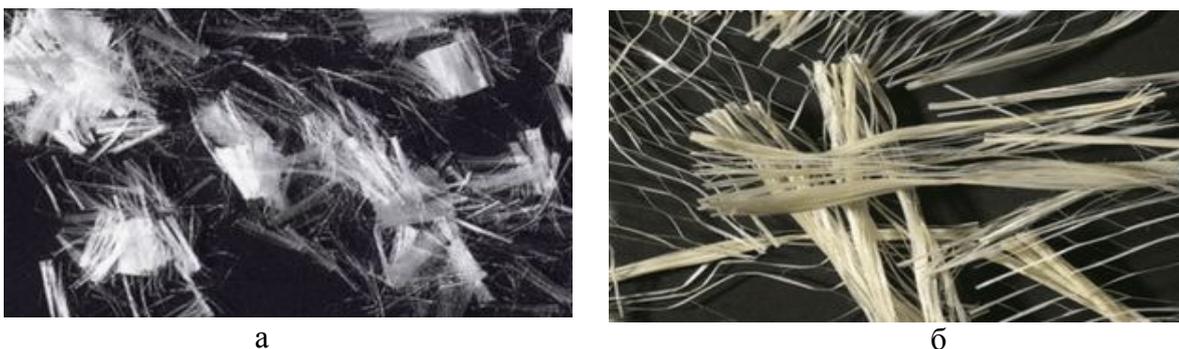


Рис. 1– Полипропиленовые фибры для дисперсного армирования бетонов и растворов: а – марки Multi 190 и б – марки High Grade 380.

Закрученная форма фибр и их высокая прочность при растяжении позволяет им не разрушаться при изгибе и растяжении железобетонных конструкций, а их зазубренные края обеспечивают прочное механическое сцепле-

ние с бетоном. Равномерное и не ориентированное расположение фибр обеспечивает микроармирование системы и придает бетону одинаковые свойства во всех направлениях. Основными требованиями к фибрам для армирования являются: химическая инертность, высокая прочность при растяжении, высокое сцепление с бетоном.

Для определения оптимальных составов бетонов, содержащих короткую марки Multi 190 и длинную марки High Grade 380 фибры, были подготовлены по 5 серий образцов. В бетонную смесь (состав бетонной смеси на 1 м³: портландцемент СЕМ I 32,5R – 380 кг, щебень гранитный фракции 5...10 мм – 1100 кг, песок кварцевый Мк = 2,0 – 595 кг, вода – 227 л) количество добавляемой фибры начиналось с 250 г/м³ и увеличивалось кратно 250 до 1250 г/м³. Подготовленные образцы (по 3 для каждой серии, рис. 2) хранились в естественных условиях и испытывались через 3, 7 и 28 суток. Результаты испытаний показали (табл. 1), что прочность бетона при сжатии практически не влияет от типа фибры, а влияет только от его содержания и составляет примерно 1 кг/ м³. Повышение содержания фибр в бетонную смесь более 1 кг/м³ не приводит к существенному увеличению прочности бетона при сжатии.

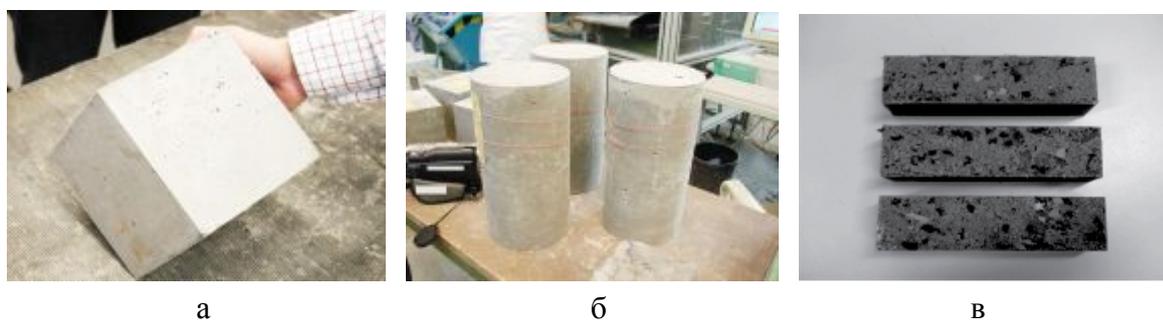


Рис. 2 – Образцы бетона дисперсно-армированные полипропиленовыми фибрами марки Multi 190 (короткие) и марки High Grade 380 (длинные): а – кубы 150×150×150 мм, б – цилиндры 150×300 мм, с – призмы 150×150×550 мм.

Таблица 1 – Прочность бетона при сжатии

№ состава	Прочность бетона при сжатии с фиброй марки Multi 190, МПа			№ состава	Прочность бетона при сжатии с фиброй марки High Grade 380, МПа		
	3 дня	7 дней	28 дней		3 дня	7 дней	28 дней
1	17,8	30,7	49,1	6	17,5	30,9	49,0
2	18,2	31,0	49,4	7	17,7	31,2	49,5
3	18,7	31,8	50,5	8	17,9	31,5	50,0
4	18,9	32,2	51,6	9	18,0	31,7	50,7
5	18,4	31,2	49,6	10	17,6	31,4	49,9

Для повышения прочностных свойств бетона, и в частности прочности при изгибе, было исследовано влияние полимерной акриловой добавки (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние полимерной акриловой добавки на прочность бетона при сжатии

Типы испытываемых образцов	Прочность бетона при сжатии, МПа			Сравнительное изменение прочности бетона, %
	3 дня	7 дней	28 дней	
Контрольные образцы (не армируемые фибрами и без акриловой добавки)	17,3	30,4	48,6	100 %
Образцы, армированные фиброй марки Multi 190 и с акриловой добавкой	30,43	46,68	69,98	144 %
Образцы, армированные фиброй марки High Grade 380 и с акриловой добавкой	29,25	45,78	65,61	135 %



Рис. 3 – Установка для испытания на изгиб железобетонных конструкций



Рис. 4 – Характер разрушения железобетонных конструкций при изгибе

Испытания этих же образцов ультразвуковым методом подтвердили те же результаты прочности бетона при сжатии.

Существенное значение для многих железобетонных конструкций имеет повышение их прочности при изгибе. Установка для испытания на изгиб железобетонных конструкций и характер их разрушения показаны на рис. 3 и 4.

Результаты испытаний (табл. 3) показывают существенное изменение прочности при изгибе железобетонных конструкций, армированных длинной фиброй марки High Grade 380 и содержащих акриловую добавку.

Большую прочность при изгибе

обладает бетон, армированный фиброй марки High Grade 380 (длинной фиброй).

Исходя из результатов испытаний, целесообразно формировать изгибаемые железобетонные конструкции в два этапа.

Растянутую часть железобетонных конструкций до нейтральной линии формировать из бетонной смеси с фиброй марки High Grade 380 (длинная фибра) и акриловой добавкой.

Сжатую часть изгибаемых железобетонных конструкций формировать из бетонной смеси с фиброй марки Multi 190 (короткая фибра) и акриловой добавкой.

Таблица 3 – Изменение прочности при изгибе железобетонных конструкций, армированных длинной фиброй марки High Grade 380 и содержащих акриловую добавку

Типы испытываемых образцов	Прочность бетона при изгибе, МПа			Сравнительное изменение прочности бетона, %
	3 дня	7 дней	28 дней	
Контрольные образцы (не армируемые фибрами и без акриловой добавки)	2,4	3,8	4,4	100 %
Образцы, армированные фиброй марки Multi 190 и с акриловой добавкой	4,1	4,5	5,28	120 %
Образцы, армированные фиброй марки High Grade 380 и с акриловой добавкой	4,5	5,2	6,16	140 %

Выводы.

Прочность при сжатии бетона существенно не влияет от длины полипропиленовой фибры, а зависит только от его количества в бетонной смеси.

Дисперсное армирование бетона полипропиленовыми фибрами в сочетании с акриловой добавкой позволяет повысить прочность бетона при сжатии более 1,35 раза.

Прочность при изгибе бетона зависит от длины дисперсной фибры, и наибольшее ее значение достигается при армировании растянутой части длинной фиброй марки High Grade 380, а сжатой части короткой фиброй марки Multi 190.

Список литературы: 1. Пирадов К.А. Ресурс прочности и долговечности эксплуатируемых зданий и сооружений / К.А. Пирадов, Е.А. Гузев, О.А. Пирадова // Бетон и железобетон. – 1998. – № 2. – С. 21 – 23. 2. Rusu I. Coroziunea si protectia constructiilor rutiere de beton armat / I. Rusu, I. Colesnic, I. Constantinescu // Al XIII-lea Congres National de Drumuri si Poduri din România, 15-17

sep. 2010. – Poiana Braşov, 2010. – Vol. II. – P. 232 – 237. **3.** Розенталь Н.К. Коррозионностойкие бетоны особо малой проницаемости / Н.К. Розенталь, Г.В. Чехний // Бетон и железобетон. – 1998. – № 1. – С. 27 – 29. **4.** Зайцев Ю.В. Особенности механики разрушения бетона и железобетона при длительном действии нагрузки и внешней среды / Ю.В. Зайцев, Н.К. Розенталь, Г.В. Чехний // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2001. – № 8. – С. 29 – 30.

Поступила в редколлегию 28.08.12

УДК 666.91

Свойства железобетонных конструкций, армированные полимерными фибрами / И.В. РУССУ, Е.Я. НИКА // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 86 – 91. – Бібліогр.: 4 назв.

Наведено результати досліджень згинаючих залізобетонних конструкцій, що армовані поліпропіленовими короткими фібрами марки Multi 190 і довгими марки High Grade 380. Експериментально доведено, що висока міцність при вигині залізобетонних конструкцій досягається при армуванні розтягнутій частині довгою фіброю марки High Grade 380, а стислій частині короткою фіброю марки Multi 190. У поєднанні з акриловою добавкою дисперсне армування дозволяє підвищити міцність бетону при стиску більше 1,35 рази.

The results of studies of flexible reinforced concrete, reinforced with polypropylene fibers shorter brand Multi 190 and long-brand High Grade 380. Experimentally proved that the highest bending strength concrete structures have reinforced in the tension zone with long fibers brand High Grade 380, and short fibers in a concise brand Multi 190. In combination with an acrylic additive dispersed reinforcement increases the compressive strength of concrete more than 1,35 times.

УДК 666.3

Е.Ю. СВЕТКИНА, канд. хим. наук, доц., ГВУЗ «НГУ», Днепропетровск
О.Г. БЕЗРУКАВА, мл. науч. сотруд., ДНУ, Днепропетровск
Ю.Б. ВИНОГРАДОВ, ученик, ДОЛІМФП при ДНУ, Днепропетровск

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МИНЕРАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Рассмотрены процессы виброударной активации минералов с применением решетчатой модели на ЭВМ. С помощью сделанной программы можно будет прогнозировать механические свойства, теплоемкость, твердость и электропроводимость квазикристаллических систем. Возможно также прогнозирование некоторых физических свойств квазикристаллов.

© Е.Ю. Светкина, О.Г. Безрукава, Ю.Б. Виноградов, 2012

Виброударный способ измельчения, реализуемый в вертикальной вибрационной мельнице приводит, к повышению реакционной способности и более глубоким изменениям в структуре. Например, для карбида титана [1] это может привести к интенсификации процесса спекания и улучшению механических свойств готовых деталей. Процесс механохимической активации минерала посредством измельчения приводит к изменению межатомных связей в кристаллах, в результате чего образуются новые соединения, изменяющие физико-химические свойства веществ. Активация карбида титана при виброударном измельчении доказана увеличением сорбционных характеристик порошков за счет свободных ионов, образующихся на поверхности частиц, а также изменением его электрических свойств. Мелкодисперсные порошки карбидосталей позволят достичь более высокий уровень физико-механических свойств материалов, причем потребуется значительно меньше железосодержащей подложки, т.к. их удельная поверхность в несколько раз выше удельной поверхности эквивалентных частиц железа.

Рассматривая квазихимическое равновесие образования адсорбированных на поверхности кластеров $[Me] \text{ (крист.)} \leftrightarrow [Me] \text{ (крист.)} \times Me_g \text{ (адс.)}$, нетрудно убедиться, что на границе металла с собственным паром конденсация поверхностных кластеров ничтожно мала вплоть до точки плавления (иначе говоря, поверхность остается атомно гладкой). Однако в присутствии активной среды, которая адсорбируется на поверхности со значительным тепловым эффектом, доля поверхностных кластеров резко возрастает.

Некоторое «дробление», или «диспергирование», или «кластеризация» поверхности оказывается энергетически выгодным вследствие стабилизации возникающих кластеров средой. Расчет равновесия между решеткой и поверхностными кластерами типа « i » дает для гранцентрированных металлов простое соотношение:

$$\frac{N_i}{1 - \sum N_i} \approx Be^{-\frac{L}{RT}[g_i - g_i \varepsilon_i - 0,2m_i]} \cdot e^{\frac{-\sigma_0(n_i - m_i)}{RT}}, \quad (1)$$

где левая часть представляет собой отношение числа мест поверхности, занятых кластерами, к числу свободных мест; L – теплота возгонки металла; g_i – число атомов в кластере; m_i – число мест, занимаемых кластером на атомно гладкой поверхности решетки; n_i – число поверхностных атомов кластера, доступных для адсорбции; σ_0 – работа адсорбции среды на одно место;

ε_i – безразмерная избыточная энергия свободных кластеров по сравнению с бесконечным кристаллом; B – множитель, определяемый изменением энтропии системы при образовании поверхностных кластеров, согласно приближенным оценкам $B \cong 0$.

Формула (1) показывает, что концентрация поверхностных кластеров при каждой данной температуре определяется главным образом соотношением между энергией решетки металла и энергией взаимодействия поверхности со средой: чем прочнее решетка и чем слабее адсорбция, тем меньше «кластеризация» поверхности. Нами были получены хорошие результаты [2] по однородности измельченного материала, однако, требовалось зафиксировать кинетику адсорбции кислорода. Поэтому были проведены опыты по адсорбции кислорода, который необходимо было в последствии удалять.

Изменение размера частиц при различных видах измельчения – это не единственный результат механического воздействия на твердые тела. Наиболее важным является то, что при этом происходят всевозможные изменения: фазовые переходы, энергетическая активация частиц на поверхности и в объеме, деформация, возникновение точечных и протяженных эффектов. Эти изменения в конечном итоге повышают активность порошков твердых материалов в процессах последующего их использования, поэтому актуальным является прогнозирование свойств после механохимической активации.

Целью настоящей работы является прогнозирование свойств минералов, подвергшихся механохимической активации, что связано с подготовкой минералов к процессу сепарации.

Один из методов исследования состояния твердого тела – расчетно-теоретический. В работе [2] методом Монте-Карло рассчитана толщина активированного поверхностного слоя, а также изменение энергетических параметров процесса и ожидаемые фазовые переходы.

Рассмотрим теперь обычную структуру, которая образована, за счет типичных связей. Обычную силу межатомного взаимодействия можно оценить из таких простых соображений. Типичная потенциальная энергия межатомного взаимодействия – порядка 1 эВ, т.е. около 10^{-19} Дж. Конечно, точное значение меняется от одного вещества к другому, но для всех нормальных веществ эта энергия – порядка электрон-вольта. Для разрыва межатомной связи надо разнести атомы на расстояние порядка их собственного размера, т.е. порядка 1 ангстрема или 10^{-10} м. Этим мы увеличиваем энергию системы

на один электрон-вольт, а необходимая для этого сила приблизительно равна 10^{-19} Дж / 10^{-10} м = 10^{-9} Н. Именно такая сила и разорвет типичную межатомную связь [3, 4]. Отсюда можно получить ограничение на такую важную характеристику материала как модуль Юнга. Запишем закон Гука:

$$F = ES\Delta x/x. \quad (2)$$

Размерность модуля Юнга: $\text{Н/м}^2 = \text{Па}$. Подставим в формулы числа. Поскольку сила в 10^{-9} Н, как мы знаем, разорвет одну атомную цепочку, а поперечную площадь в 1 м^2 пересекает $(1 \text{ м} / 10^{-10} \text{ м})^2 = 10^{20}$ атомных цепочек, то наша оценка модуля Юнга даст $E = 10^{11} \text{ Н/м}^2 = 0,1 \text{ ТПа}$.

Исходя из этой оценки модуля Юнга, получим максимальное напряжение, которое может выдержать кристалл. Механическое напряжение – это сила, приложенная к единичной поперечной площади:

$$\sigma = F/S = E\Delta x/x. \quad (3)$$

Из опыта тела рвутся, когда их относительное удлинение $\Delta x/x$ достигает величин порядка 10 % (эластичные материалы типа резин мы не рассматриваем: они кристаллами заведомо не являются). Значит, предельное значение напряжения или прочность кристалла на разрыв $\sigma_B = 10 \text{ ГПа}$.

Теперь попытаемся получить значение предела прочности кристалла на сдвиг. Для этого надо оценить, какую скользящую силу необходимо приложить к двум атомным плоскостям, чтобы они начали скользить друг относительно друга (рис. 1). В связи с этим нами было предложено графически строить узловые ряды, а затем по искажению петли рассчитывать сдвиговые деформации.

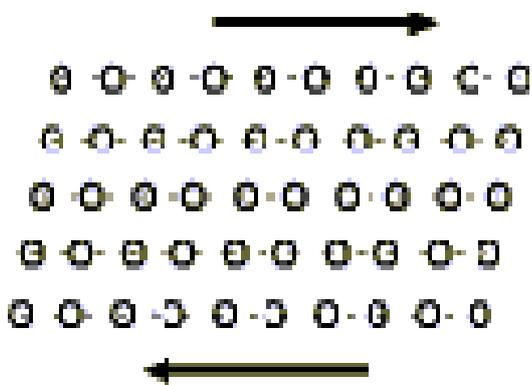


Рис. 1 – Сдвиг атомных плоскостей под действием внешних сил

Очевидно, что поскольку атомные плоскости удерживаются от скольжения благодаря тем же межатомным силам, ответ получится по порядку величины тот же самый: сила в 10^{10} Н, приложенная к площади 1 м^2 , сможет вызвать необратимую сдвиговую деформацию кристалла (заставит кристалл течь). Более аккуратный расчет даст в несколько раз меньшую

оценку, что и понятно: ведь сдвигать атомные плоскости легче, чем отрывать их одну от другой. Тем не менее, порядок величины будет тот же.

Структура, образующихся кластеров, может быть тройкого рода: цепочечная или линейная, или точнее одномерная; цепочка частиц может быть изогнутой, зигзагообразной и т.д.; сетчатая или двумерная; трехмерная, образующаяся при сферическом расположении отдельных частиц, а также при образовании частицами многогранника.

Программа можем рассчитывать либо концентрацию дефектов, либо концентрацию (плотность) электронов на уровнях. Это приводит к приближенному расчету уровней Ферми, показывающих наличие различных валентных электронов, т.е. прогнозирование электронного строения и магнитных свойств как металлических сплавов так и в кластерных соединениях.

Модель разработана с помощью визуального программирования C++ Builder. Такая модель дает возможность построения двухмерной модели квазикристалла с заданными свойствами.

Для построения двухмерной модели была использованы формулы [4]:

$$x_1 = 300 * (a + \cos 1 * (e + b) - \cos 2 * (d + c)); \quad (4)$$

$$y_1 = 300 * (\sin 2 * (c - d) + \sin 1 * (b - e)); \quad (5)$$

где x_1 – координата абсциссы, y_1 – координата ординаты, $\cos 1$ – $\cos(2 * \pi / 5)$, $\cos 2$ – $\cos(4 * \pi / 5)$, $\sin 1$ – $\sin(2 * \pi / 5)$, $\sin 2$ – $\sin(4 * \pi / 5)$, a, b, c, d, e – параметры соответствующих координат.

В результате применения данной программы была определена наибольшая плотность содержания полезных компонентов. Данные по плотности занесены в гистограмму, представленную на рис. 2.

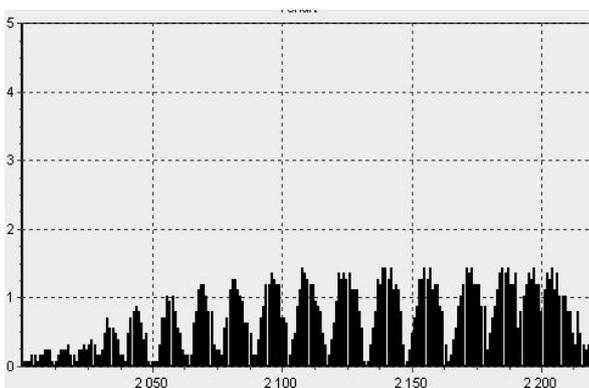


Рис. 2 – Гистограмма плотности

Таким образом, видно, что плотность минералов, являющихся кристаллами колеблется. Области, в которых наблюдается наибольшая плотность соответствует максимальному содержанию полезного компонента, а минимальная плотность соответствует областям с меньшим содержанием полезных компонентов, а также с ми-

нимальным значением механического напряжения и максимальной вероятностью разрыва связей.

Выводы.

На основании теоретических предположений определена плотность полезных компонентов графическим методом.

Построена двухмерная модель с помощью визуального программирования с заданными параметрами.

Показана возможность оценки механических и физических макропоказателей в минерале.

Список литературы: 1. Светкина Е.Ю. Особенности измельчения титана в вертикальной вибрационной мельнице / Е.Ю. Светкина // Вибрация в технике и технологиях. – 2002. – № 5 (26). – С. 5 – 11. 2. Светкина Е.Ю. Фазовые переходы при виброударной активации минералов / Е.Ю. Светкина, Л.А. Якубович // Науковий вісник НГУ. – 2003. – № 10. – С. 67 – 72. 3. Иванов И.П. Современная физика в задачах [Электронный ресурс] / И.П. Иванов. – Режим доступа: <http://www.nsu.ru/materials/ssl/text/metodics/ivanov.html>. 4. Marder M. How to make a quasicrystal [Электронный ресурс] / Marder M. – Режим доступа: <http://www.physics.emory.edu/~weeks/software/exquasi.html>

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 666.3

Прогнозирование механохимической активации минералов в процессе обогащения полезных ископаемых / Е.Ю. СВЕТКИНА, О.Г. БЕЗРУКАВА, Ю.Б. ВИНОГРАДОВ // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 91 – 96. – Бібліогр.: 4 назв.

Розглянуто процеси віброударної активації мінералів із застосуванням ґраткової моделі на ЕОМ. за допомогою зробленої програми можливий розрахунок механічних властивостей, теплоємності, твердості і електропровідності квазікристалічних систем. Можна також прогнозувати деякі фізичні властивості квазікристалів.

The processes of the vibroshock activating of minerals are considered with the use of the latticed model on computer. By the done program it is possible it will be to forecast mechanical properties, heat capacity, hardness and conductivity of the quasicrystalline systems. Possibly also prognostication of some physical properties of quasicrystals .

Д.Ю. ОЛЕЙНИК, асп., УИПА, Харьков

А.Ю. ЛОЗОВСКОЙ, асп., УИПА, Харьков

Д.И. ШИЛО, асп., УИПА, Харьков

О.Б. СКОРОДУМОВА, д-р тех. наук, проф., УИПА, Харьков

Я.Н. ГОНЧАРЕНКО, канд. тех. наук, ассистент, УИПА, Харьков

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЯ ЭТИЛСИЛИКАТА НА ЕГО ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ПОРОШКОВ

Исследовано влияние технологических параметров проведения гидролиза на продолжительность периода созревания золя и морфологические характеристики полученных волокон. Установлена роль растворителя в процессе гидролитической поликонденсации этилсиликата. Определены оптимальные параметры проведения гидролиза и поликонденсации этилсиликата для получения эластичных тонких волокон кремнезема.

На сегодняшний день в связи с активным развитием рынка стоматологических услуг особо актуальным является изготовление качественных пломбировочных материалов, способных составить конкуренцию заграничным аналогам.

Украинский рынок представлен небольшим количеством композиционных материалов для стоматологии, которые к тому же не всегда обладают высоким качеством и приемлемой ценой [1, 3].

Новейшие разработки стоматологических композитов заключаются в получении материалов, обладающих высокими прочностными, механическими и оптическими характеристиками [3].

Как известно [1, 2] наполнители в значительной степени определяют физико-механические и оптические свойства композиционных пломбировочных материалов. Использование волокнистых кремнеземистых наполнителей придает пломбе необходимую прочность, твердость, малую усадку.

Для придания пломбе необходимой естественной прозрачности показатель преломления матрицы должен совпадать с показателем преломления наполнителя. Частицы менее 2 мкм за счет многократного преломления света по границам зерен, становятся оптически прозрачными в полимерной матри-

це, вследствие чего отпадет необходимость достижения полного совпадения показателя преломления матрицы и наполнителя.

Наиболее эффективно использовать для получения волокнистых кремнеземистых наполнителей золь-гель технологию [4].

Основной проблемой при получении волокон является необходимость корректировки нескольких технологических параметров проведения гидролиза, от которых зависит степень однородности геля, длительность формирования волокнообразующих свойств, морфологические характеристики и дисперсность волокон [5, 6].

Поэтому особо актуальным является изучение влияния условий проведения гидролиза этилсиликата на процесс созревания золя, формирования волокнообразующих свойств и старения геля.

Цель работы – исследование влияния технологических параметров проведения гидролиза на продолжительность периода созревания золя и морфологические характеристики полученных волокон.

Исследования проводили с помощью ИК-спектроскопии (инфракрасный Фурье спектрометр Tensor 27), а также микроскопического метода анализа (оптический микроскоп МИН-8).

Гидролиз проводили в кислой водной среде с использованием технического этилсиликата – 40. В целях улучшения смешивания воды и этилсиликата использовали органический растворитель – этилацетат [6].

Приготовление золя с нагревом проводилось по нескольким технологиям:

- горячий гидролиз в закрытом объеме;
- горячий гидролиз в закрытом объеме с последующей выпаркой;
- горячий гидролиз в открытом объеме.

Из золя, набравшего необходимую вязкость, вытягивали волокна вручную или центробежным способом. Нетермообработанные волокна исследовали с помощью ИК-спектроскопии.

Известно [3], что интенсивность полосы колебаний Si-O при 1080 см^{-1} характеризует количество образующихся связей Si-O, а уширение полосы сопровождается процессом удлинения силоксановой цепи. По отношению интенсивности полосы к ее ширине (I/d) определяли, по какому пути идет поликонденсация: с образованием сетчатого полимера или силоксановой цепи.

Как видно из рис. 1, наименьшее значение I/d имеет образец, полученный при гидролизе в открытом объеме. Это объясняется тем, что при гидролизе с нагревом в закрытом объеме не испаряется растворитель, увеличи-

вающий поверхность реакции гидролиза этилсиликата, а значит, и ее скорость. Наличие кислотного катализатора и нагрева активизирует процесс поликонденсации, способствуя образованию силоксановых сеток и замедляя при этом рост силоксановой цепи.

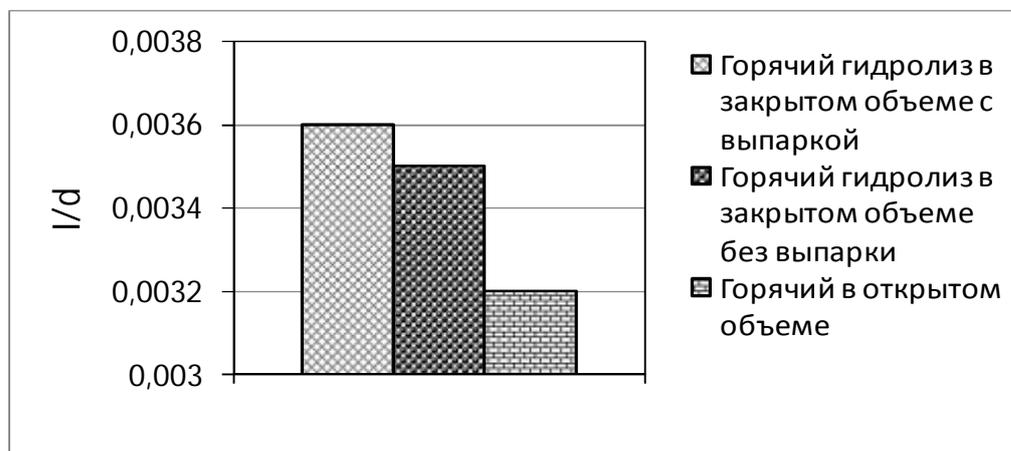


Рис. 1 – Влияние условий проведения горячего гидролиза на изменение I/d полосы поглощения при 1080 см⁻¹

Холодный гидролиз проводили без нагрева с последующим выпариванием при разных условиях:

1. в открытом объеме 8 часов;
2. в закрытом объеме 8 часов;
3. в закрытом 5 ч 30 мин.

Анализируя полученные данные (рис. 2) можно предположить, что на образование линейных силоксановых цепей в золях этилсиликата в равной степени влияют условия проведения (в закрытом и открытом объеме) и продолжительность гидролиза.

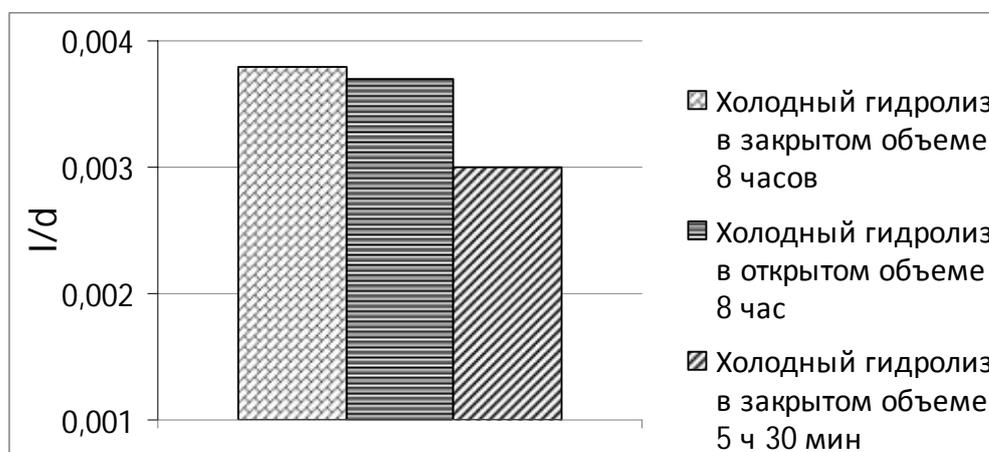


Рис. 2 – Зависимость I/d полосы поглощения при 1080 см⁻¹ от условий проведения холодного гидролиза

Наименьшее значение I/d получено при гидролизе, проведенном в закрытом объеме. Это объясняется тем, что без нагрева реакция гидролиза идет медленно, и для ее ускорения необходим растворитель, увеличивающий площадь поверхности взаимодействия фаз и тем самым ускоряющий процесс гидролиза. Наличие крышки препятствует быстрому удалению растворителя из гидролизата, тем самым ускоряя процесс гидролиза и обеспечивая его протекание в полной мере.

На инициацию процесса поликонденсации влияет кислотный катализатор (HCl) [3, 5].

При перемешивании кислота равномерно распределяется по всему объему гидролизата, поступает ко всем образующимся коллоидным частицам ортокремниевой кислоты и инициирует процесс поликонденсации.

Если продолжительность перемешивания раствора будет превышать время прохождения гидролиза, то поликонденсация будет преобладать в параллельно-последовательном цикле «гидролиз-поликонденсация», что приведёт к прошивке силоксановых цепей мостиковыми связями Si-O-Si [6].

Если прекратить перемешивание гидролизата после завершения реакции гидролиза, коллоидные частицы поликремниевой кислоты начинают расти, и тем быстрее, чем больше вблизи них находится кислотного катализатора.

При этом создается неоднородность коллоидного раствора, в котором присутствуют ассоциированные коллоидные частицы различного размера, различающиеся степенью поликонденсации: сетчатые полимеры (избыток кислоты) и линейные полимеры (недостаток кислоты) [7].

Сделанные предположения подтверждаются микроскопическим методом анализа (рис. 3): тонкие и эластичные волокна (рис. 3а) были получены при проведении холодного гидролиза, а использование горячего гидролиза привело к увеличению диаметра волокон и снижению их эластичности.

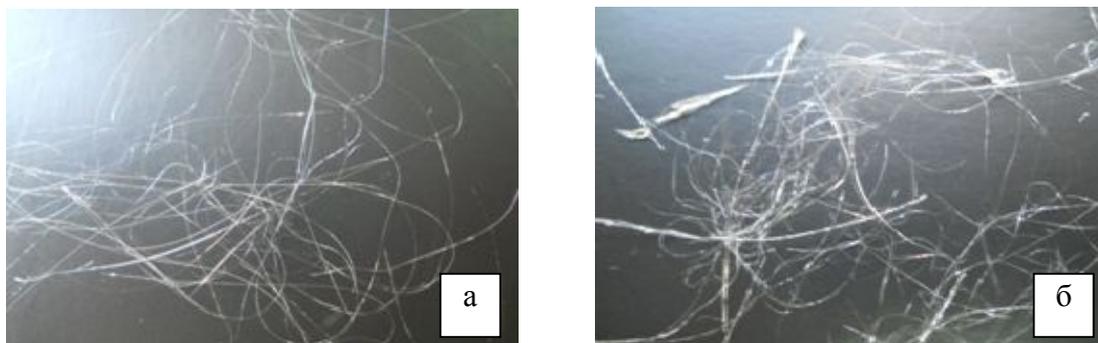


Рис. 3. Волокнистые наполнители, полученные при: а – холодном гидролизе; б – горячем гидролизе.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что технологические параметры приготовления золей в значительной степени влияют на процессы поликонденсации гидролизата этилсиликата. Для получения тонких эластичных волокон необходимо использовать холодный гидролиз в закрытом объеме при продолжительности перемешивания, обеспечивающей завершение реакции гидролиза.

Список литературы: 1. Борисенко А.В., Композиционные пломбировочные и облицовочные материалы / А.В. Борисенко, В.П. Неспрядько. – М.: Книга плюс. – 2002. – 224 с. 2. Седунов А.А. Исследование структуры силикатных стоматологических материалов / А.А. Седунов, Г.В. Коган // Стоматология. – 1990. – № 4, Т. 69. – С. 61 – 65. 3. Скородумова О.Б. Морфологические особенности волокнистых кремнеземистых наполнителей композиционных материалов, полученных по золь-гель технологии / О.Б. Скородумова, Я.Н. Гончаренко, И.В. Шуба // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетрив» ім. А.С. Бережного. – 2009. – № 109. – С.160 – 164. 4. Zelinski B.J.J. Gel technology in ceramics / B.J.J. Zelinski, D.R. Uhlmann // J. Phys. and Chem. Solids. – 1984. – № 10, Vol. 45. – P. 1069 – 1090. 5. Скородумова О.Б. Исследование процессов термодеструкции волокнообразующих золей этилсиликата методом ДТА / О.Б. Скородумова, И.Е. Шуба, И.Е. Кухарева // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 6. – С. 148 – 150. 6. Скородумова О.Б. Исследование гибридных органо-неорганических золей SiO₂ – прекурсоров композиционных биокерамических материалов / [О.Б. Скородумова, Я.Н. Гончаренко, Т.Б. Гонтар и др.] // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетрив» ім. А.С. Бережного. – 2010. – № 110. – С. 307 – 312. 7. Шабанова Н.А. Кинетика поликонденсации и коагуляции в гидролизе кремнезема / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, Ю.Г. Фролов // Коллоидный журнал. – 1984. – № 5. – С. 986 – 992.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК. 666.762

Влияние технологических параметров получения золя этилсиликата на его волокнообразующие свойства и морфологию частиц кремнеземистых порошков / Д.Ю. ОЛЕЙНИК, А.Ю. ЛОЗОВСКОЙ, Д.И. ШИЛО, О.Б. СКОРОДУМОВА, Я.Н. ГОНЧАРЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 97 – 101. – Бібліогр.: 7 назв.

Досліджено вплив технологічних параметрів проведення гідролізу на термін періоду дозрівання золю та морфологічні характеристики одержаних волокон. Встановлено вплив розчинника в процесі гідролітичної поліконденсації етилсиликату. Визначено оптимальні параметри проведення гідролізу та поліконденсації етилсиликату для одержання еластичних тонких волокон кремнезему.

The influence of technological parameters of hydrolysis reaction on the durability of sol ripening and morphological characteristics of produced fibers has been studied. It is established that the solvent operates on the process of ethyl silicate hydrolytical polycondensation. The optimal parameters of ethyl silicate hydrolysis and polycondensation reactions are desired for production of thin and flexible silica fibers.

О.Н. БОРИСЕНКО, канд. техн. наук, ст. препод., ХНЕУ, Харьков,
Г.Д. СЕМЧЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
В.В. ПОВШУК, асп., НТУ «ХПИ»

ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТИ НА НАНОУПРОЧНЕННОЙ СВЯЗКЕ

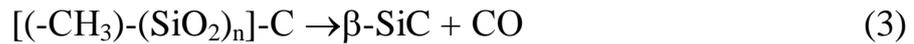
В работе показано, что при модифицировании фенолформальдегидной смолы кремнийорганическим соединением повышаются эксплуатационные характеристики и стойкость периклазоуглеродистых материалов за счет образования нанопропрочненной связки.

В последние годы интерес к MgO-C огнеупорам возрастает, благодаря их высокой термостойкости и устойчивости к шлаковой коррозии для различных областей применения [1 – 4]. Основным направлением дальнейшего развития огнеупорных технологий является переход к управлению свойствами материалов на все более и более тонком размерном уровне [5].

Все чаще для синтеза наночастиц карбида кремния в качестве источника углерода используют органические вещества [6 – 8].

Для улучшения физико-механических свойств периклазоуглеродистых материалов, а также снижения выброса вредных веществ при их эксплуатации авторами предложено модифицирование фенолформальдегидной смолы кремнийорганическим соединением и золев на его основе с целью синтеза из образующегося органо-неорганического комплекса карбида кремния в углеродистой связке [9 – 12].

Сшивание полисилоксановых связей $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ поликонденсированного модификатора со связями “резитной” структуры фенолформальдегидной смолы приводит к повышению свойств материалов на этих модифицированных смолах, в первую очередь, прочностных. В данном случае полости резитной структуры являются нанореактором для синтеза $\beta\text{-SiC}$ из компонентов клатрата ($-\text{CH}_3$) образованного при термодеструкции этильных и этоксильных групп и SiO. Кремнийорганическое соединение в процессе карбонизации фенолформальдегидной смолы вовлекается в резитную структуру, которая образуется при карбонизации смолы, образуя химические связи Si-C между встроенным в резитную структуру тетраэтоксисиланом и продуктом



Что более детально может быть представлено следующими реакциями:



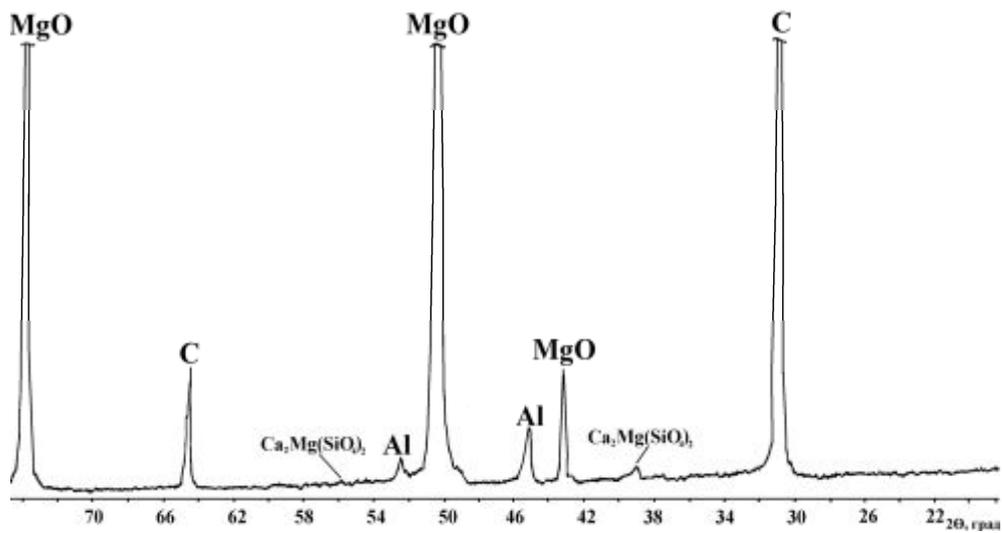
Синтез карбида кремния подтвержден РФА (рис. 2).

Рентгенофазовый анализ модифицированной фенолформальдегидной смолы показал (рис. 3), что данная композиция, термообработанная при температуре 180-200 °С, рентгеноаморфна, но содержит SiO₂ из кремнийорганического соединения, при температуре 1000 °С – содержит углерод, который образовался из фенолформальдегидной смолы, в результате ее карбонизации, и карбид кремния, что и подтверждает синтез карбида кремния из компонентов смоляного связующего и модификаторов в процессе эксплуатации разработанных периклазоуглеродистых огнеупоров.

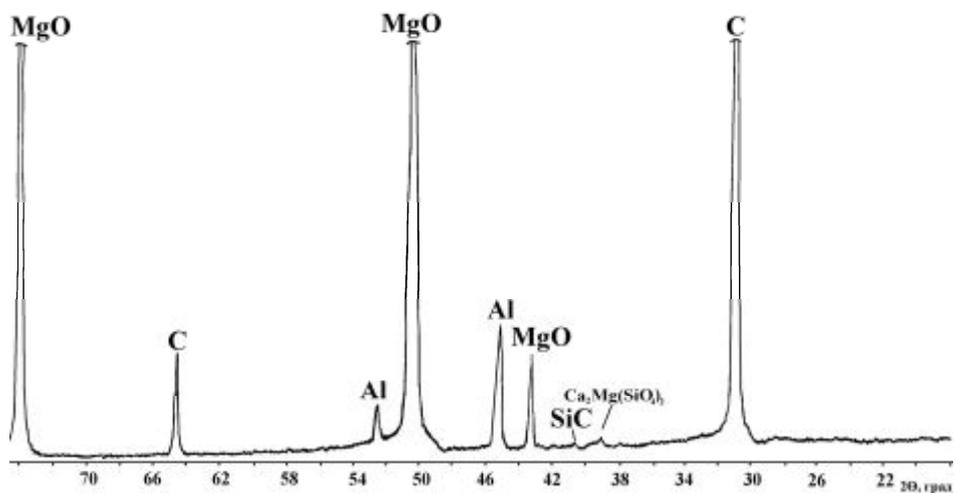
Наноразмерный β-SiC в процессе эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров, с одной стороны самоармирует углеродистую связку периклазоуглеродистых материалов, а с другой стороны может служить дополнительным антиоксидантом, способствуя повышению стойкости к окислению периклазоуглеродистых материалов.

Установлено, что при использовании модификаторов возможно заменить более дорогостоящий плавный периклаз на более дешевый – спеченный при сохранении высоких эксплуатационных характеристик периклазоуглеродистых огнеупоров (таблица). Это можно объяснить лучшей адгезией связки в более пористый материал. Органическая составляющая шихты не только контактирует с зёрнами минеральной части огнеупора, но и проникает в макро- и микротрещины, в открытые поры и по плоскостям спайности минерального наполнителя, уплотняя материал.

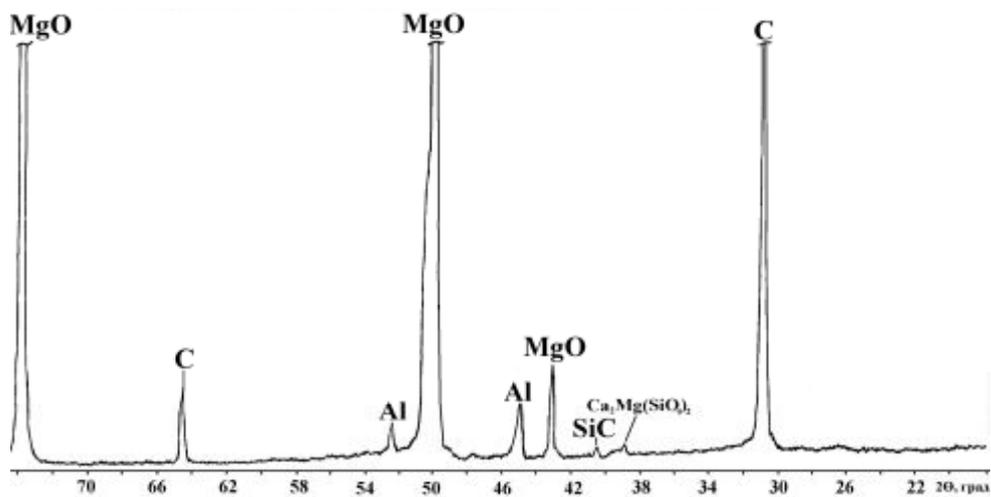
Микроструктура образцов как при использовании плавного, так и спеченного периклаза плотная и прочная, что доказывает возможность использования в безобжиговых периклазоуглеродистых огнеупорах спеченного периклаза взамен плавного в шихтах с модифицированной фенолформальдегидной смолой (рис. 4).



а



б



в

Рис. 2 – Рентгенограммы периклазоуглеродистых образцов: а – без модификаторов, б – с модификатором – элементоорганическим соединением, в – с модификатором – золом на основе элементоорганического соединения, термообработанных на воздухе при температуре 1000 °С: ● – MgO; ■ – C, ▼ – Al, ▲ –SiC.

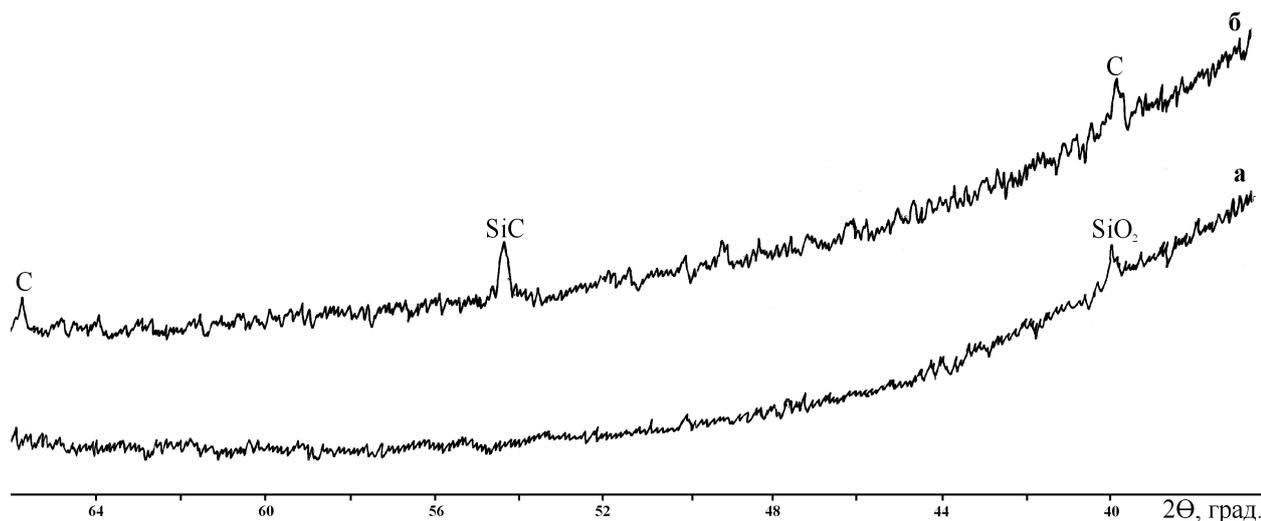


Рис. 3 – Рентгенограммы модифицированной фенолформальдегидной смолы марки СП 1001/2-1, термообработанной при 180-200 °С (а) и 1000 °С (б).

Таблица 1 – Составы и физико-механические свойства периклазоуглеродистых образцов

№ состава	Вид периклаза	Количество кремнийорганического соединения, %	Количество золя на основе кремнийорганического соединения, %	Поткр., %	$\rho_{\text{каж.}}$, г/см ³	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа
1	Плавильный	1,5	0,25	8,0	2,85	75
2		–	–	12,2	2,77	37
3	Спеченый	1,5	0,25	8,1	2,81	81
4		–	–	14,5	2,68	34

Исследовали шлакоустойчивость периклазоуглеродистых образцов. Во всех образцах визуально не наблюдается взаимодействие шлака с огнеупором, шлак остался в лунке в виде спекшегося конгломерата (рис. 5).

Проникновение расплава шлака и взаимодействие его с огнеупорами независимо от периклазового наполнителя незначительно (небольшая мощность рабочих зон и небольшое количество новообразований).

При введении модифицирующих добавок проникновение шлака в огнеупор уменьшается.

Это происходит за счет образования плотной пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак в процессе службы (рис. 6), в которой синтезируются наночастицы карбида кремния из модифицированной связки, самоармирующие ее, и MgAl_2O_4 в результате взаимодействия тонкомолотого MgO и алюминия при действии температуры в рабочей зоне.

Шпинель также уплотняет структуру огнеупора.

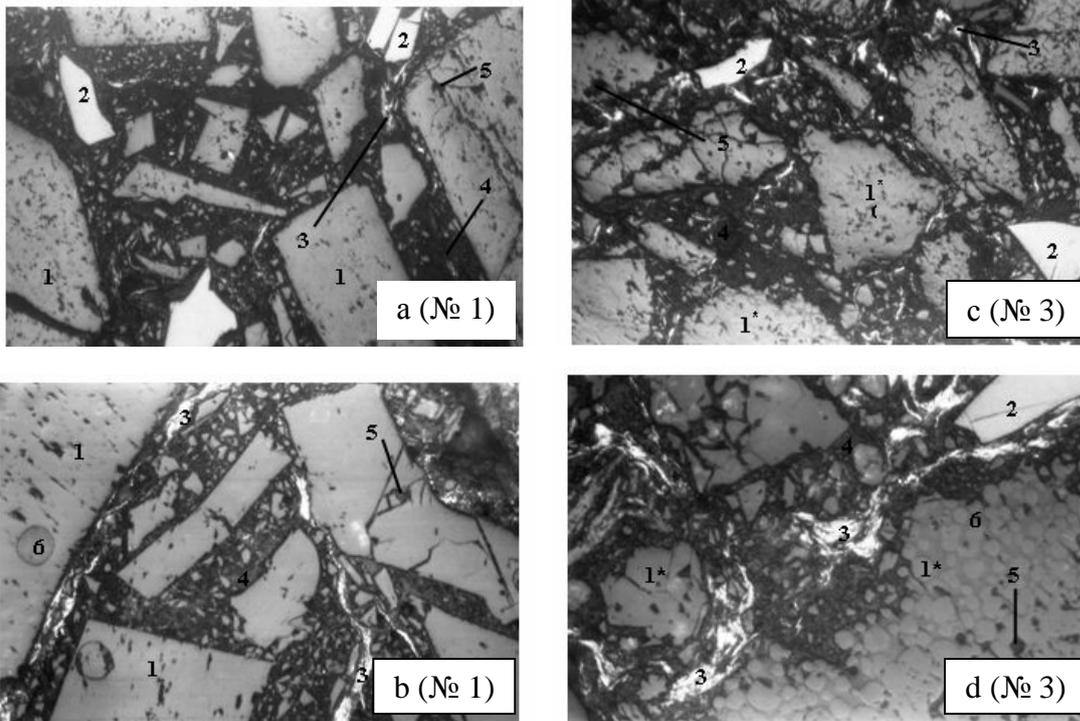


Рис. 4. Фрагменты микроструктуры образцов, термообработанных при температуре 180-200 °С: а, с – общая микроструктура (увеличение 32); б, д – микроструктура связки и наполнителя (увеличение 80) 1 – плавленый периклаз, 1* – спеченный периклаз, 2 – графит, 3 – алюминий, 4 – связка, 5 – поры и трещины, 6 – силикаты

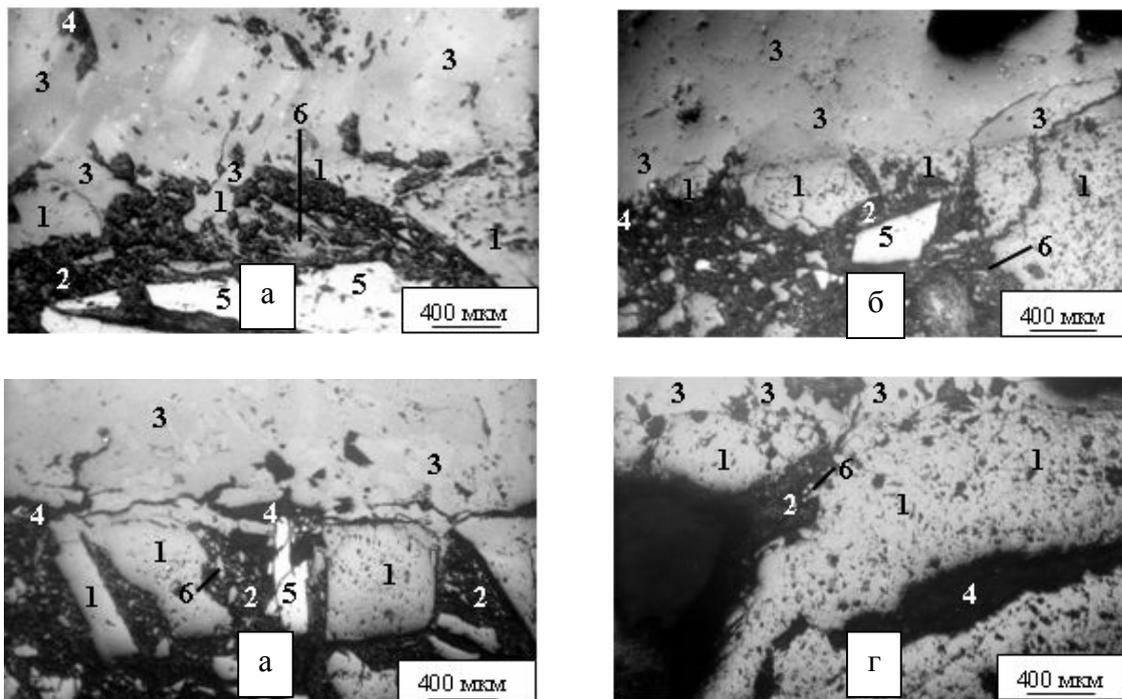


Рис. 5 – Микроструктура периклазоуглеродистых образцов при взаимодействии со шлаком: 1 – периклаз, 2 – связка, 3 – шлак, 4 – поры, 5 – графит, 6 – шпинель; а, в – плавленый периклаз, б, г – спеченный периклаз; а, б – без использования модификаторов; в, г – при использовании модификаторов

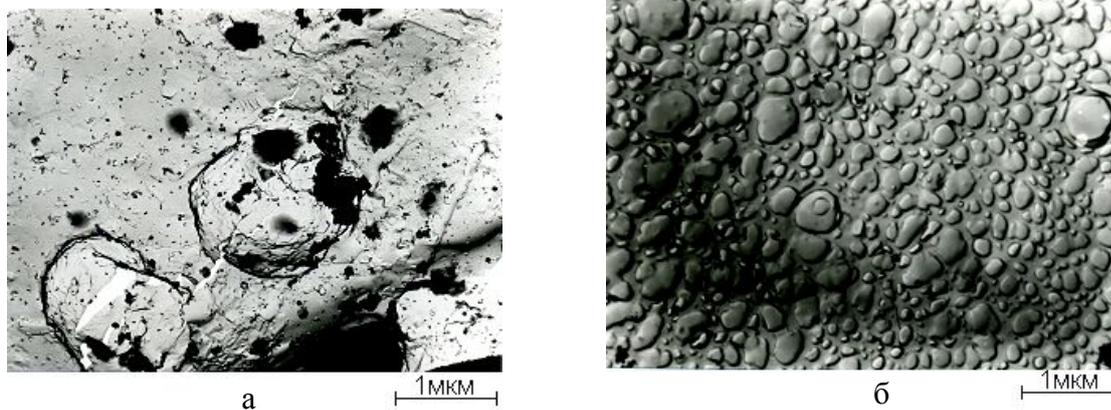


Рис. 6 – Образование пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак в процессе службы: а – поверхность огнеупора над шлаком; б – на контакте со шлаком.

Таким образом, при модифицировании элементоорганическим соединением фенолформальдегидной смолы повышаются эксплуатационные характеристики и стойкость периклазоуглеродистых материалов за счет образования нанопрочненной связки.

Список литературы: 1. Колпаков С.В. Состояние металлургической и огнеупорной промышленности мира и стран СНГ / С.В. Колпаков // Новые огнеупоры. – 2003. – № 10. – С. 84 – 85. 2. Кащеев И.Д. Высокоэффективные огнеупоры в производстве стали / И.Д. Кащеев // Новые огнеупоры. – 2002. – № 2. – С. 34 – 35. 3. Очагова И.Г. Тенденции развития мировой огнеупорной промышленности / И.Г. Очагова // Новые огнеупоры. – 2004. – № 6. – С. 81 – 83. 4. Мальшиев И.П. Прогрессивные направления в производстве огнеупоров для металлургов Украины и стран СНГ / И.П. Мальшиев, Н.А. Трошенко // Новые огнеупоры. – 2004. – № 11. – С. 69 – 71. 5. Кузнецов Д.В. Перспективы использования наноматериалов в технологиях огнеупоров / Д.В. Кузнецов, А.А. Немтинов, А.С. Шалейко // Новые огнеупоры. – 2009. – № 4. – С. 6 – 7. 6. Севастьянов В.Г. Влияние природы прекурсоров высокодисперсного углерода на морфологию наночастиц карбида кремния / В.Г. Севастьянов, Р.Г. Павелко, Н.Т. Кузнецов // Химическая технология. – 2007. – Т. 8, № 1. – С. 12 – 16. 7. Анимин Л.Т. Исследование влияния добавки бора на структурные и прочностные свойства клеевой композиции смола СФ-294 + кремниевый наполнитель при температуре 250 – 2000 °С / Л.Т. Анимин, С.П. Артемьева // Сборник научных трудов НИИГрафита «Композиционные материалы на основе углерода». – М., 1991. – С. 92 – 99. 8. Задорожный И.В. Разработка термостойких композиционных материалов на основе карбида кремния: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук.: спец. 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы» / И.В. Задорожный. – М., 2009. – 22 с. 9. Борисенко О.Н. Высокопрочные периклазоуглеродистые огнеупоры на фенолформальдегидной смоле с модифицированием различных компонентов шихты / [О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, М.А. Чиркина и др.] // Новые огнеупоры. – 2006. – № 7. – С. 52 – 55. 10. Борисенко О.Н. Безобжиговые магнезиальноуглеродистые огнеупоры на модифицированном связующем / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, И.В. Гасымова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апр. 2006 г.: тезисы докл. – Х., 2006. – С. 32 – 33. 11. Борисенко О.Н. Влияние элементов золь-гель технологии на свойства магнезиальноуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / [О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, И.В. Гасымова и др.] // Огнеупоры и техническая керамика: физи-

ко-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: науч.-техн. конф. с междунар. участием, 27-29 сентября 2006 г.: тезисы докл. – 2007. – № 1. – С. 44 – 45. **12.** Семченко Г.Д. Дисперсионное упрочнение и самоармирование керамической матрицы – залог повышения качества композиционных материалов и огнеупоров / [Г.Д. Семченко, И.Н. Опрышко, И.Ю. Шутеева и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 9. – С. 13 – 18.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 666.762

Периклазоуглеродистые огнеупоры повышенной стойкости на нанопроцессуемой связке / **О.Н. БОРИСЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, В.В. ПОВШУК** // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 102 – 109. – Бібліогр.: 7 назв.

У роботі показано, що при модифікуванні фенолформальдегідної смоли кремнійорганічною сполукою підвищуються експлуатаційні характеристики і стійкість периклазовуглецевих матеріалів за рахунок утворення нанозпроцесуваної зв'язки.

It is shown that the modification of phenol-formaldehyde resin in organic silicon compound increases the performance and durability of magnesia materials through the formation of nano-reinforced cords.

УДК 621.798.13

А.В. КРЫЖАНОВСКИЙ, магистр, ОНМА, Одесса

ПРИНЦИПЫ УКЛАДКИ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ В РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ЕМКОСТЕЙ

В данной статье, рассматриваются разные методы перевозки сыпучих материалов в различных типах емкостей, с учетом влияния их физико-химических и транспортных характеристик на условия морской перевозки, с целью максимального сохранения груза, учетом безопасности судна и экипажа.

В значительной степени на специализацию флота, повлияли транспортные характеристики грузов, которые не просто тесно связаны с их техникой перевозки, а в свою очередь диктуют свои особые правила перевозки. Все больше мотивируют судовладельцев, а так же грузоперевозчиков в изучении и разработках все более эффективных и экономичных способов транспорти-

© А.В. Крыжановский, 2012

ровки грузов морем. От чего зависит не только целостность и сохранность перевозимых грузов, но и безопасность судов, производящих такую перевозку. Транспортные характеристики грузов – это совокупность различных свойств груза, которые определяют технику его перевозки, погрузки и хранения. В понятие транспортной характеристики в первую очередь входят объемно-массовые характеристики, режимы хранения, физико-химические свойства, особенности тары и упаковки, а также некоторые товарные свойства.

Рассмотрим различные физические модели перевозки сыпучих грузов. Сыпучие грузы (навалочные) перевозятся навалом без тары. Они состоят из большого количества однородных частиц, например зерно, или частиц груза различной величины – каменный уголь, руда и так далее. При этом все грузы обладают специфическими, присущими им свойствами, определяющими требования, которые следует выполнять в процессе перевозки. И для обеспечения ее безопасности необходимо знать физико-химические и транспортные характеристики навалочных грузов и их влияние на судно в процессе морской перевозки. Основными свойствами навалочных грузов являются: угол естественного откоса, усадка, сыпучесть, слеживаемость. Угол естественного откоса, или угол покоя – угол между плоскостью основания штабеля и образующей, который зависит от рода и кондиционного состояния перевозимого груза. К примеру, рыхлые и пористые навалочные грузы имеют большой угол покоя, чем твердые кусковые грузы. С увеличением влажности угол покоя растет. При длительном хранении многих навалочных грузов угол покоя за счет уплотнения и слеживаемости возрастает. Так же различают, угол естественного откоса в покое и в движении. В покое угол естественного откоса на $10 - 18^\circ$ больше, чем в движении (например на ленте транспортера). С точки зрения штивки груза на судне навалочные грузы разделяются на грузы, имеющие и не имеющие сцепления. В свою очередь грузы, не имеющие сцепления, разделяются по величине α на три группы: с α менее или равным 30° , с $\alpha 30 - 35^\circ$ и с α более 35° . Значения угла α могут колебаться в больших пределах и при различных отсыпках груза (рис. 1).

Усадка – уплотнение навалочных грузов, вследствие перераспределения частиц груза в массе насыпи и сдавливания нижних слоев верхними. На усадку грузов оказывают влияние свойства груза, способ нагрузки, встряхивание судна на волне, вибрация корпуса судна, длительность и условия плавания. Отметим, что усадка зерна в рейсе происходит от 2,5 до 8 %, но иногда достигает 11%. Усадку груза можно выразить следующей формулой:

$$\Delta H = H\gamma_{max} - H\gamma_{min}, \quad (1)$$

где $H\gamma_{max}$ – высота штабеля груза при максимальном уплотнении; $H\gamma_{min}$ – высота штабеля груза при минимальном уплотнении.

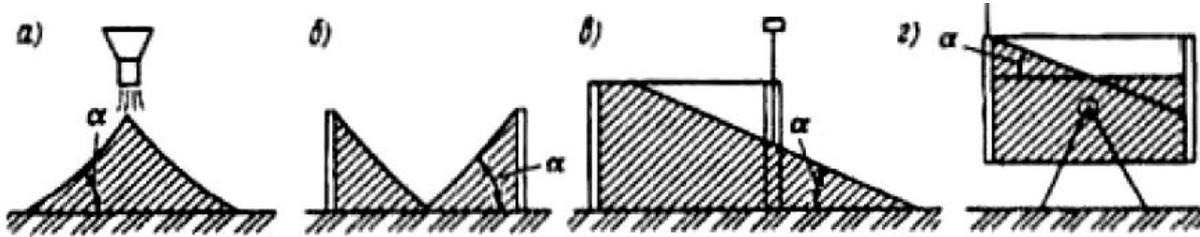


Рис. 1 – Изменение значения угла α при различных отсыпках навалочного груза: а – отсыпка груза сверху; б – выемка груза из емкости; в – удаление стенки сосуда; г – наклон емкости.

Сыпучесть – свойство навалочных грузов, которые при наличии свободной поверхности под воздействием качки пересыпаются с одного борта на другой. В результате этого судно может получить опасный крен и перевернуться. Проведенные опыты показали, что пересыпание грузов происходит по законам, отличным от законов перетекания жидкости. В начальный момент крена в результате действия сил сцепления частиц, поверхность груза остается неподвижной, но если крен достигает такого значения, при котором угол между поверхностью насыпки и горизонтом будет больше угла покоя на $8 - 10^\circ$, то масса груза быстро перемещается в сторону крена. Обратного перемещения может не быть, так как крен в противоположную сторону уменьшается за счет смещения центра тяжести судна в сторону пересыпающегося груза.

Слеживаемость – характеризуется прочным сцеплением частиц груза и максимальной плотностью. Это приводит к потере грузом свойств сыпучести. Слеживаемости подвержены в наибольшей мере концентраты руд, селитра, соль поваренная, калийные и азотные удобрения, сульфат. Причинами этого являются: сцепление частиц груза от сдавливания при большой высоте укладки; кристаллизация солей из растворов и переход соединений вещества из одних модификаций в другие; химические реакции в грузах. Степень этой самой слеживаемости зависит от размера, формы и характера поверхности частиц груза, наличия и свойств примесей, условий хранения груза, его влажности, гигроскопичности, характера воздействия внешней среды, длительности перевозки и высоты укладки.

В зависимости от плотности грузы делятся на тяжелые – менее $0,56 \text{ м}^3/\text{т}$, средние $0,56 - 1$ и легкие более 1 . Плотность навалочного груза можно характеризовать коэффициентом уплотняемости K , который для сухих грузов может быть рассчитан по формуле:

$$K = \gamma_{\text{ф}}/\gamma_{\text{ст}}, \quad (2)$$

где $\gamma_{\text{ф}}$ – фактическая плотность груза, $\text{г}/\text{см}^3$; $\gamma_{\text{ст}}$ – стандартная плотность груза, $\text{г}/\text{см}^3$.

Далее рассмотрим различные методы погрузки такого сыпучего груза как зерно. Одними из таких методов являются «блюдце» и «стропинг». Метод «блюдца» может использоваться в заполненном отсеке со штивкой в просвете люка. (рис. 2).

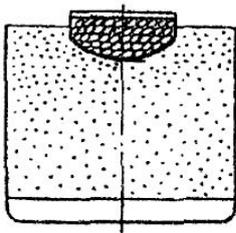


Рис. 2 – Крепление поверхности зерна методом «блюдце»

Для этого в просвете люка делается углубление, которое заполняется зерном в мешках. Глубина укладки зерна в мешках зависит от ширины судна: при ширине судна не более $9,1 \text{ м}$ – глубина укладки $1,2 \text{ м}$, при $18,3 \text{ м}$ и более – глубина укладки $1,8 \text{ м}$. «Блюдце» может быть заполнено зерном, засыпанным в специальный пакет, называемый «бандлинг».

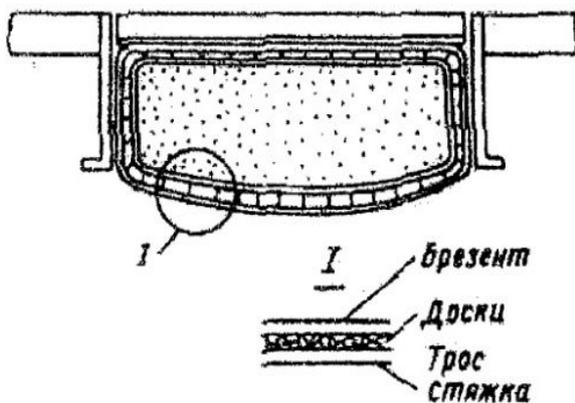


Рис. 3 – Крепление зерна способом «бандлинг»

Для устройства «бандлинга» может быть использована ткань с разрывным усилием $1,344 \text{ Н}$, но при этом должны быть приняты дополнительные меры, обеспечивающие прочность всего устройства. Для этой цели все устройство стягивается найтовыми (рис. 3). Расстояние между найтовыми не должно превышать $2,4 \text{ м}$. Под найтовыми укладываются доски

толщиной не менее 25 мм для предохранения материала «бандлинга» от разрыва. Верх «бандлинга» должен доходить до нижней кромки съемных бимсов или балок люковых крышек.

Крепление поверхности зерна в частично заполненных отсеках может производиться методом «стропинг» (рис. 4).

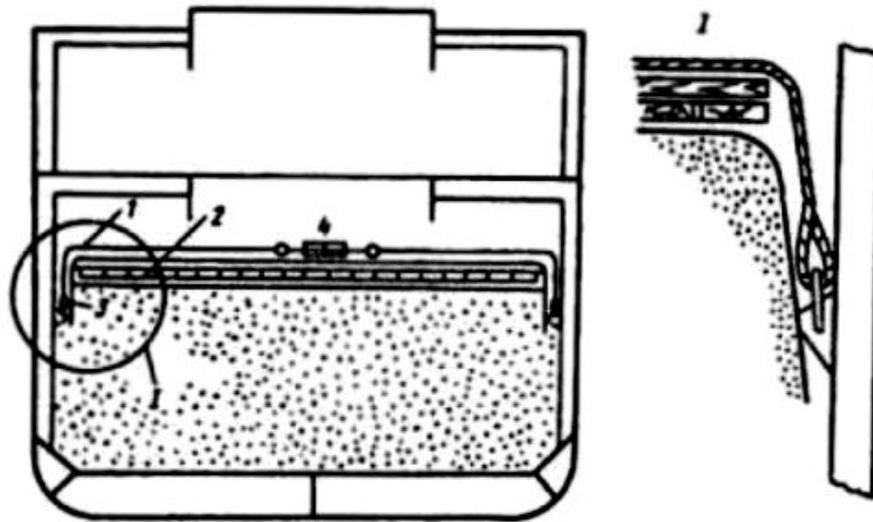


Рис. 4 – Крепление зерна способом «стропинг»: 1 – найтов; 2 – доски; 3 – брезент; 4 – талреп.

Для этого необходимо: поверхность зерна разровнять, придав ей слегка выпуклую форму; на поверхность зерна выстилается разделительная ткань – брезент, мешковина или другой равноценный материал, куски разделительной ткани должны перекрывать друг друга по меньшей мере на 1,8 м; поверх разделительной ткани должны быть настланы два сплошных настила из необработанных досок толщиной 25 мм и шириной 150 – 300 мм, причем верхний настил должен проходить в продольном направлении и приколачиваться гвоздями к поперечному нижнему настилу.

В качестве найтовок могут использоваться стальные тросы (диаметром 19 мм), сдвоенные стальные стяжки (50 мм × 1,3 мм с разрывным усилием не менее 49 кН) или имеющие такую же прочность цепи. Найтовы должны натягиваться с помощью 32-миллиметрового талрепа. При креплении зерна методом «стропинг» в течение всего рейса найтовы необходимо осматривать и обтягивать по мере усадки зерна.

Выводы.

При морской перевозке сыпучих материалов в различных типах емкостей следует учитывать влияния их физико-химических и транспортных характеристик с целью максимального сохранения груза, безопасности судна и экипажа.

Список литературы: 1. *Снопков В.И.* Технология перевозки грузов морем / *В.И. Снопков.* – С.-Пб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2001. – 560 с. **2.** *Сапронова Т.М.* Новые методы безопасной перевозки насыпных грузов морем / *Т.М. Сапронова* // Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения. – 2000. – Вып. 8. – С. 173 – 177.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 621.798.13

Принципы укладки сыпучих материалов в различные типы емкостей / А.В. КРЫЖАНОВСКИЙ // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 109 – 114. – Бібліогр.: 2 назв.

У даній статті, розглядаються різні методи перевезення сипких матеріалів в різних типах ємкостей, з врахуванням впливу їх фізико-хімічних і транспортних характеристик на умови морського перевезення, з метою максимального збереження вантажу, обліком безпеки судна і екіпажа.

In this article, different methods of transportation of loose materials in various types of capacities, taking into account influence of their physical and chemical and transport characteristics on conditions of sea transportation, for the purpose of the maximum preservation of cargo, are considered by the accounting of safety of a vessel and crew.

УДК 504.062.2:666.321

М.С. КОЛЕДА, студентка,
О.С. МИХАЙЛЮТА, канд. техн. наук, наук. співр.,
ДВНЗ «УДХТУ», Дніпропетровськ

ПЕРВИННІ КАОЛІНИ ТУРБІВСЬКОГО РОДОВИЩА – ПЕРСПЕКТИВНА СИРОВИНА ДЛЯ РІЗНИХ ГАЛУЗЕЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Приведені результати комплексних досліджень каолінів Турбівського родовища (Вінницької обл.), відібраних на різних глибинах діючого кар'єру. Встановлено, що раціональне використання каолінів можливе у різних галузях промисловості, за умовою їх збагачення. Так, високоякісні каоліни верхніх шарів кар'єру можуть знайти застосування у фарфоро-фаянсовій та вогнетривкій промисловості, а також у виробництві метакаоліну з високою білизною, а кварцові продукти збагачення – у скляній промисловості. Каоліни, відібрані на більших глибинах (10-30 м), містять до 20 мас.% альмандину, тому використання цих продуктів збагачення ефективно в якості абразивних компонентів при виготовленні шліфпорошків, шкірки, а також при піскоструминній обробки замість кварцових пісків.

© М.С. Коледа, О.С. Михайлюта, 2012

Вступ та постановка задачі досліджень. Каоліни – осадочні гірські породи, що складаються з глинистого мінералу каолініту – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ та, завдяки високій вогнетривкості, хімічній інертності, дисперсності та низькій діелектричній проникності, відносяться до найбільш універсального виду мінеральної сировини, що використовується як в природному, так і збагаченому вигляді.

Зазначені властивості визначають застосування каолінів у виробництві тонкої, господарчої, санітарної, електро- та радіокераміки, вогнетривів, силуміну, скла, солей амонію, а також у виробництві паперу, гумотехнічних, кабельних, пластмасових та парфумерних виробів [1].

Каоліни різних родовищ відрізняються за умовами утворення, наявністю мінералів-домішок та ін. властивостями, що визначає особливості їх застосування в тій чи іншій галузі. Вказане обумовлює необхідність проведення комплексних досліджень каолінів кожного конкретного родовища.

З метою розширення вітчизняної сировинної бази, інтерес представляють дослідження первинних каолінів досить крупного родовища, розташованого поблизу с. Турбів у Вінницькій області.

Ці каоліни вже знайшли застосування у виробництві вогнетривів, гуми та технічних тканин, а також у виробництві деяких видів кераміки [2], але авторами цієї роботи було показано, що каоліни є неоднорідними за хіміко-мінералогічним складом по глибині залягання, а отже їх раціональне застосування можливе тільки при поглибленому вивченні властивостей кожного різновиду каоліну.

Проведення експерименту та аналіз результатів досліджень. Для досліджень проби сировини були відібрані на різних глибинах діючого кар'єру, хімічний склад яких приведений в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад дослідних каолінів

№	Глибина відбору, м	Вміст оксидів, мас. %								впп
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
1	5 – 10	60,6	27,1	0,96	0,62	0,10	0,14	0,25	0,05	10,30
2	10 – 20	63,0	21,9	1,68	0,64	0,17	0,16	1,18	0,05	10,48
3	20 – 30	63,6	22,9	2,20	0,67	0,21	0,35	4,55	0,34	7,02

З приведених результатів видно, що найбільш високий вміст Al₂O₃ (27,1 мас. %) характерний для проби, відібраної у верхніх шарах родовища.

При збільшенні глибини вміст оксиду алюмінію знижується, а забарвлюючих та легкоплавких сполук – збільшується, що можна пояснити природними

процесами утворення каоліну: у верхніх шарах розташований нормальний каолін, який є кінцевим продуктом повної каолінізації в результаті вивітрювання гранітоїдних материнських порід [3], тоді як середні та нижні шари представлені лужним каоліном (з підвищеним вмістом K_2O – до 4,55 мас. %), що є перехідним продуктом при зазначених перетвореннях.

Аналіз гранулометричного складу, визначеного ситовим методом при відмучуванні дослідних проб, показав (табл. 2), що найбільший вміст (69,0 – 71,0 мас. %) глинистої фракції (менше 0,063 мм) присутній в пробі № 1, відібраної у верхньому шарі.

Це свідчить про те, що під час збагачення можливо отримати високий вихід якісного (за низьким вмістом забарвлюючих домішок) продукту. При збільшенні глибини відбору проб вміст часток розміром менше 0,063 мм знижується, а якість каолінової руди погіршується (з'являються кам'яністі домішки різних мінералів).

Таблиця 2 – Гранулометричний склад дослідних каолінів, мас.%

№ проби	Вміст частинок розміром, мм		
	більше 0,8	0,8 – 0,063	менше 0,063
1	25,0 – 27,0	3,0 – 5,0	69,0 – 71,0
2	34,0 – 36,0	4,0 – 6,0	60,0 – 62,0
3	14,0 – 16,0	30,0 – 32,0	54,0 – 56,0

Для визначення якісного мінералогічного складу дослідних проб каолінів було проведено їх рентгенофазовий аналіз (рис. 1).

Проба 1, представлена переважно каолінітом $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (чітко виражені дифракційні максимуми $d = 7,19; 3,57; 2,34; 1,48; 1,28 \text{ \AA}$) і кварцом $\beta-SiO_2$ ($d = 4,25; 3,34; 2,46; 2,28; 1,81; 1,54; 1,37 \text{ \AA}$). Крім того, в якості домішок, ідентифікується в невеликій кількості гідрослюдястий мінерал іліт, який, має змінний склад – $K_{1-1,5}Al_4(Si_{7-6,5}Al_{1-1,5}O_{20})(OH)_4$ (дифракційні піки $d = 9,98; 4,47; 3,31; 2,56; 1,98; 1,50 \text{ \AA}$). По мірі збільшення глибини відбору проб інтенсивність піків каолініту й кварцу знижується, оскільки з'являються інші супутні мінерали: на рентгенограмах з'являються максимуми, характерні для гідрослюдястого мінералу глауконіту також змінного складу $K(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}] \cdot nH_2O$ ($d = 3,67; 3,31; 2,58; 2,40; 1,66; 1,52 \text{ \AA}$), а в пробі 3 – польовошпатового мінералу мікрокліну $K[AlSi_3O_8]$ ($d = 4,18; 3,22; 3,05; 2,16; 1,99; 1,80; 1,46 \text{ \AA}$) та представника групи гранатів альмандину $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$ ($d = 4,18; 3,22; 3,05; 2,16; 1,99; 1,80; 1,46 \text{ \AA}$).

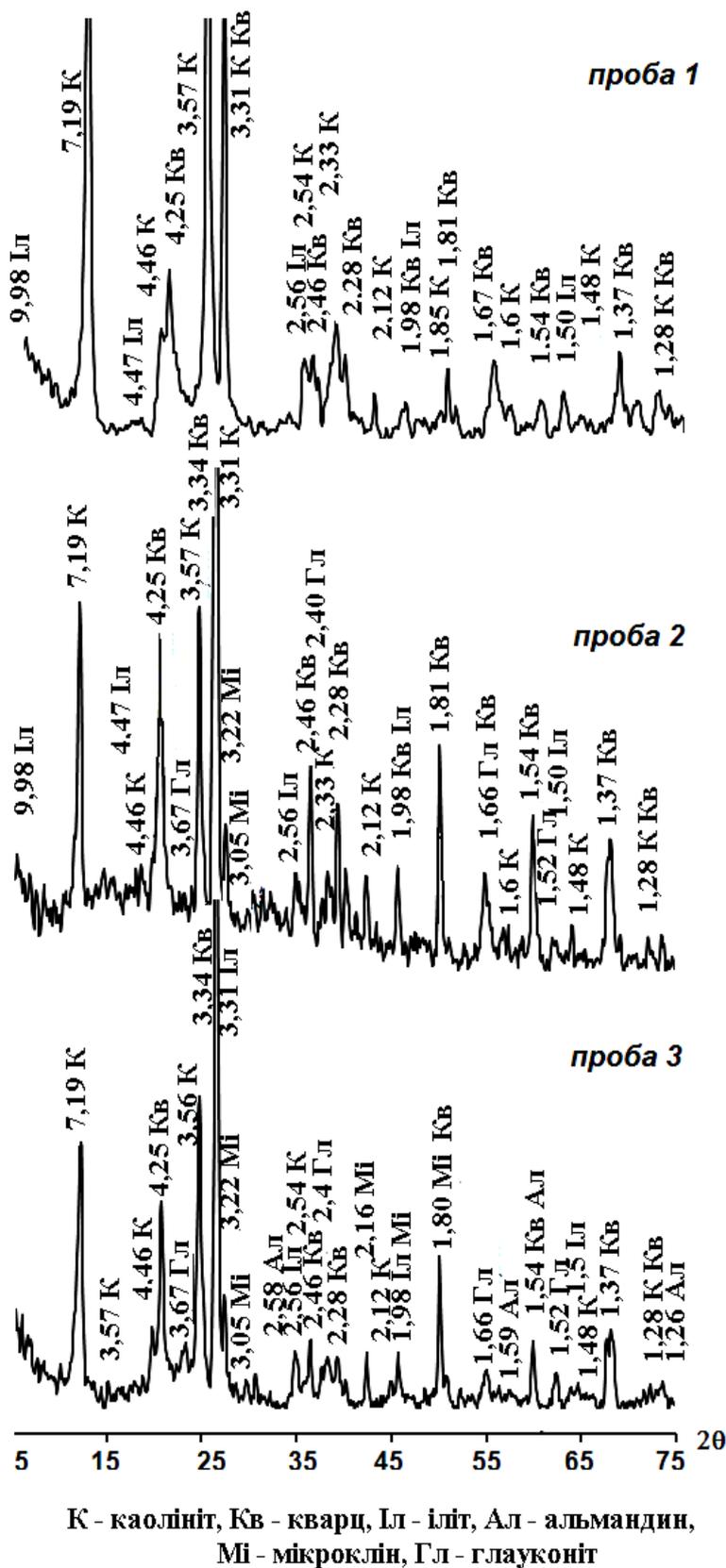


Рис. 1 – Рентгенограми дослідних каолінів

Дослідження проб збагаченого каоліну. В роботі визначили білизну збагачених проб каолінів. Аналіз результатів, отриманих за допомогою компарато-

ру кольору КЦ-3, дозволяє виділити наступну тенденцію зміни білизни: найбільш високі показники (85 – 88 %) має проба 1; зі збільшенням глибини відбору проб білизна каолінів знижується (до 64 – 68 % для проби 3). Окрім того, для останньої після прожарювання при 1250 °С спостерігається поява «мушки» різної інтенсивності, що свідчить про наявність залізовмісних домішок в структурі глинистого матеріалу, які при даній схемі збагачення повністю видалити не вдається.

Оскільки останнім часом все більшої популярності набуває метакаолін – модифікуюча добавка, що вводиться до складів цементних розчинів та бетонів з метою зниження дорогого портландцементу та підвищення міцності цементного каменю [4, 5], актуальність викликало проведення досліджень щодо можливості отримання якісного метакаоліну на базі каолінів Турбівського родовища. За вказаним призначенням, на основі хімічного та гранулометричного аналізів, була обрана проба № 1, оскільки містить меншу кількість забарвлюючих та грубодисперсних каменистих домішок.

Аналіз фазового складу продукту термообробки каоліну в температурному інтервалі 600 – 700 °С показав, що вже при 650 – 700 °С утворюється метакаолін, який містить метакаолініт з невисоким ступенем ущільнення, а також домішки вільного кварцу. На термограмах вихідного каоліну (рис. 2 а) присутній значний ендоефект при 560 °С, пов'язаний з дегідратацією.

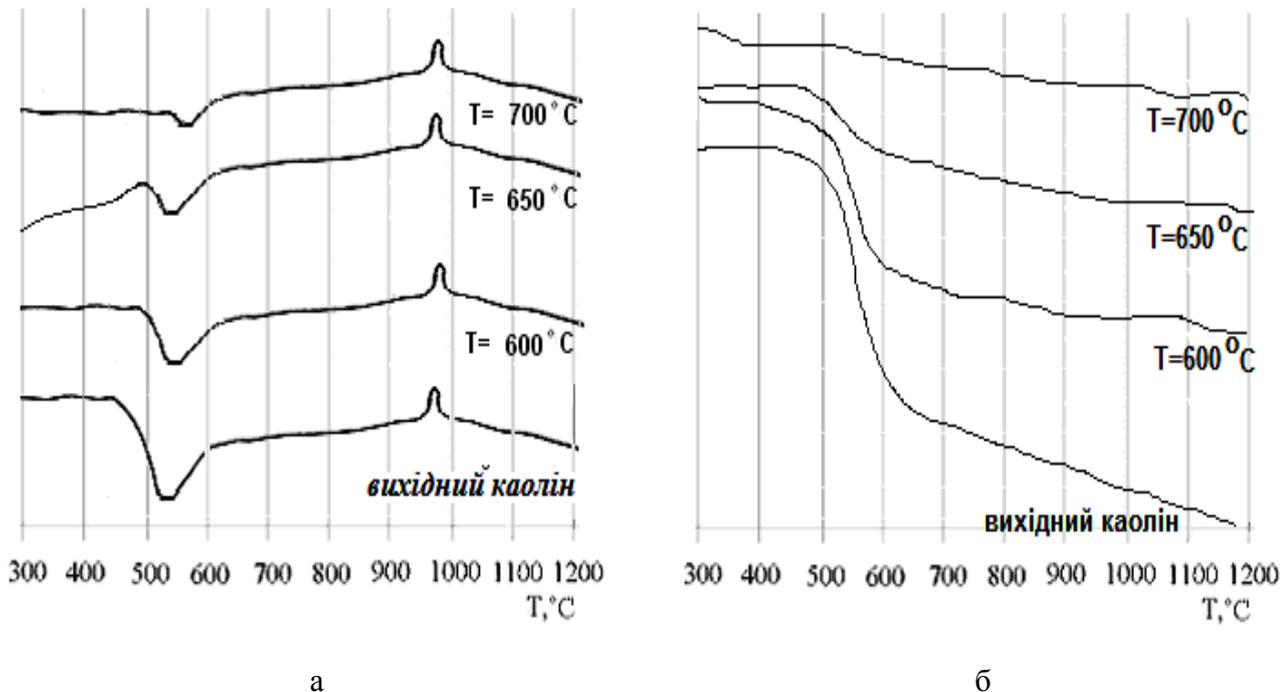


Рис. 2 – Криві диференційно-термічного аналізу (а) та термогравіметричні криві (б) каоліну після термообробки при різних температурах

На термограмах прожарених проб цього ж каоліну з підвищенням температури прожарювання з 650 до 700 °С інтенсивність вказаного ендоефекту зменшується. Наявність незначного ендоефекту на кривій термічного аналізу проби, прожареної при 700 °С, відповідає тільки модифікаційним перетворенням кварцу, так як на термічній кривій зміни маси, пов'язаної з втратою хімічнопов'язаної води (рис. 2 б), не відбувається.

При більш низьких температурах (до 650°C) в прожареній пробі присутні залишки недегідратованого каоліну. При підвищенні температури (до 950°C) ступінь спікання дослідного каоліну збільшується і, відповідно, інтенсифікується процес утворення метакаоліну. Але при температурі ~950°C вже починається утворення муліту та ущільнення порошків, тому прожарені проби каолінів при температурах, вищих за 800°C, будуть характеризуватися зниженням пуцоланової активності [5].

Дослідження продуктів збагачення каолінів. Фракції 0,8 – 0,063 мм верхніх шарів складаються з кварцового піску, при цьому незначно (до 0,5 %) забруднені домішками різних мінералів: ільменіту, гематиту, граніту, гранату та ін. У пробі 3 встановлено наявність домішок рожевого кольору, які ідентифіковані як гранатові (альмандинові). Для більш точної діагностики альмандину був застосований імерсійний метод визначення показника заломлення мінералів: встановлено, що з двох можливих рожевих різновидів гранату (піроп або альмандин) дослідний мінерал є альмандином, оскільки його показник заломлення (згідно довідковим даним [6]) дорівнює 1,830.

Зі збільшенням глибини свердловин, вміст фракцій крупніше 0,8 мм в дослідних пробах збільшується, при цьому особливістю даних каолінів є відсутність в них великих зерен кварцу (більше 5 мм), що є досить цінним для промислового використання в якості добавки до декоративних будівельних сумішей. Крім того, в даних фракціях виявлено наявність підвищеного вмісту мікрокліну (польовошпатового мінералу), що передбачає можливість отримання після збагачення каолінів дуже цінних для керамічної і скляної технології кварц-польовошпатових концентратів, оскільки польові шпати мають знижені температури початку плавлення (1150 – 1180 °С).

Заключення. Таким чином, в результаті проведених комплексних досліджень встановлено, що найбільш якісні каоліни можна отримати збагаченням верхніх шарів свердловини (до 10,0 м). Такі каоліни за комплексом технологічних показників можуть бути використані у виробництві фарфору, паперу, гумо-

технічних виробів, косметології.

У продуктах збагачення нижніх шарів встановлено наявність включень альмандину, при цьому його вміст у деяких фракціях досягає до 20 мас. %. Такі матеріали можуть бути сировиною для виробництва порошків гранатів, що використовуються як ефективні абразивні компоненти при виготовленні шліфпорошків, шкірки, а також при піскоструминної обробки замість кварцових пісків.

Окрім того, дослідні каоліни можуть бути використані для виготовлення активної пуцоланової добавки – метакаоліну, яку сьогодні на Україні майже не виготовляють, але доцільність використання якої в цементних розчинах та бетонах доведена [5]. Якість метакаоліну залежить від вмісту забарвлюючих залізистих домішок та кварцового піску. Кращими для цієї мети є каоліни, відібрані у верхніх шарах кар'єру, оскільки саме вони відрізняються високою білизною та меншим вмістом кварцового піску у вигляді домішок.

Отже каоліни Турбівського родовища – є унікальною сировиною з широким спектром застосування, тому їх видобуток та реалізація на споживчому ринку є актуальним та доцільним.

Список літератури. 1. Каолины Украины: справочник / [Под общ. ред. Ф.Д. Овчаренко]. – К.: Наукова думка, 1982. – 366 с. 2. Коледа В.В. Особливості застосування каолінів Турбівського родовища в керамічній промисловості / [В.В. Коледа, О.С. Михайлюта, Т.О. Шевченко та ін.] // Вестник НТУ "ХПИ". – 2010. – № 65. – С. 74 – 84. 3. Солодкий Н.Ф. Щелочные каолины Урала / Н.Ф. Солодкий, М.Н. Солодкая, А.С. Шамриков // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 28 – 29. 4. Михайлюта Е.С. К вопросу влияния механоактивации на свойства метакаолина / Е.С. Михайлюта, В.В. Коледа, Е.В. Алексеев // Сухие строительные смеси. – 2011. – № 2. – С. 30 – 31. 5. Алексеев С.В. Дослідження впливу технологічного режиму одержання метакаолінів та їх фазового складу на властивості цементного каменю / [С.В. Алексеев, О.С. Михайлюта, В.В. Коледа та ін.] // Вестник НТУ "ХПИ". – 2011. – № 50. – С. 150 – 159. 6. Вербицкий П.Г. Основы кристаллооптики и изучения минералов под микроскопом / П.Г. Вербицкий. – К.: изд-во Киевского ун-та, 1967. – 178 с.

Надійшла в редколегію 1.09.12

УДК 504.062.2:666.321

Первинні каоліни турбівського родовища – перспективна сировина для різних галузей промисловості / М.С. КОЛЕДА, О.С. МИХАЙЛЮТА // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 114 – 121. – Бібліогр.: 6 назв.

Приведены результаты комплексных исследований каолинов Турбовского месторождения (Винницкой обл.), отобранных на различных глубинах действующего карьера. Установлено, что рациональное использование каолинов возможно в различных отраслях промышленности, при условии их обога-

шения. Так, высококачественные каолины верхних слоев карьера могут найти применение в фарфоро-фаянсовой и огнеупорной промышленности, а также в производстве метакАОлина с высокой белизной, а кварцевые продукты обогащения - в стекольной промышленности. Каолины, отобранные на больших глубинах (10-30 м), содержат до 20 масс.% альмандина, поэтому использование этих продуктов обогащения эффективно в качестве абразивных компонентов при изготовлении шлифпорошков, наждачки, а также при пескоструйной обработки вместо кварцевых песков.

The results of comprehensive research Turbovsky kaolin deposit (Vinnytsia region), taken at different depths acting career. Found that the rational use of kaolin possible in a variety of industries provided their wealth. Thus, high-quality kaolin upper quarry can be used in porcelain and refractory industries, as well as in the production of metakaolin with high whiteness, and quartz products enrichment - in the glass industry. Kaolin, selected at greater depths (10-30 m) contain up to 20 wt.% almandine so the use of these products, kaolin effectively as a component in the manufacture of abrasive grinding powder, sand paper, and with blasting, instead of quartz sand.

УДК 546.650 : 541.123.3

Д.О. СТОРОЖЕНКО, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава;

О.Г. ДРЮЧКО, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава;

Н.В. БУНЯКІНА, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава;

Н.М. ГРИНЧИШИН, канд. хім. наук, асист., ЛНМУ, Львів

ВПЛИВ РАДІУСА КАТІОНА ЛУЖНОГО МЕТАЛУ, ПРИРОДИ АНІОНА І ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРУ НА УТВОРЕННЯ ПОДВІЙНИХ СОЛЕЙ У СИСТЕМАХ MA – GdA – H₂O (M – Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺; A – SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)

Із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів авторами вивчено природу й закономірності хімічної взаємодії структурних компонентів, гетерогенних рівноваг (25 – 100 °С) у потрійних водно-солевих системах сульфатів, нітратів, хлоридів гадолінію і елементів ІА групи періодичної системи. Виявлена низка особливостей і закономірностей у їх сукупній поведінці.

Продовжується вивчення умов утворення, властивостей, пошук методів направленного синтезу координаційних сполук РЗЕ з можливістю використання останніх у якості попередників неорганічних і гібридних, керамічних й плівкових функціональних матеріалів різного призначення. Встановлено, що можлива сукупність властивостей таких комплексних сполук-прекурсорів диктується як хімічною природою, комплексоутворюючою здатністю струк-

турних елементів, що входять до їх складу, так і вимогами умов проведення відповідного способу одержання цільового продукту [1 – 3].

У повідомленні наводяться нові відомості про природу й властивості сполук гадолінію, закономірності поведінки елементів різної електронної будови у модельних водно-сольових системах сульфатів, нітратів, хлоридів при модифікуванні оточення іонів-лантаноїду структурними компонентами, здатними виступати потенційними частинками-лігандами різної природи, різної просторової й геометричної форми, розмірів – об'ємних тетраедричних SO_4^{2-} , планарних NO_3^- , точкових Cl^- в повних концентраційних межах і широкому інтервалі температур; фазовий склад у вказаних досліджуваних системах; періодичність, особливості й відмінності у властивостях їх сполук, що нині широко використовуються у синтезах, технологічних регламентах одержання конструкційних, і з особливими фізичними властивостями оксидних матеріалів на їх основі.

Постановка завдання.

Із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів:

– вивчити хімічну взаємодію, гетерогенні рівноваги у водно-сольових системах $\text{M}_2\text{SO}_4 - \text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{MNO}_3 - \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{MCl} - \text{GdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$, де $\text{M} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ізотермічно, в інтервалі $25 - 100\text{ }^\circ\text{C}$, методом добавок по методиці, описаній у [4, 5];

– побудувати політермічні діаграми розчинності систем. Визначити концентраційні й температурні межі кристалізації вихідних речовин і виявлених подвійних солей;

– з'ясувати оптимальні умови росту і провести синтез подвійних сульфатів, нітратів, хлоридів гадолінію і елементів ІА групи періодичної системи, вивчити їх властивості та підтвердити індивідуальність;

– установити закономірності залежності числа та складу подвійних солей гадолінію, що кристалізуються у досліджуваних системах, від радіуса катіона лужного металу, природи аніону й температури.

Експериментальна частина.

У роботі використовувалися сульфати, нітрати, хлориди лужних металів та гадолінію кваліфікації „ч.д.а.” й „х.ч.”, додатково очищені перекристалізацією.

Термодинамічна рівновага при постійному перемішуванні й термостатуванні з точністю $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ у сконструйованих авторами сухо-повітряних і рідинних термостатах установлювалася в сульфатних системах за $10 - 25$ діб, у

нітратних – за 2 – 3 доби, в хлоридних – за 20 – 28 год.

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів Gd^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- й азоту. Кількість гадолінію визначали трилонометрично за наявності ксиленолового оранжевого в ацетатному буферному розчині, сульфат-іон – гравіметричним аналізом, хлорид-іон – методом Мора, азот – методом відгонки. Уміст солей лужних металів розраховували за різницею, виходячи із загального вмісту сульфатів, нітратів чи хлоридів. Отримані результати для окремих складових аналізу перераховували на склад солей і потім наносили на діаграми розчинності. Ідентифікацію подвійних солей, виявлених у досліджуваних системах, проводили за методом Скрейнемакерса [4, 5], хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Синтезовані подвійні сполуки досліджували також пікнометричним, мікрофотографічним, ІЧ спектроскопічним, рентгенофазовим і, по можливості, рентгеноструктурним методами.

Результати та їх обговорення.

Одержані результати узагальнені і зведені в таблиці, в якій наведені стехіометрія складу подвійних солей, температурний інтервал їх кристалізації, а також характер розчинності. На рис. 1 та 2 зображені приклади, відповідно літієвої сульфатної і рубідієвої хлоридної, політерм розчинності (із 15 досліджених).

Так системи $Li_2SO_4 - Gd_2(SO_4)_3 - H_2O$, $Li(Na)NO_3 - Gd(NO_3)_3 - H_2O$, $Li(Na, K)Cl - GdCl_3 - H_2O$ при 25 – 100 °С; $KNO_3 - Gd(NO_3)_3 - H_2O$ при 25 °С, а $RbCl - GdCl_3 - H_2O$ при 25 – 75 °С – евтонічного типу.

У сульфатних системах натрій (калій, рубідій, цезій) сульфат – гадоліній сульфат – вода утворюються сполуки складу $Na_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (25 – 75 °С); $K_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (25 – 100 °С); $Rb_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (25 – 50 °С); $Rb_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (75 °С); $Cs_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (25 – 100 °С); $5K_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3 \cdot (75 - 100 \text{ } ^\circ\text{C})$ і $3Cs_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3 \cdot (50 - 100 \text{ } ^\circ\text{C})$.

У системах $K(Rb, Cs)NO_3 - Gd(NO_3)_3 - H_2O$, виділено у монокристалічному ізометричному вигляді подвійні нітрати $KNO_3 \cdot Gd(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$, (50 – 100 °С), $Rb(Cs)NO_3 \cdot Gd(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (25 – 50 °С).

При 100 °С у системі рубідій хлорид – гадоліній хлорид – вода виявлено подвійну сіль складу $3RbCl \cdot GdCl_3 \cdot 2H_2O$. У системі $CsCl - GdCl_3 - H_2O$ кристалізуються подвійні хлориди: при 25 – 50 °С $2CsCl \cdot GdCl_3 \cdot 7H_2O$, при 75 °С $3CsCl \cdot GdCl_3 \cdot 5H_2O$, при 100 °С – $3CsCl \cdot GdCl_3 \cdot 2H_2O$. Подвійні сульфати $3Cs_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3$, $5K_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3$, $Rb_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ та всі подвійні нітрати, хлориди виділені нами вперше.

Таблиця – Фазові рівноваги і подвійні солі в потрійних сульфатних, нітратних та хлоридних системах лужних металів і гадолінію при 25 – 100 °С

Система $M_2SO_4 - Cd_2(SO_4)_3 - H_2O$			
М – лужний метал	Склад* подвійного сульфату	Температурний інтервал кристалізації	Характер розчинності подвійного сульфату
Li	система евтонічного типу при 25 – 100 °С		
Na	1 – 1 – 2	25 – 75 °С	конгруентний
K	1 – 1 – 2	25 – 100 °С	конгруентний
	5 – 1	75 – 100 °С	інконгруентний
Rb	1 – 1 – 8	25 – 50 °С	конгруентний
	1 – 1 – 2	75 °С	конгруентний
Cs	1 – 1 – 8	25 – 100 °С	конгруентний
	3 – 1	50 – 100 °С	інконгруентний
Система $MNO_3 - Gd(NO_3)_3 - H_2O$			
М – лужний метал	Склад* подвійного нітрату	Температурний інтервал кристалізації	Характер розчинності подвійного нітрату
Li	система евтонічного типу при 25 – 100 °С		
Na	система евтонічного типу при 25 – 100 °С		
K	система евтонічного типу при 25 °С		
	1 – 1 – 2	50 – 100 °С	конгруентний
Rb	1 – 1 – 3	25 °С	інконгруентний
		50 °С	конгруентний
Cs	1 – 1 – 3	25 °С	інконгруентний
		50 °С	конгруентний
Система $MCl - GdCl_3 - H_2O$			
М – лужний метал	Склад* подвійного хлориду	Температурний інтервал кристалізації	Характер розчинності подвійного хлориду
Li	система евтонічного типу при 25 – 100 °С		
Na	система евтонічного типу при 25 – 100 °С		
K	система евтонічного типу при 25 – 100 °С		
Rb	система евтонічного типу при 25 – 75 °С		
	3 – 1 – 2	100 °С	інконгруентний
Cs	2 – 1 – 7	25 – 50 °С	конгруентний
	3 – 1 – 5	75 °С	конгруентний
	3 – 1 – 2	100 °С	конгруентний

* – Перша цифра вказує кількість молекул сульфату (нітрату, хлориду) лужного металу, друга – кількість молекул гадоліній сульфату (нітрату, хлориду), третя – кількість молекул води

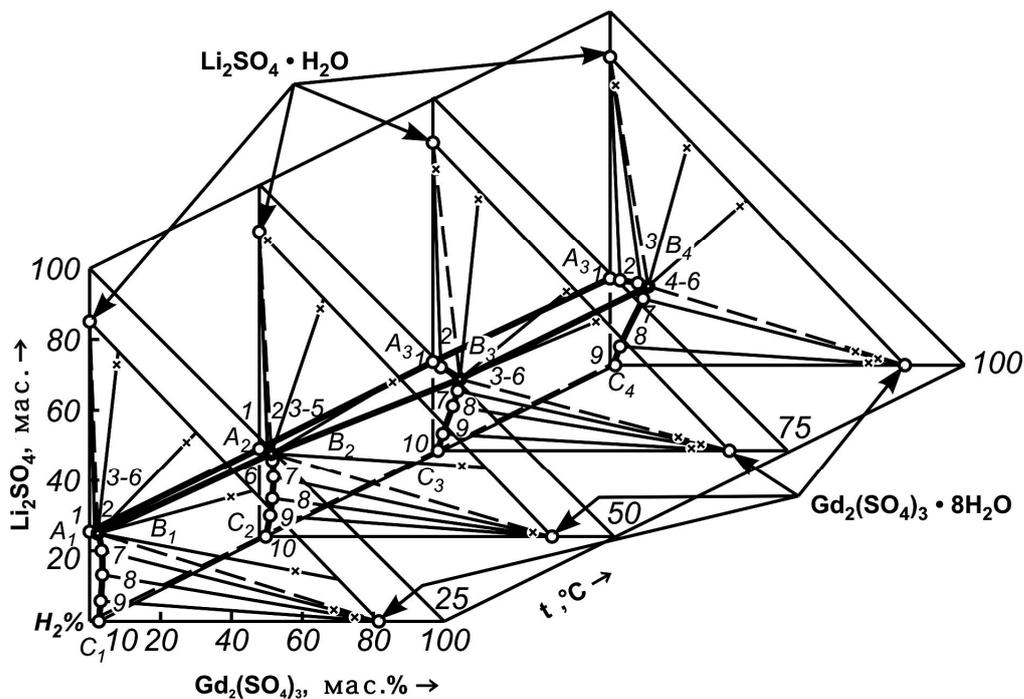


Рис. 1 – Політерма розчинності системи $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$

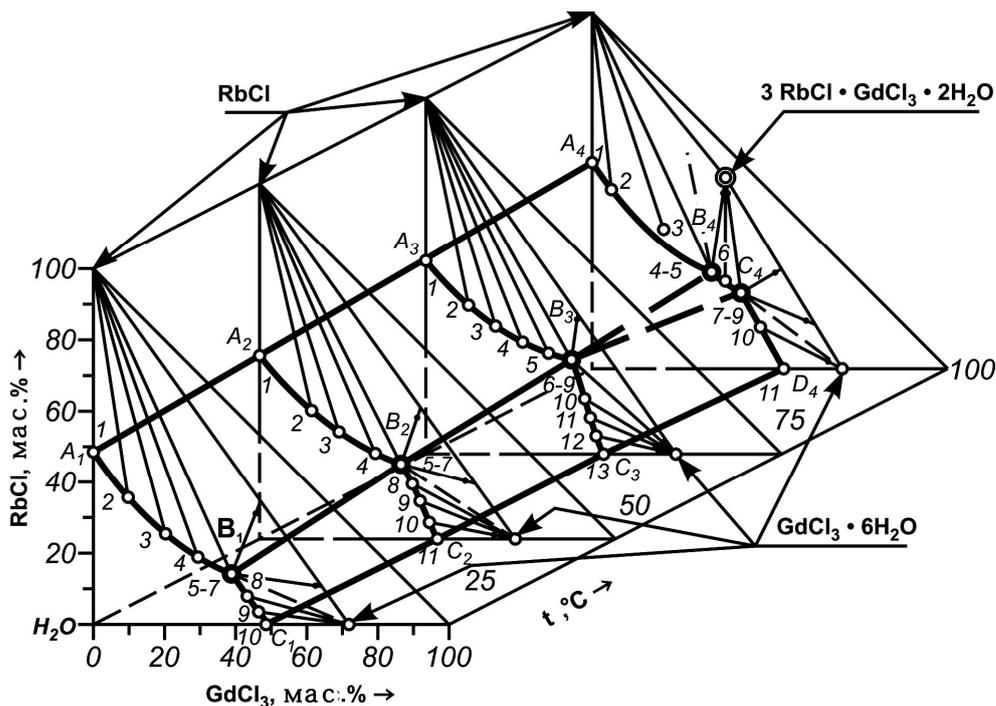


Рис. 2 – Політерма розчинності системи $\text{RbCl} - \text{GdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Висновки.

Результати дослідження свідчать: зі збільшенням радіуса катіона $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ при підвищенні температури кількість подвійних сполук, що утворюються в гадолінієвих системах сульфатів, нітратів, хлоридів, зростає; здатність гадолінію до утворення складних солей зменшується у ряді $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$; з нагріванням лабільність заміщень вода – аніон в оточенні

Gd^{3+} збільшується, стійкість нових координаційних форм й утворених ними нових фаз зростає.

Список літератури: 1. Мазуренко Е.А. Координационные соединения металлов – прекурсоры функциональных материалов / [Е.А. Мазуренко, А.И. Герасемчук, Е.К. Трунова и др.] // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 7. – С. 32 – 37. 2. Кудренко Е.О. Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолиза растворителя / Е.О. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, Вып. 5. – С. 924 – 930. 3. Дрючко О.Г. Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / [О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Зб. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ імені А.С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 58 – 63. 4. Горощенко Я.Г. Фізико-хімічний аналіз гомогенних і гетерогенних систем / Я.Г. Горощенко. – К.: Наукова думка, 1978. – 490 с. 5. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 503 с.

Надійшла до редколегії 12.07.12

УДК 546.650 : 541.123.3

Вплив радіуса катіона лужного металу, природи аніона і температурного фактору на утворення подвійних солей у системах $MA - GdA - H_2O$ ($M - Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $A - SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$) / Д.О. СТОРОЖЕНКО, О.Г. ДРЮЧКО, Н.В. БУНЯКІНА, Н.М. ГРИНЧИШИН // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 121 – 126. – Бібліогр.: 5 назв.

С применением комплекса физико-химических методов авторами изучены природа и закономерности химического взаимодействия структурных компонентов, гетерогенные равновесия (25 – 100 °С) в тройных водно-солевых системах сульфатов, нитратов, хлоридов гадолиния и элементов IA группы периодической системы. Выявленный ряд особенностей и закономерностей в их совместном поведении.

Using the complex of physical-chemical methods authors studied the nature and regularities of chemical interaction of the structural components and heterogeneous equilibrium (25 – 100 °С) in ternary water-salt systems of gadolinium and IA group elements sulfates, nitrates and chlorides. A number of peculiarities and regularities of their combined interaction have been found.

Д.А. СТРАТИЙЧУК, канд. техн. наук, ст. науч. сотруд.,

В.З. ТУРКЕВИЧ, д-р хим. наук, проф.,

М.А. ТОНКОШКУРА, асп.,

А.С. ОСИПОВ, канд. техн. наук, ст. науч. сотруд.,

Т.И. СМИРНОВА, канд. техн. наук., ст. науч. сотруд.,

ИСМ НАН Украины, Киев

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $C_{\text{АЛМ.}} - B_4C - AlB_2$

В работе рассмотрены процессы формирования высокопрочных композитов в системе $C_{\text{АЛМ.}} - B_4C - AlB_2$ при условии высокого давления (7,7 ГПа) и температуры (2200 °С). Выявлено, что высокие статические давления приводят к разрушению зерен микропорошков путем самоиндентирования и формирования мелкодисперсной матрицы. Показано, что нагревание полеченных таким способом систем при условиях высокого давления позволяет формировать мелкодисперсные структуры и получать композиты с высокими физико-механическими свойствами.

Использование высокого давления как инструмента для создания высокопрочных композитов с мелкозернистой зёрненной структурой давно известно и описано в ряде монографий и обзорных статей [1 – 4]. Проводя спекание микропорошков хрупких ковалентных веществ (B_4C , cBN , SiC , TiB_2 , $C_{\text{АЛМ.}}$) в условиях сильного одноосного сжатия за счёт хрупкого разрушения, а также первичной рекристаллизации, удаётся получать полидисперсные композиты с высокими эксплуатационными характеристиками [5]. Однако широкое использование высоких давлений для получения керамических изделий ограничено высокой стоимостью техники высокого давления, а также невозможностью получать изделия больших размеров [6]. На сегодняшний день только изделия на основе cBN и $C_{\text{АЛМ.}}$ изготавливают в условиях высоких p , T – параметров, что обусловлено их областью термодинамической стабильности [7]. В данной работе представлены результаты формирования композитов в тройной $C_{\text{АЛМ.}} - B_4C - AlB_2$ системе, а также изучено влияние высокого давления на дисперсность исходного микропорошка алмаза и боридных фаз. Представленная работа является частью научно-поискового исследования по созданию мелкозернистых высокопрочных композитов в системе $Al - B - C$ в условиях высоких давлений и температур [8].

Выбор связующих фаз (B_4C , AlB_2) для спекания алмазных микропорошков связан с их высокомодульностью и способностью к микрорастрескиванию, что важно при проведении экспериментов в условиях высокого давления.

В качестве исходных алмазных микропорошков был выбран микропорошок марки АСМ 40/28, B_4C Запорожского абразивного комбината, просеянный через медное сито с диаметром ячеек 40 мкм, а также диборид алюминия в виде микропорошка со средним размером частиц 35 мкм. Выбранные порошки были смешаны между собой путём протираания через медные сита без использования жидких сред.

Эксперименты по спеканию исходных порошков осуществляли в аппарате высокого давления (АВД) типа "тороид-20" на прессовой установке ДО-044 усилием в 10 МН. В качестве нагревателя использованы полые графитовые цилиндры.

Спекаемый порошок был изолирован от графитового нагревателя втулкой из гексагонального нитрида бора (hBN). АВД был предварительно градуирован по давлению и температуре в зависимости от усилия прессовой установкой и мощности тока. В качестве реперного материала использован висмут. Градуировка по температуре получена с использованием Pt/Pt – 10 % Rh термпары.

После проведения экспериментов в условиях высоких давлений и температур были получены хорошо сформированные цилиндрические образцы, которые были в дальнейшем исследованы методами рентгеновской дифракции и *SEM*-микроскопии.

Как показали результаты предварительных исследований, на начальной стадии создания высокого давления (до включения нагрева) происходит уменьшение среднего размера зерна частиц на 30 – 50 % (рис. 1), что связано с эффектами самомикроиdentирования и растрескивания.

Таким образом, появляется два типа частиц: частицы из основной фракции от 20 до 30 мкм и мелкие 1 – 10 мкм, которые образовались при разрушении в условиях статического нагружения.

С помощью оптического микроскопа удалось установить, что крупные частицы образуют каркас, в то время, как образовавшиеся мелкие осколочные частицы заполняют полости и пустоты, тем самым равномерно "обволакивая" основные крупные зёрна.

В дальнейшем этот ансамбль частиц под воздействием высокой темпе-

ратуры проходит стадию спекания, в которой можно выделить несколько этапов.

На первой стадии под воздействием высокой температуры (2200 °С) происходит спекание B_4C и AlB_2 в местах контактов с образованием твёрдых растворов.

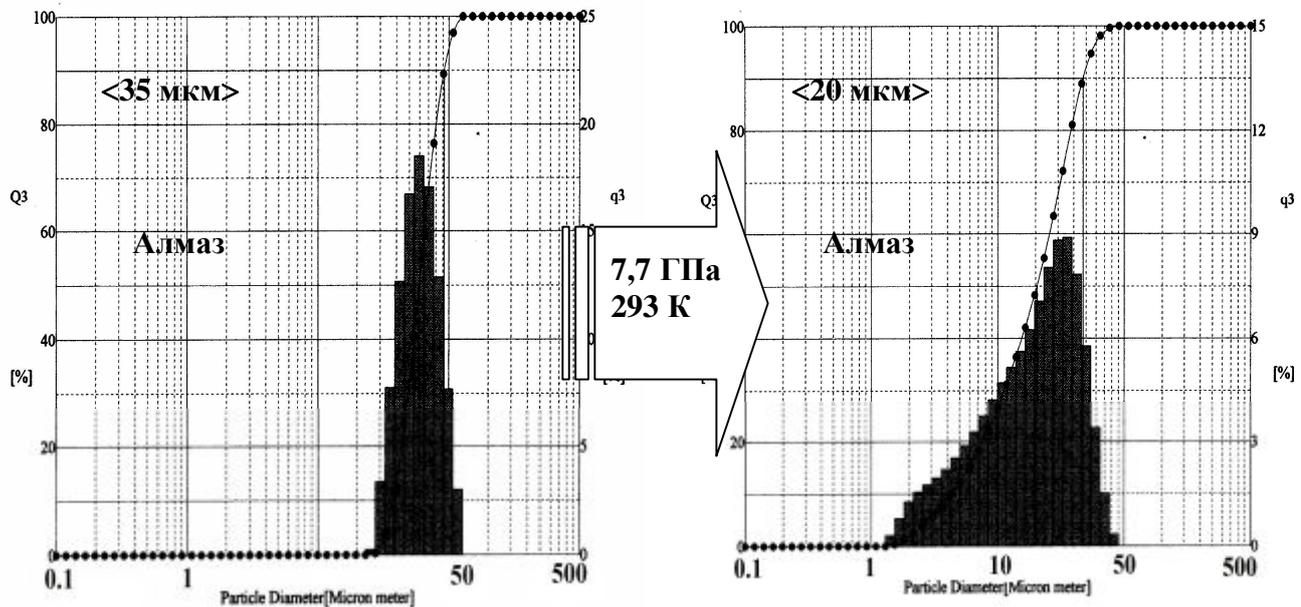


Рис. 1 – Гранулометрический состав алмазного микропорошка до и после воздействия статического давления 7,7 ГПа

Затем имеет место рекристаллизация (рис. 2), которая приводит к уменьшению размера частиц и образованию мелкозернистой структуры (0,1 – 5 мкм). Процессы рекристаллизации в данном случае отчётливо выражены для B_4C 10 масс. % и AlB_2 и, в меньшей степени, для зёрен алмаза.

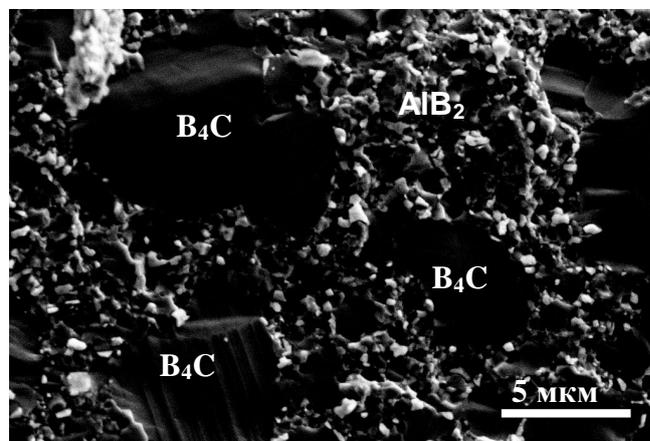


Рис. 2 – SEM-изображение поверхности излома композита полученного из системы $C_{алм.} - B_4C - AlB_2$ при 7,7 ГПа и 2200 °С

Для выбранного нами состава: алмаз 80 масс. %, B_4C 10 масс. % и AlB_2 10 масс. % в условиях высокого давления 7,7 ГПа и температуры 2200 °С происходит формирование высокопрочного композита, в котором алмазные зёрна скреплены мелкозернистыми фазами из системы $B_4C - AlB_2$.

Следует отметить, что микрорастрескивание вносит весомый вклад в гранулометрический состав только в случае хрупких материалов со значительным (≥ 20 мкм) размером исходных частиц.

Полученные компакты после спекания в условиях высокого давления были очищены от остатков материалов камеры высокого давления и из них путём механической шлифовки были изготовлены режущие пластины.

В табл. приведены некоторые их физические характеристики. Как видно из представленных данных, полученный композит является сверхтвёрдым материалом с высокой твёрдостью и трещиностойкостью и может быть применён как режущая вставка в инструменте.

Таблица – Некоторые физические характеристики композита, полученного при 7,7 ГПа и 2200 °С

HV10, ГПа	45,2
K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	5,1
Плотность, г/см ³	2,86
Термостойкость, °С	1300
Средний размер частиц, мкм	15

Таким образом, выбирая в качестве объекта такой высокохрупкий материал, как зёрна алмаза, мы можем достигать их измельчения в условиях статического сжатия, а добавки B_4C и AlB_2 способствуют реакционному спеканию, что приводит к формированию высокотвёрдых прочных композитов инструментального назначения.

Список литературы: 1. *Haines J.* The search for superhard materials: a new approach / *J. Haines, J.M. Leger* // Сверхтвёрдые материалы. – 1998. – № 2. – С. 3 – 9. 2. *Lowther J.E.* Symmetric structures of ultrahard materials / *J.E. Lowther* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2002. – Vol. 85. – P. 55 – 58. 3. *Evans A.G.* Perspective on the development of high-toughness ceramics / *A.G. Evans* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1990. – Vol. 73, № 2. – P. 187 – 206. 4. *Lutz E.H.* K^R -curve behavior of duplex ceramics / *E.H. Lutz, N. Claussen* // *Ibid.* – 1991. – Vol. 74, № 1. – P. 11 – 18. 5. *Гордеев С.К.* Композиты алмаз-карбид кремния – новые сверхтвёрдые конструкционные материалы для машиностроения / *С.К. Гордеев* // Вопросы материаловедения. – 2001. – № 3. – С. 31 – 40. 6. *Шульженко А.А.* Кристаллическая структура и свойства сверхтвёрдых фаз, образующихся в системе $B - B_2O_3 - BN_r$ в условиях высоких давлений и температур / [А.А. Шульженко, А.Н. Соколов, С.Н. Дуб и др.] //

Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 2. – С. 30 – 35. **7.** Шульженко А.А. Алмазный поликристаллический композиционный материал и его свойства / [А.А. Шульженко, В.Г. Гаргин, Н.А. Русина и др.] // Сверхтвердые материалы. – 2010. – № 6. – С. 3 – 13. **8.** Solozhenko V. 300-K Equation of State and High-Pressure stability of Al_3BC_3 / V. Solozhenko, F. Meyer, H. Hillebrecht // Journal of solid State chemistry. – 2000. – № 154. – P. 254 – 256.

Поступила в редколлегию 25.06.12

УДК 621.762

Использование высоких давлений для получения дисперсных композитов в системе $C_{ALM} - B_4C - AlB_2$ / Д.А. СТРАТИЙЧУК, В.З. ТУРКЕВИЧ, М.А. ТОНКОШКУРА, А.С. ОСИПОВ, Т.И. СМЕРНОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 127 – 131. – Бібліогр.: 8 назв.

В роботі розглянуто процеси формування високоміцних композитів в системі $C_{ALM} - B_4C - AlB_2$ за умов високого тиску (7,7 ГПа) та температури (2200 °С). Виявлено, що високі статичні тиски призводять до руйнування зерен мікропорошків шляхом самоіндентування та формування дрібнодисперсної матриці. Показано, що нагрівання отриманих в такий спосіб систем в умовах високого тиску дозволяє формувати дрібнодисперсні структури та отримувати композити з високими фізико-механічними властивостями.

In this work the processes of high-strength composites formation in the $C_{diam} - B_4C - AlB_2$ system at high pressure (7,7 GPa) and high temperature (2200 °C) were considered. It was found that high static pressure leads to the destruction of the micropowders grains by self-indentation and by formation of fine-dispersed matrix. It is shown that heating of the systems obtained by stated technique at high pressure allow to form a fine structure and to obtain composites with high physicomachanical properties.

В.П. ФРАНЧУК, д-р техн. наук, проф., НГУ, Днепропетровск,
В.П. НАДУТЫЙ, д-р техн. наук, проф., НГУ, Днепропетровск,
П.В. ЛЕВЧЕНКО, асп., ИГТМ НАН Украины, Днепропетровск

ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВИБРОГРОХОТОВ ПУТЕМ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

В статье приведены теоретические и экспериментальные исследования по разработке динамической схемы вибрационного грохота, которая позволяет повысить технологические показатели процесса классификации существующих и проектных конструкций. Представлены сравнительные зависимости эффективности грохочения и продуктивности предложенной конструкции с инерционным грохотом.

Вибрационная классификация горной массы по крупности является одной из основных операций при переработке минерального сырья. Данная операция получила широкое распространение в различных отраслях промышленности, таких как горная, строительная, металлургическая, химическая, пищевая, а также при переработке техногенного сырья. На всех этих предприятиях эксплуатируется более тысячи различных типоразмеров вибрационных грохотов, отличающиеся как конструктивно, так режимами их работы.

Дальнейшее совершенствование конструкций грохотов является очень актуальной задачей, особенно при классификации горной массы мелких и тонких крупностей. Кроме этого, предъявляются особенные требования к новым конструкциям виброгрохотов в условиях современного рынка горных машин, такие как высокие технологические показатели, низкая энерго- и металлоемкость, а также высокая износостойкость. В такие рамки производство грохотов ставится в обстановке повышающихся требований к качеству производимого сырья и промежуточных продуктов, увеличения переработки низкосортного сырья, а также роста цен на электроэнергию и расходные материалы.

Существенный научный и практический интерес представляют исследования, направленные на изучение возможности использования с целью повышения технологических показателей грохота с пространственным возбуж-

дением просеивающей поверхности. Использование вибрационного дебалансного самосинхронизирующегося привода позволяет создать достаточно простую конструкцию вибромашины, обладающую целым рядом преимуществ: малой энергоемкостью, сложным характером движения рабочего органа, способствующим интенсификации процесса самоочистки сита при классификации трудногрохотимых материалов путем применением в качестве вибрационного привода простых в использовании мотор-вибраторов.

Важным и необходимым условием эффективности процесса классификации является достаточное разрыхление просеиваемого материала. Благодаря вибрационному возбуждению просеивающей поверхности можно уменьшить длину пути частицы внутри слоя материала к поверхности сита, учитывая место их контакта, силу сцепления (адгезия) и внутреннего трения между частицами. При этом процесс вибрационного грохочения включает в себя постоянный обмен импульсами между ситом (поверхностью разделения) и перерабатываемым сырьем. Таким образом, характер вибраций сита имеет большое значение при определении величины дискретного импульса энергии передаваемого отдельной частице материала.

Целью данной работы является разработка динамической схемы виброгрохота с высокими технологическими показателями.

Основным требованием к динамической схеме грохота является обеспечение необходимого, выбранного, из условий оптимального протекания технологических процессов, закона колебаний одной из масс, являющейся ее рабочим органом. При этом динамическая схема должна обеспечить и требуемый уровень основных эксплуатационных свойств вибрационного грохота: стабильность, уравновешенность и коэффициент усиления вынуждающей силы.

На вибрационных грохотах с круговой или эллиптической траекторией колебания вращающийся вектор ускорения просеивающей поверхности оказывает незначительное влияние на транспортирование материала, которое в основном осуществляется под действием силы тяжести. Поэтому данные грохота требуют большого угла наклона сита и как следствие – увеличение габаритных размеров.

Средним звеном между пропускной способностью классификаторов с круговой и эллиптической траекторией колебаний являются вибрационные грохота с направленной траекторией колебаний рабочего органа. Неоспоримыми преимуществами данных машин является однородное по площа-

ди просеивающей поверхности поле колебаний и горизонтальное расположение короба, а для повышения возмущающего усилия привода рационально применение двух и более самосинхронизирующихся вибровозбудителей.

Для повышения технологических показателей на горизонтальных и слабонаклонных грохотах может послужить реализация предлагаемой авторами схемы размещения инерционных самосинхронизирующихся вибровозбудителей (рис. 1), при которой создаются пространственные колебания короба грохота. Динамическая схема состоит из двух дебалансных вибровозбудителей с вращающимся вектором ускорений, расположенных по бортам на расстоянии a от центра масс системы перпендикулярно поперечной оси короба машины. Плоскости вращения дебалансных масс наклонены в противоположные стороны под некоторым углом β к плоскости просеивающей поверхности.

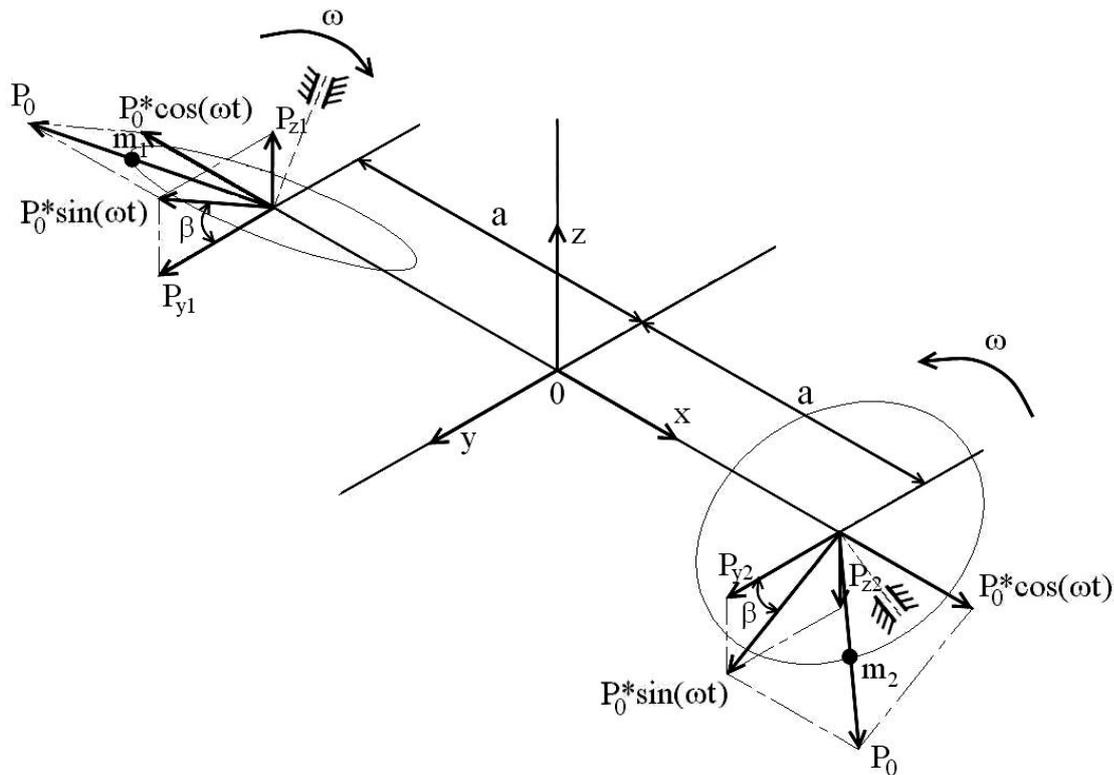


Рис. 1 – Динамическая схема грохота с двумя дебалансными вибровозбудителями

При противофазном вращении валов вибровозбудителей, дебалансы поворачиваются на соответствующие фазные углы $\varphi_1 = \omega \cdot t$ и $\varphi_2 = \pi - \omega \cdot t$, и при равенстве их неуравновешенных масс ($m_1 = m_2$) развивают равные центробежные силы инерции P_0 [1]. Проекции равнодействующих на оси Ox , Oy и Oz будут равны:

$$P_{x1} = P_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \text{ и } P_{x2} = P_0 \cdot \cos(\pi - \omega \cdot t); \quad (1)$$

$$P_{y1} = P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos(\beta) \text{ и } P_{y2} = P_0 \cdot \sin(\pi - \omega \cdot t) \cdot \cos(-\beta); \quad (2)$$

$$P_{z1} = P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \sin(\beta) \text{ и } P_{z2} = P_0 \cdot \sin(\pi - \omega \cdot t) \cdot \sin(-\beta). \quad (3)$$

Суммы проекций всех сил на каждую из трех координатных осей и сумма их моментов относительно центра (точка O), лежащего в плоскости действия сил представлены системами уравнений:

$$\begin{cases} \sum X = P_{x1} + P_{x2} = P_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) + P_0 \cdot \cos(\pi - \omega \cdot t) = 0 \\ \sum Y = P_{y1} + P_{y2} = P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos(\beta) + P_0 \cdot \sin(\pi - \omega \cdot t) \cdot \cos(-\beta) = \\ = 2 \cdot P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos(\beta) \\ \sum Z = P_{z1} + P_{z2} = P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \sin(\beta) + P_0 \cdot \sin(\pi - \omega \cdot t) \cdot \sin(-\beta) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} \sum M_x = 0 \\ \sum M_y = P_{z1} \cdot a + P_{z2} \cdot a = P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \sin(\beta) \cdot a + \\ + P_0 \cdot \sin(\pi - \omega \cdot t) \cdot \sin(-\beta) \cdot a = 2 \cdot P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \sin(\beta) \cdot a \\ \sum M_z = P_{y1} \cdot a + P_{y2} \cdot a = P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos(\beta) \cdot a + \\ + P_0 \cdot \sin(\pi - \omega \cdot t) \cdot \cos(-\beta) \cdot a = 2 \cdot P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos(\beta) \cdot a \end{cases} \quad (5)$$

Для упрощения анализа основных закономерностей движения просеивающей поверхности примем допущение – короб грохота является абсолютно жестким телом. Таким образом, действием изгибающего момента $2 \cdot P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos(\beta) \cdot a$ относительно оси Oz системы уравнений (2) можно пренебречь.

Следует отметить, что момент пары сил $2 \cdot P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \sin(\beta) \cdot a$ равный по модулю произведению модуля одной из сил на плечо пары ($2 \cdot a$) [2].

Из систем уравнений (4) и (5) следует, что при работе вибропривода на короб грохота действует гармоническая возмущающая сила $2 \cdot P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \cos(\beta)$ и момент $2 \cdot P_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \sin(\beta) \cdot a$, направленные соответственно вдоль и вокруг оси Oy , создающие поступательные поворотные колебания грохота вдоль продольной плоскости.

Следующим этапом исследований являлось проведение сравнительных испытаний технологических показателей виброгрохота с круговой траекто-

рией колебаний и с предложенной динамической схемой. Экспериментальный стенд-грохот, представленный на рис. 2, состоит из установленного на опорной раме 1 через упругие амортизаторы 2 короба 3 с просеивающей поверхностью 4. Смонтированный вибропривод 5 предназначен для создания пространственных колебаний короба, а вибровозбудитель 6 – для круговых. В качестве виброприводов как первой, так и второй схемы применялись ЭВ 634УЗ ($P_{ном} = 0,12\text{кВт}$, $\omega_{ном} = 1500\text{ об/мин}$).

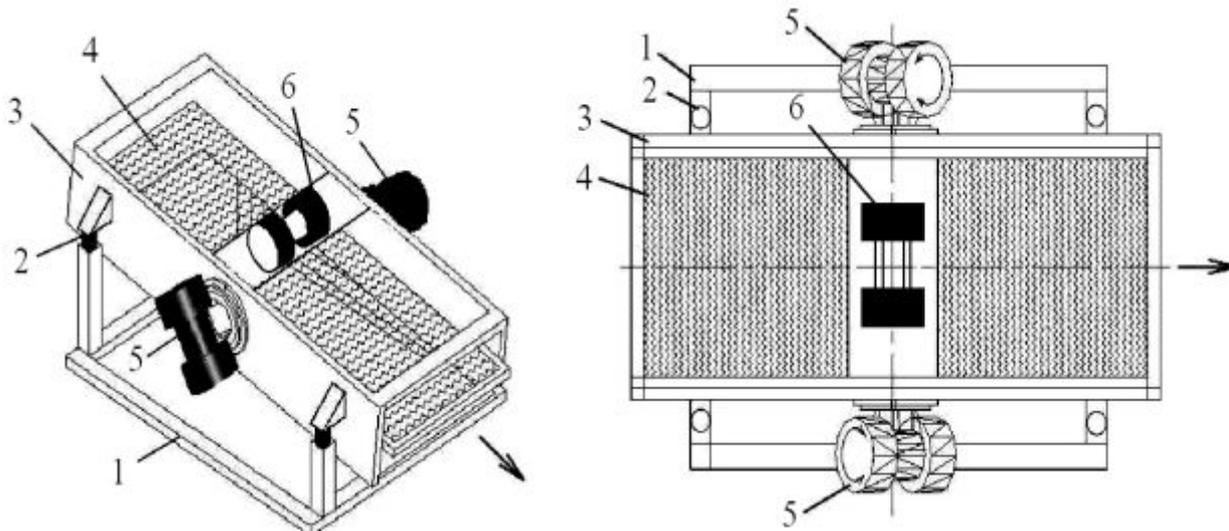


Рис. 2 – Конструкция экспериментального стенда-грохота: 1 – рама; 2 – амортизаторы; 3 – короб; 4 – просеивающая поверхность; 5 – вибропривод (усовершенствованный); 6 – инерционный вибровозбудитель.

Результаты сравнительных испытаний при разделении гранитного отсева (класс -10 мм) массой 50кг представлены в виде графиков зависимости технологических показателей процесса – производительности грохота по исходному питанию и эффективности процесса классификации с пространственной (Q_n и E_n) и вращательной (Q_v и E_v) траекторией колебаний рабочего органа.

Зависимость технологических показателей процесса классификации от частоты вращения вала вибровозбудителя ω (об/мин) представлена на рис. 3, из которого видно, что характер зависимости, как при круговых, так и при пространственных колебаниях короба, одинаков. Следует отметить, что эффективность грохочения гранитного отсева на всем исследуемом диапазоне ω при работе грохота с предложенной динамической схемой на 7 – 10 % выше, при большей на 2 – 3 % производительности по исходному питанию (в пределах частот $1300 \leq \omega \leq 1800\text{ об/мин}$).

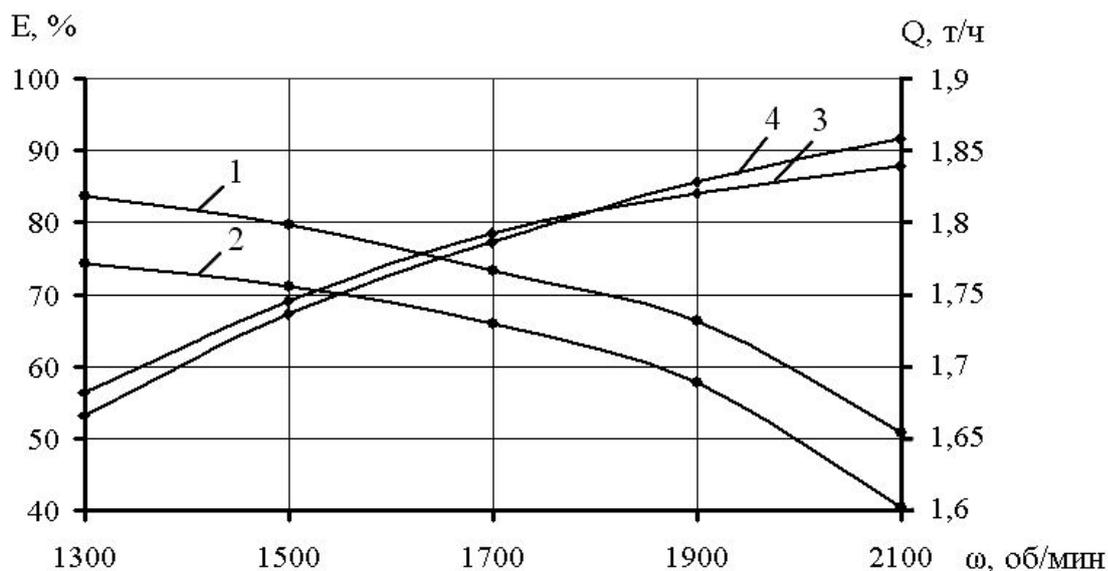


Рис. 3 – Зависимость технологических показателей от частоты вращения вала вибро-возбудителя: 1 – $E_n(\omega)$; 2 – $E_e(\omega)$; 3 – $Q_n(\omega)$; 4 – $Q_e(\omega)$

На рис. 4 показана экспериментальная зависимость технологических показателей процесса грохочения от влажности разделяемого материала.

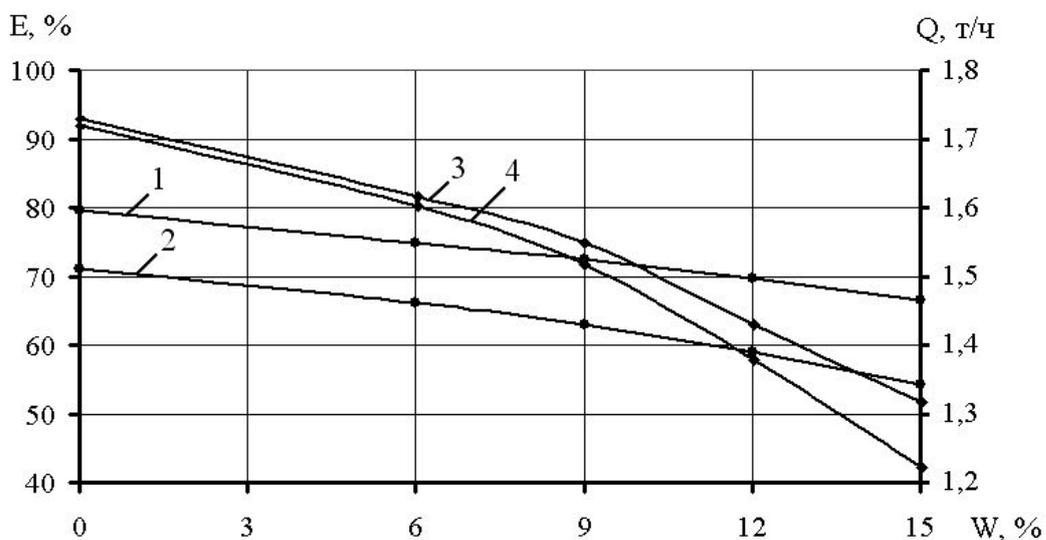


Рис. 4 – Зависимость технологических показателей от влажности грохотимого материала: 1 – $E_n(W)$; 2 – $E_e(W)$; 3 – $Q_n(W)$; 4 – $Q_e(W)$

Как и на предыдущем графике, зависимость эффективности классификации у схемы грохота с пространственными колебаниями просеивающей поверхности выше, чем с круговыми. Существенное отличие данного показателя (10 – 12 %) отмечается при разделении материала с содержанием влаги свыше 9 %. При этом наблюдается значительное повышение разницы между

производительностями исследуемых динамических схем, которая достигает отметки в 8 % при грохочении гранитного отсева с влажностью ≈ 15 %.

Выводы.

Предлагаемая динамическая схема грохота с двумя самосинхронизирующимися инерционными вибровозбудителями работающие в противофазном режиме, позволяет создать поступательные поворотные колебания короба грохота вдоль своей продольной плоскости.

Интенсификация движения зерен по просеивающей поверхности в продольном и поперечном направлениях, то есть движение зерен по зигзагообразным траекториям, позволяет увеличить длину пути прохождения зерен по просеивающей поверхности и более эффективно использовать площадь сита по его длине. При этом повышаются технологические показатели процесса классификации.

Список литературы: 1. Вибрации в технике: справочник / [Под ред. Э.Э. Лавендела]. – М.: Машиностроение, 1981. – Т. 4: Вибрационные процессы и машины. – 1981. – 509 с. 2. Бухгольц Н.Н. Основы курса теоретической механики. / Н.Н. Бухгольц. – М., Наука, 1969. – Часть 1: Кинематика, статика, динамика материальной точки. – 1969. – 468 с.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 622.74: 621.928.235

Повышение технологических показателей виброгрохотов путем совершенствования динамической схемы / В.П. ФРАНЧУК, В.П. НАДУТЫЙ, П.В. ЛЕВЧЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 132 – 138. – Бібліогр.: 2 назв.

В статті представлені теоретичні та експериментальні дослідження з розробки динамічної схеми вібраційного грохота, яка дозволяє підвищити технологічні показники процесу класифікації існуючих та проєктованих конструкцій. Представлені порівняльні залежності ефективності грохочення та продуктивності запропонованої конструкції з інерційним грохотом.

In the articles presented theoretical and experimental researches are from development of dynamic chart of screen oscillation that allows promoting the technological parameter of classification process of existent and designed constructions. The presented comparative dependences of screening efficiency and productivity of the offered construction are with an inertia screen.

Г.Я. ШАЕВИЧ, д-р РАЕН, исполнительный директор,
ООО «ИНТА-СТРОЙ», Омск, Россия

ОБОРУДОВАНИЕ ФИРМЫ «ИНТА – СТРОЙ» ИЛИ НОВОЕ – ЭТО НЕ ЗНАЧИТ ЗАБЫТОЕ СТАРОЕ

В статье рассмотрено помольное и прессовое оборудование, а так же для подготовки сырья, спроектированное ООО «ИНТА-СТРОЙ». Оборудование отличается прогрессивными конструкторскими и технологическими решениями, делающими его надежным, простым в настройке и легким в эксплуатации.

Посещая в течение 20 лет основные керамические форумы, как отечественные, так и зарубежные, прихожу к мысли, что это все было из года в год. Машины, созданные более 50 лет, совершенствуются с использованием новых материалов, насыщаются новыми системами управления и контроля, но по существу остаются теми же: созданными более 50 лет. А за это время появились новые современные строительные материалы и технологии, которые созданы в лабораториях, а переносятся на известные машины, технологические возможности которых ограничены. Вот и выходит, что в лабораториях получают отличные образцы, но в промышленном производстве изделия гораздо хуже по качеству и требуют еще технологических доводок, а в большинстве случаев – установки дополнительных машин, что резко сказывается на конечном продукте.

Компания «ИНТА-СТРОЙ» специализируется на создании оборудования и технологии в кирпичной промышленности. За эти годы создан ряд уникальных машин в различных переделах керамической промышленности, которые тяжело, но пробивают себе дорогу.

Установка для подготовки минеральных веществ. «Каскад» – одна из таких установок (рис. 1).

«Каскад» используется для переработки сырья, решая большинство задач в глиноподготовке (как при полусухом способе прессования, так и при пластическом формовании). Установка обеспечивает камневыделение, гомогенизацию сырья, улучшая его технологические свойства.

Установка работает следующим образом (рис. 2): в бункер засыпают сырье (глину) с влажностью от 18 до 23 %, которая шнеком подается к камне-

выделительной решетке с пазами и продавливаются через пазы в первую зону смешивания.

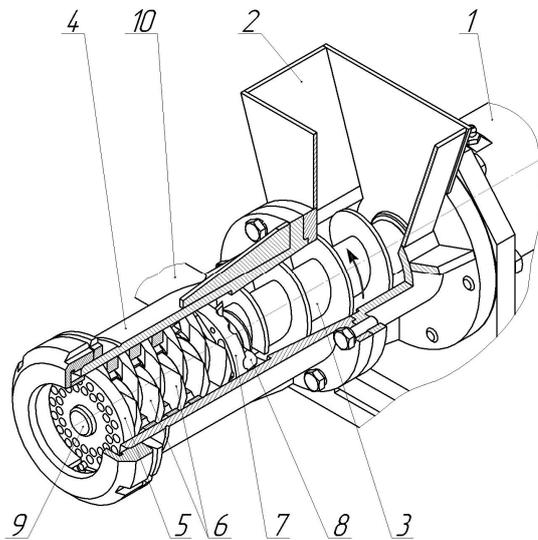


Рис. 1 – Установка «Каскад-1»: 1 – привод, 2 – бункер, 3 – шнек, 4 – корпус, 5 – решетка, 6 – нож, 7 – решетка камневыведения, 8 – камневыведительный нож, 9 – вал, 10 – канал камневыведителя.

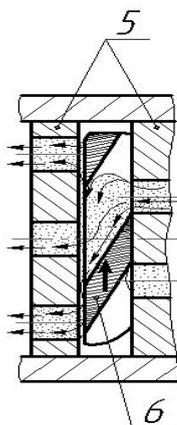


Рис. 2 – Схема рабочего элемента: 5 – решетка, 6 – нож

Камни, находящиеся в глине, ножом сдвигаются по канавкам радиально решетки к периферии и выводятся через канал из корпуса. Очищенная от камней глина срезается с решетки ножом и подается к следующей решетке, где протирается, продавливается и перемешивается пока не пройдет все зоны: 4 ножа и 4 решетки. Шнек и ножи приводятся во вращение одним валом. Нож выполняет двойную функцию, с одной стороны – срезает, с другой стороны – выполняет роль шнека, подавая к следующей решетке. Сырье, пройдя путь всех ножей и решеток, повышает свои технологические свойства.

Таким образом, переработка сырья на установке «Каскад» повышает пластичность и однородность его массы, что сказывается на продукте после формования и обжига: прочность кирпича повышается на 50 – 70 %.

Установка – незаменимая машина и в объемном окрашивании кирпича.

В настоящее время разработаны и большей частью испытаны установки производительностью от 60 кг/ч до 50 т/ч.

Пресс полусухого прессования. Еще одна уникальная машина – пресс полусухого прессования ШЛ-403Б (рис. 3). Почему уникальная? Да все очень просто, во-первых, подобной машины нет, а во-вторых, с его помощью можно получать изделие – кирпич с прочностными характеристиками М 400 и выше. Пресс, часть завода ШЛ 400, успешно трудится более 2-х лет, производя достойную продукцию – кирпич церковный с размером 190×90×40.

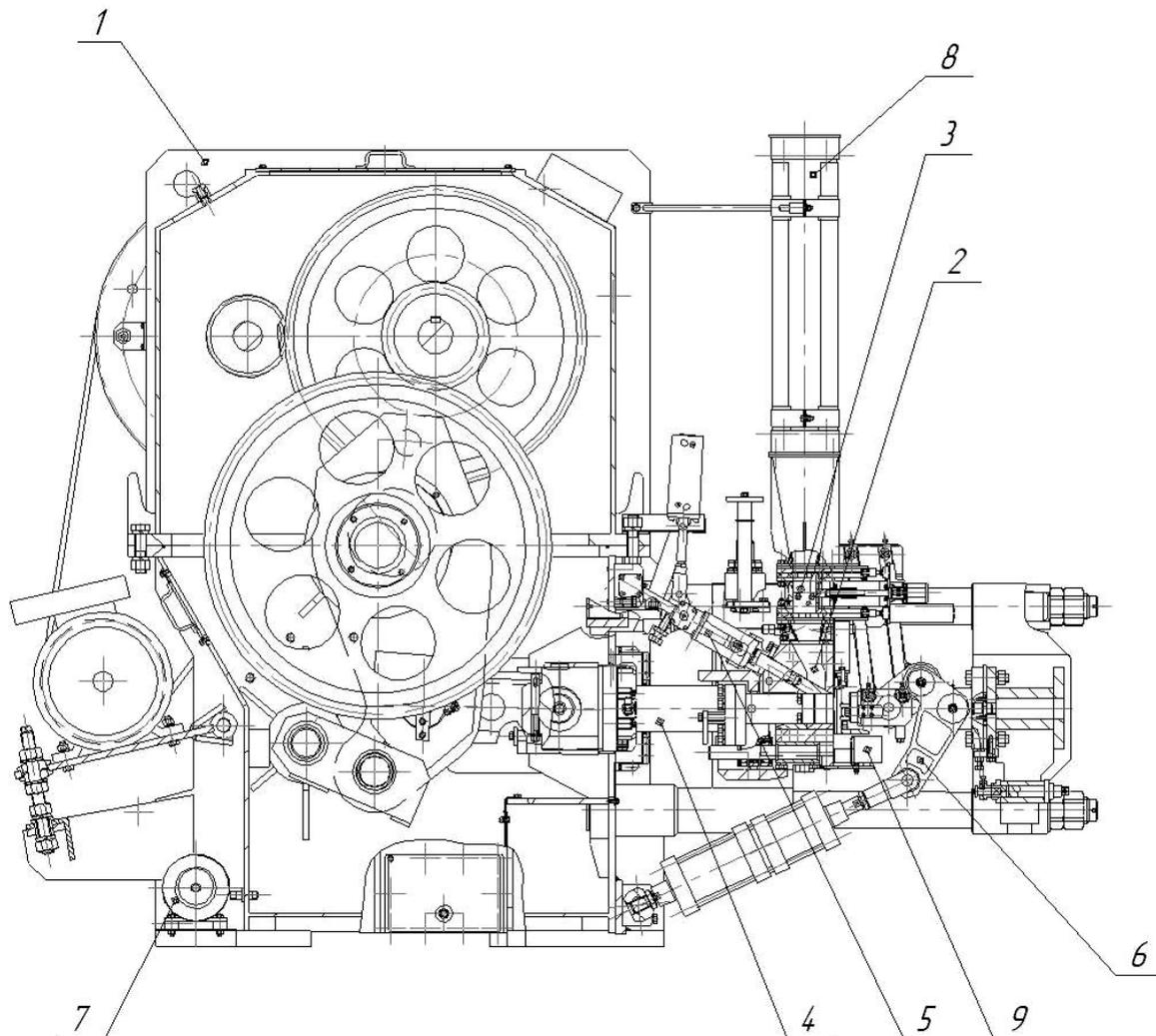


Рис. 3 – Пресс ШЛ-403Б: 1 – корпус, 2 – камера прессования, 3 – дозатор с предкамерой, 4 – прессующий ползун, 5 – шиберное устройство, 6 – затвор, 7 – система смазки, 8 – загрузочная шахта, 9 – сортировочное устройство.

Краткая характеристика ШЛ-403Б: пресс механический двустороннего действия с пневматическим приводом вспомогательных механизмов, развивает усилие 70 тонн, размеры кирпича 190×90×40.

Крутящий момент от электродвигателя через клиноременную передачу и две пары зубчатых колес передается на кривошипно-кулисный механизм, где вращательное движение эксцентрика преобразуется в возвратно-поступа-

тельное перемещение ползуна с пуансоном. Пуансон перемещается в канале матрицы и на прямом ходе прессует и выталкивает кирпич-сырец. С противоположной стороны канал матрицы перекрывается затвором, который к концу прессования движется навстречу прессующему поршню и обеспечивает двустороннее воздействие на сырец. Затвор открывается в момент достижения заданной толщины сырца и номинального усилия для выталкивания кирпича из матрицы. Рабочие поверхности прессующего и запирающего пуансонов при работе подогреваются до температуры 80 – 100 °С для уменьшения налипания глины на металл. Сечение канала матрицы и форма пуансонов обеспечивают получение скруглений на поперечных гранях кирпича и фасок по периметру постелей. Это улучшает декоративные свойства изделия – кирпича.

Для засыпки верх матрицы выполнен в виде задвижки, приводимой пневмоцилиндром через рычажный механизм. Необходимый объем пресс-порошка отмеряется дозатором. Величина засыпки корректируется автоматически в зависимости от толщины кирпича. Этим достигается точность в пределах 0,5 мм. Работа всех механизмов синхронизирована программой управления и контролируется автоматически.

На сегодняшний день разработан пресс ШЛ-303Б для производства кирпича форматом 250×120×65, усилием 120 тонн, разрабатывается пресс на старорусский формат 290×140×65.

Проведенные исследования пресса ШЛ-403Б позволили сделать вывод о его высоких технологических характеристиках и о перспективе возрождения способа полусухого прессования в кирпичной промышленности. Для специалистов огнеупорной промышленности пресс ШЛ-403Б также представляет интерес, так как применение высокого удельного давления позволяет получить высокую плотность прессовки и прочность обожженных изделий в пределах 30 – 60 МПа и более.

Мельницы. Сегодня только самый ленивый не говорит о нанотехнологиях и наночастицах, работая с измельчением различных материалов, добиваясь финансирования и грантов.

Мы же, не претендуя на гранты по нанотехнологиям, будем говорить о тонком измельчении материалов и разработанных в нашем институте мельницах, не касаясь в рамках данной статьи технологических аспектов применения таких машин.

Что же заставило нас взяться за разработку такого оборудования?

Во-первых, это отсутствие высокопроизводительных и эффективных мельниц тонкого помола для непрерывных технологических процессов. Во-вторых, это ситуация, когда в производстве применяется устаревшая техника, технические характеристики которой весьма далеки от оптимальных показателей. В-третьих, это опять же несоответствие лабораторных результатов и результатов, полученных в реальной технологии.

Широко используемые в различных отраслях шаровые мельницы не позволяют быстро получать особо тонкий помол и имеют низкую эффективность по затратам электроэнергии на тонну продукции.

В последнее время для непрерывных техпроцессов получили распространение виброцентробежные мельницы разных изготовителей, мало чем отличающиеся друг от друга.

Практический опыт лег в основу разработанной вибропланетарной мельницы «Пурга» (рис. 4), движение шаров в которой аналогично их траектории в планетарной мельнице, однако барабаны не вращаются, а приводятся в движение эксцентриковым валом.

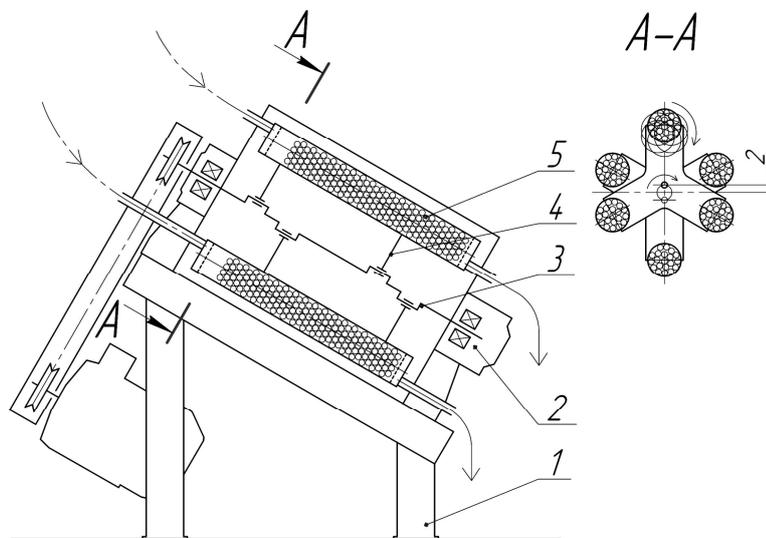


Рис. 4 – Кинематическая схема вибропланетарной мельницы «Пурга»: 1 – рама, 2 – подшипниковые опоры, 3 – эксцентриковый вал, 4 – водила, 5 – барабан

В целях дальнейшей оптимизации мельниц нами был опробован ряд вариантов и проведены эксперименты с четырьмя различными мелющими элементами: шарами, дисками, цельбепами, стержнями.

В результате за основу следующей мельницы был выбран пятый мелющий элемент – пружина. Несмотря на то, что нам неизвестно о применении пружин в реальных конструкциях мельниц, наш выбор основывался на том,

что, при прижатии пружины за счет центробежных сил к цилиндрической обечайке возникают вибрации витков пружины вдоль её оси, что должно способствовать помолу и перетиранию материала. Также возникают вибрации витков на скручивание, причем эти вибрации находятся в ультразвуковом диапазоне, что также будет влиять на диспергирование материала. На основе исследований была сконструирована и изготовлена мельница «Вьюга» (рис. 5).

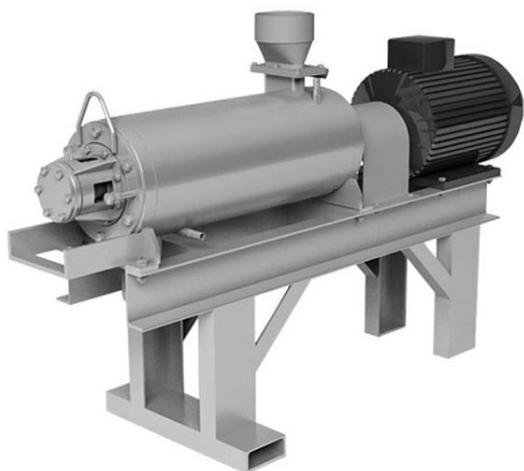


Рис. 5 – Мельница «Вьюга»

Мельница весьма проста по конструкции и состоит из горизонтально расположенного цилиндрического корпуса, в котором смонтирован ротор с мелющими пружинами. Привод ротора осуществляется электродвигателем.

При вращении вала мельницы пружины, увлекаемые во вращение ведущими осями, обкатываются по внутренней поверхности корпуса, измельчая и одновременно продвигая материал от загрузки к выгрузке. Наши надежды на эффективность мельницы с

пружинами в качестве мелющих тел оправдались: генерация мощных колебаний широкого спектра, в частности, в ультразвуковом диапазоне способствует хорошему помолу материала.

Был проведен анализ по определению дисперсности Вольского песка после размолла на мельницах «Вьюга 3К» и «Пурга 2» (рис. 6, в таблице)

Использование «Вьюги» при подготовке минеральных добавок, вводимых в состав шихты при производстве кирпича, позволило применять гранулированный доменный шлак не только в качестве отошающей добавки, но и получить керамические изделия светлых тонов.

Значительным преимуществом данных мельниц является возможность их использования не только для размолла сухих материалов, но и для активации суспензий, например, глиняного шликера. Данный факт делает мельницы серии «Вьюга» незаменимыми при механической активации смесей.

Существенным недостатком мельницы является повышенная шумность, выходящая за допустимые нормы, поэтому рекомендуется устанавливать её в отдельной шумоизолированной кабине.

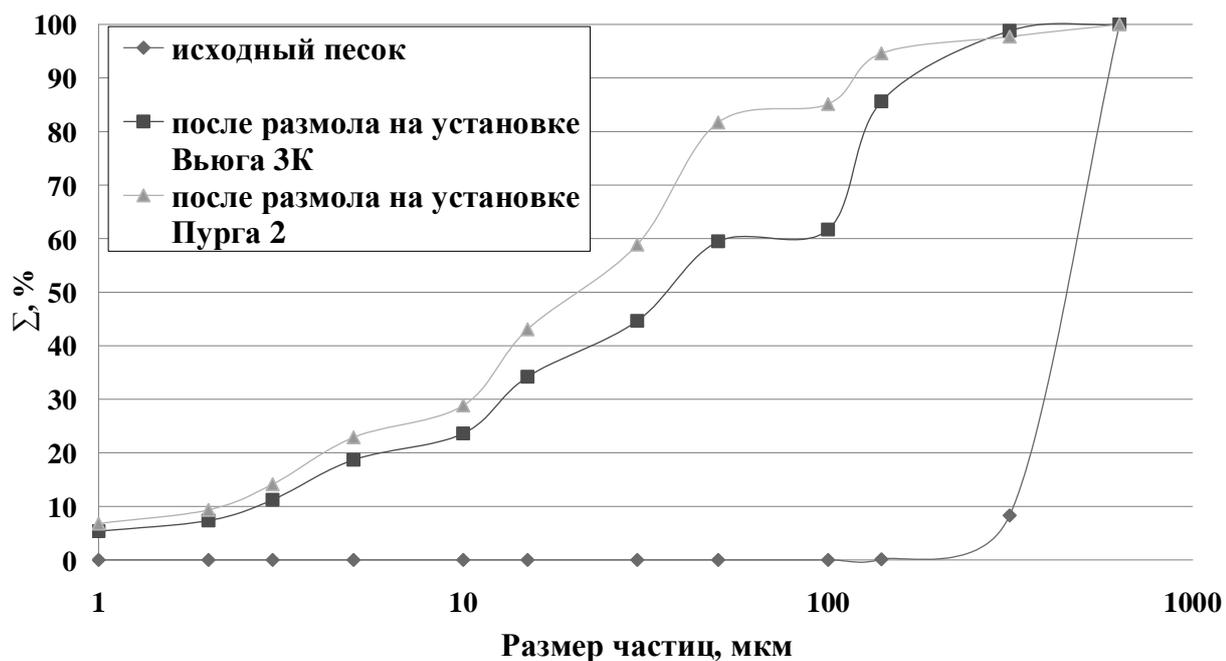


Рис. 6 – Распределение частиц стандартного Вольского песка после размолы на мельницах «Вьюга 3К» и «Пурга 2»

Таблица – Интегральное распределение размеров частиц стандартного Вольского песка после размолы на мельницах «Вьюга 3К» и «Пурга 2»

Фракция, мкм	Содержание, %		
	исходный песок	после размолы на установке	
		«Вьюга 3К»	«Пурга 2»
630	100,0	100,0	100,0
315	8,3	98,8	97,7
140	0,1	85,6	94,6
100	0,0	61,7	85,1
50	0,0	59,5	81,7
30	0,0	44,6	58,9
15	0,0	34,2	43,1
10	0,0	23,6	28,9
5	0,0	18,7	22,9
3	0,0	11,2	14,1
2	0,0	7,3	9,4
1	0,0	5,4	6,8
Производительность, кг/ч		1000	200

Спроектированы лабораторная пружинная мельница «Вьюга 1» и промышленные установки «Вьюга 3» и «Вьюга 5». Перед коллективом разработчиков стоит задача расширения типоряда мельниц «Вьюга» более производи-

тельными машинами.

Сравнивая мельницы «Пурга» и «Вьюга» отметим, что «Пурга» обладает более высоким качеством помола, однако «Вьюга» более проста по конструкции, а в некоторых случаях, где требуется УЗВ-диспергирование, просто незаменима (например, при роспуске глиняных суспензий) [1 – 6].

Таким образом, институтом разработаны и поставлены на серийное производство два типоразмерных ряда мельниц, каждая из которых займет своё место в непрерывных технологических процессах.

Выводы. Практический опыт показал, что использование нашего инновационного оборудования, защищенного патентами, позволяет не только сделать технологический процесс проще, но и значительно улучшить качество выпускаемой продукции, снизив ее себестоимость.

Список литературы: 1. Шлегель И.Ф. Проблемы полусухого прессования кирпича / И.Ф. Шлегель // Строительные материалы. – 2005. – № 2. – С. 18 – 19. 2. Шлегель И.Ф. Пресс полусухого прессования ШЛ-303А / И.Ф. Шлегель, П.Г. Гришин, Ю.А. Иликбаев // Строительные материалы. – 2003. – № 2. – С. 15. 3. Шлегель И.Ф. Промышленная установка «Каскад-13» для глиноподготовки / [И.Ф. Шлегель, Г.Я. Шаевич, В.А. Астафьев и др.] // Строительные материалы. – 2005. – № 10. – С. 30. 4. Шлегель И.Ф. Установка «Каскад» для кирпичной промышленности / [И.Ф. Шлегель, Г.Я. Шаевич, Л.А. Карабут и др.] // Строительные материалы. – 2005. – № 2. – С. 20 – 22. 5. Шлегель И.Ф. Оборудование компании «ИНТА-СТРОЙ» для тонкого помола / [И.Ф. Шлегель, Г.Я. Шаевич, С.Г. Макаров и др.] // Новые огнеупоры. – 2012. – № 3. – С. 54. 6. Шлегель И.Ф. Новое поколение глиноперерабатывающих установок «Каскад» / [И.Ф. Шлегель, Г.Я. Шаевич, А.В. Носков и др.] // Строительные материалы. – 2008. – № 4. – С. 34 – 35.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 666.3.022

Оборудование фирмы «ИНТА – СТРОЙ» или новое – это не значит забытое старое / Г.Я. ШАЕВИЧ // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 139 – 146. – Бібліогр.: 6 назв.

У статті розглянуто помольне і пресове обладнання, а так само для підготовки сировини, спроектоване ООО «ИНТА-СТРОЙ». Обладнання відрізняється прогресивними конструкторськими і технологічними рішеннями, що роблять його надійним, простим в налаштуванні і легким в експлуатації.

The article considers the grinding and pressing equipment, as well as for the preparation of raw materials, designed by «ИНТА-СТРОЙ» Ltd. The equipment is different progressive design and technological solutions that make it reliable, easy to configure and easy to use.

Е.В. ШТЕФАН, д-р техн. наук, проф., НУХТ, Київ

Д.В. РИНДЮК, асистент, НУХТ, Київ

ВИЗНАЧЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ НАВАНТАЖЕНЬ В ЕЛЕМЕНТАХ ОБЛАДНАННЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ПАЛИВНИХ ПЕЛЛЕТ

Розглянуто приклад практичного використання розробленого методу визначення конструкційних параметрів обладнання в технології гранулювання біомаси при виробництві паливних гранул.

Постановка задачі. Інтенсифікація процесів ущільнення дисперсних матеріалів, таких як лузга соняшника та гречки, солома, висівки, жом, пивна дробина, деревна стружка та ін., що особливо помітна останнім часом при виробництві твердого біопалива, обумовлює усе більш жорсткі вимоги до показників ефективності роботи основних технологічних систем.

Тому при проектуванні таких машин і апаратів необхідне визначення взаємозв'язку між конструктивними (розміри робочих зон машин, форма й швидкості руху робочих органів і т.п.) і технологічними (продуктивність машини, тиск, температура, фізико-механічні характеристики оброблюваного матеріалу й т.п.) параметрами.

Традиційний підхід до проектування такого типу встаткування заснований на емпіричних залежностях і експериментальному досвіді і не дозволяє дати кількісну оцінку взаємовпливу конструктивно-технологічних параметрів процесів обробки й структурно-механічних характеристик сировини [1].

Це обумовлює актуальність розроблення процесів ущільнення подібних дисперсних матеріалів та відповідних технологічних систем.

Аналіз останніх досліджень. В роботах [2, 3] запропонована методика дослідження взаємовпливу конструктивно-технологічних параметрів у процесах обробки дисперсних матеріалів.

Методика основана на математичному моделюванні процесу екструзії дисперсних матеріалів крізь отвори пресуючого обладнання [4, 5].

Методика дозволяє врахувати конструктивні особливості технологічного обладнання та реологічні властивості сировини [6].

Дана робота присвячена практичному використанню розробленої методики при визначенні експлуатаційних навантажень на пресуючий патрубок екструдера для виробництва паливних пеллет.

Розглянуто типову схему виробництва паливних пеллет, в якій пресуючий шнек нагнітає сировину у пресуючий патрубок (рис. 1).

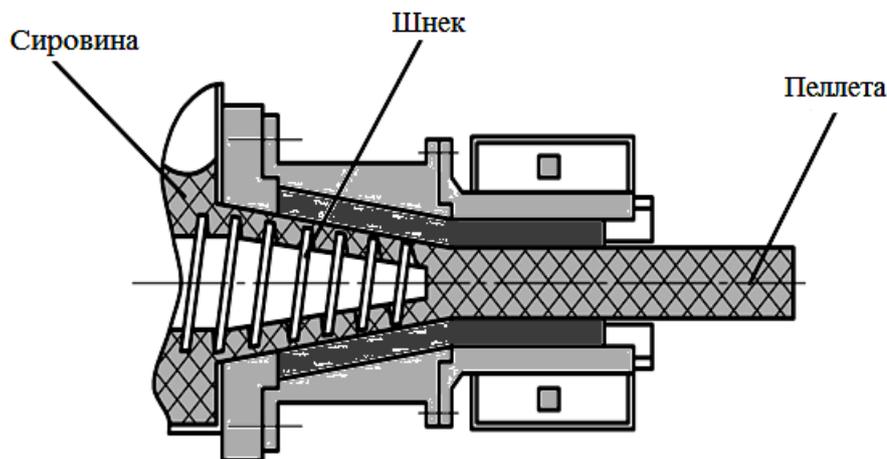


Рис. 1 – Вузол пресування екструдера

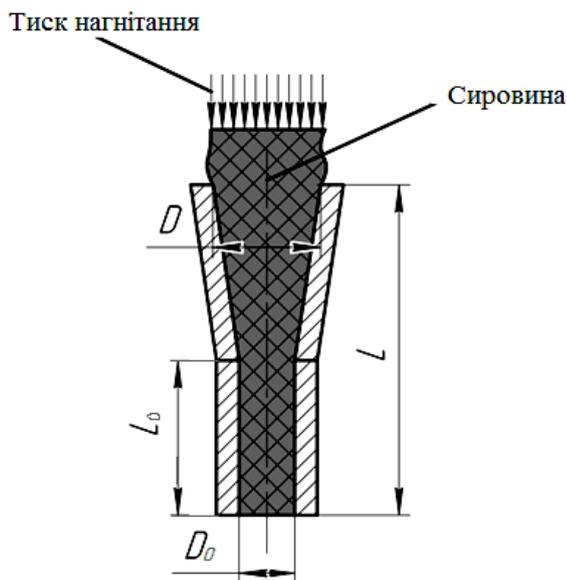


Рис. 2 – Розрахункова схема екструзії матеріалу у отворі пресуючого патрубку

першого матеріалу (лушпиння гречки) у пресуючому патрубку. отримані результати дозволили визначити розподілення кінематичних та силових параметрів у процесі пресування (рис. 3) що покладено в основу при формулюванні граничних умов для розрахунку параметрів жорсткості та міцності конструкції пресуючого патрубку (рис. 4).

Ключова технологічна операція відбувається в пресуючому вузлі екструдера – ущільнення сировини екструзією через пресуючий патрубок.

Для врахування впливу конструктивних параметрів пресуючого патрубку на закономірності руху сировини в процесі її екструзії, розроблена розрахункова схема (рис. 2), яка враховує геометричні розміри каналу: довжини L та L_0 , діаметри D та D_0 і кут нахилу похилої ділянки патрубку.

Враховуючи осьову симетрію, у розрахунках розглядаємо половину меридіонального перерізу патрубку.

Згідно розробленої методики [2, 3, 4], виконано комплекс обчислювальних експериментів по дослідженню процесу проходження дисперсного матеріалу (лушпиння гречки) у пресуючому патрубку.

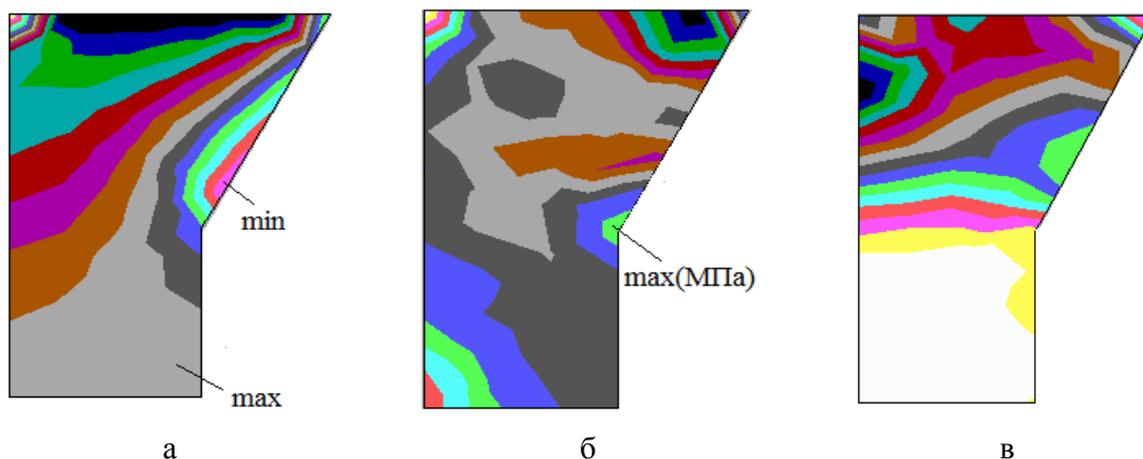


Рис. 3 – Розподілення осевих переміщень (а), гідростатичного тиску (б) та радіальних напружень в матеріалі

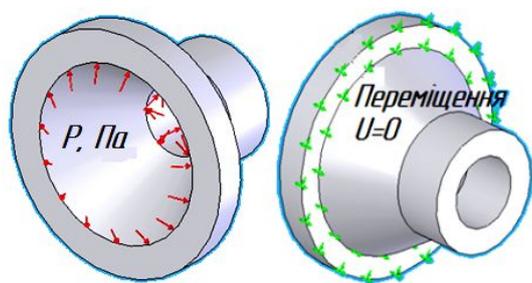


Рис. 4 – Розрахункова схема пресуючого патрубку

Схема враховує конструктивні особливості патрубка, умови його закріплення та навантаження, що на нього діють.

В якості прикладу, розрахунок було проведено з використанням типового матеріалу, який використовується для виготовлення пресуючого патрубка, легрована сталь 45хе з межею міцності 620 МПа. Виконані розрахунки показали, що напруження, які виникають в даній деталі в зоні переходу від похилої ділянки до горизонтальної досягають величини 768 МПа, що значно перевищує межу міцності матеріалу (рис. 5).

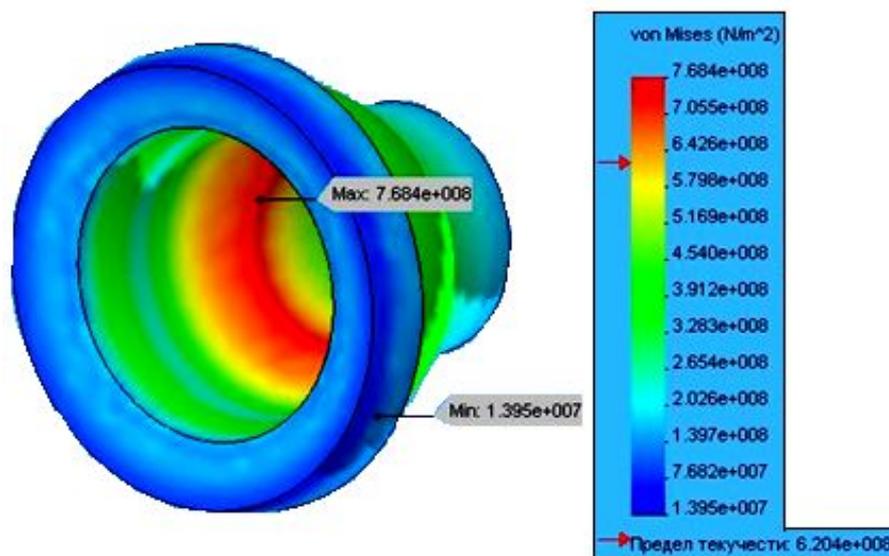


Рис. 5 – Розподілення еквівалентних напружень по поверхні деталі

Для вирішення проблеми недостатньої міцності пресуючого патрубку існує декілька шляхів, наприклад: зміна геометричних параметрів патрубка або зміна конструкційного матеріалу на більш міцний.

Висновки.

Отже розроблена методика, що основана на математичному моделюванні, дає можливість визначити експлуатаційні навантаження у обладнанні при виробництві паливних пеллет з урахуванням основних конструктивно-технологічними параметрів екструдера та реологічних властивостей сировини. Методику доцільно використати при проектуванні пресового обладнання для виробництва паливних гранул.

Список літератури: 1. *Классен Н.П.* Гранулирование / *Классен Н.П., Гришаев И.Г., Шомин И.П.* – М.: Химия, 1991. – 240 с. 2. *Штефан Є.В.* Информационная технология проектирования технологического оборудования для механической обработки дисперсных материалов / *Є.В. Штефан* // *Обработка дисперсных материалов и сред. Теория, исследования, технологии, оборудование.* – 2002. – Вып. № 12. – С. 72 – 78. 3. *Риндюк Д.В.* Розробка метода визначення оптимальних конструктивно-технологічних параметрів преса-гранулятора / *Риндюк Д.В., Штефан Є.В.* // *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій.* – 2006. – Вип. 28, Т. 2. – С. 202 – 205. 4. 30058 У Україна, МПК (2006) В01J2/00. Спосіб визначення оптимальних конструктивно-технологічних параметрів преса-гранулятора / *Штефан Є.В., Риндюк Д.В.*; заявник і патентовласник НУХТ. – № u200711256; заявл. 11.10.07; опубл. 11.02.08. 5. *Штефан Є.В.* Визначення конструктивно-технологічних параметрів процесів переробки харчових матеріалів холодною екструзією / *Штефан Є.В., Засць Ю.О., Риндюк Д.В.* // *Комбікормова промисловість України.* – 2006. – №5 (18). – С. 16 – 20. 6. *Штефан Є.В.* Використання методів математичного моделювання для проектування вузлів преса-гранулятора / *Штефан Є.В., Риндюк Д.В.* // *Механіка та інформатика: III-я Міжнар. конф. молодих вчених.: збірник стат.* – Хмельницький, 2005. – С. 172 – 175.

Поступила в редколегію 28.08.12

УДК 669.01:621.9

Визначення експлуатаційних навантажень в елементах обладнання при виробництві паливних пеллет / *Є.В. ШТЕФАН, Д.В. РИНДЮК* // *Вісник НТУ «ХП».* – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 147 – 150. – Бібліогр.: 6 назв.

Рассмотрен пример практического использования разработанного метода определения конструкционных параметров оборудования в технологии гранулирования биомассы при производстве топливных гранул.

The example of the practical use of the developed method of determination of construction parameters of equipment is considered in technology of granulation of biomass at the production of fuel granules.

П.Н. ЩЕРБАКОВ, канд. техн. наук, доц.,
ГВУЗ «НГУ», Днепропетровск

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДРОБЛЕНИЯ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПОРОД

Выполнены теоретические и лабораторные исследования способа дробления пород при совместном воздействии на них механической нагрузкой и электрическим полем УВЧ. Рассмотрены физические процессы, возникающие при этом в кристаллах кварца, сделан вывод о перспективности резонансного дробления и измельчения железных руд. По результатам исследований разработана конструкция дробилки, новизна которой защищена патентом Украины.

В национальном горном университете на уровне изобретения разработан способ дробления кварцесодержащих пород, например, железных руд, предусматривающий совместное использование механической нагрузки и электрического поля УВЧ [1].

Железная руда, как известно, представляет собой сложную по составу среду с поликристаллической структурой, поэтому ее электромагнитные свойства определяются совокупными свойствами составляющих кристаллов.

Ограничимся первым приближением, считая, что среда состоит только из кристаллов кварца, а каждое зерно обладает электрической осью (пьезоосью). Это дает возможность учесть прямой и обратный пьезоэффекты. Кварц относится к ионным кристаллам, поэтому любой его атом или ион может одинаково сильно взаимодействовать со всеми соседними атомами или ионами, в связи с чем весь кристалл можно рассматривать как отдельную молекулу. С другой стороны, каждый кристалл кварца обладает набором резонансных частот. Принятое допущение позволяет использовать модель гармонического осциллятора. Под влиянием электромагнитного поля и механической нагрузки осциллятор совершает вынужденные колебания и становится эквивалентным электрическому диполю, момент которого пропорционален напряженности электрического поля и силе приложенной механической нагрузки.

Уравнение гармонического осциллятора имеет вид [2, 3]:

$$M(\bar{r})'' + M\gamma(\bar{r})' + M\omega_0^2\bar{r} = \bar{F}_{\text{вн}}, \quad (1)$$

где \bar{r} – относительное смещение кристаллических решеток положительных и отрицательных ионов; γ – коэффициент трения; $\bar{F}_{вн}$ – внешняя вынуждающая сила; ω_0 – собственная круговая частота колебаний осциллятора; M – приведенная сила ионов.

Это векторное уравнение можно представить системой трех скалярных уравнений по каждой координатной оси. Направим ось Oy вдоль линии действия механической силы и ограничимся анализом деформации кристалла по этому направлению, используя соответствующее уравнение системы:

$$My'' + M\gamma y' + M\omega_0^2 y = F_{вн}. \quad (2)$$

При совместном воздействии электромагнитного поля и механической нагрузки на кристалл кварца возникают следующие три силы: механическая F , сила, обусловленная прямым пьезоэффектом $F_{np} = \alpha_1 EF$ и сила, вызванная обратным пьезоэффектом $F_{об} = \alpha_2 E$. В этой модели не учитываются электрострикционные силы, т.к. они квадратичны по полю. Выразим $F_{вн}$ через сумму указанных сил, тогда:

$$My'' + M\gamma y' + M\omega_0^2 y = \alpha_1 EF + \alpha_2 E, \quad (3)$$

где E – напряженность электрического поля; α_1, α_2 – коэффициенты пропорциональности.

Если электрическое поле, действующее на кристалл, меняется синусоидально во времени, то $E = A_0 \cos \omega t$, где A_0 – амплитуда колебаний электрического поля; ω – круговая частота колебаний.

Механическая сила равна:

$$F = P \nu t, \quad (4)$$

где P – величина прикладываемой механической нагрузки; ν – скорость нагрузки.

С учетом изложенного, уравнение гармонического осциллятора приобретает вид:

$$My'' + M\gamma y' + M\omega_0^2 y = F_1 t \cos \omega t + F_2 \cos \omega t + F_3 t, \quad (5)$$

где $F_1 = \alpha_1 A_0 P \nu$; $F_2 = \alpha_2 A_0$; $F_3 = P \nu$.

Ограничимся случаем слабого затухания (при $\gamma \ll \omega_0$), на основе чего получим следующее решение данного уравнения:

$$y = (F_1 t + F_2) \frac{D_1}{M_2} \cos \omega t + (F_1 t + F_2) \frac{D_2}{M} \sin \omega t + \frac{F_3}{M\omega_0^2} t, \quad (6)$$

$$\text{где } D_1 = \frac{\omega_0^2 - \omega_2}{(\omega_0^2 - \omega_2)^2 + \gamma^2 \omega^2}; \quad D_2 = \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega_2)^2 + \gamma^2 \omega^2}.$$

Энергия, накопленная осциллятором равна сумме его кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{1}{2} M (y')^2 + \frac{1}{2} M \omega_0^2 y^2. \quad (7)$$

Подставим в это выражение функцию y и ее производную y' , после чего оставим только неосциллирующую часть, а слагаемые более высокого порядка отбросим. В результате указанных преобразований определим энергию, которую накапливают кристаллы кварца при совместном их нагружении механической нагрузкой и электрическим полем УВЧ:

$$E_{совм} = \frac{D_3}{4M} (F_1 t + F_2)^2 + \frac{F_3^2 t}{2M\omega_0^2}, \quad (8)$$

$$\text{где } D_3 = \frac{\omega_2 + \omega_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}.$$

Исследуя последнее выражение на экстремум, находим:

$$\omega = \sqrt{2\omega_0^2 \sqrt{1 - \gamma^2 / 4\omega_0^2} - \omega_0^2}. \quad (9)$$

Отсюда следует, что при принятом условии $\gamma \ll \omega_0$ резонанс будет иметь место, если $\omega = \omega_0$.

В случае чисто механической нагрузки $E_{\text{мех}} = \frac{F_3^2 t^2}{2M\omega_0^2}$, тогда:

$$E_{\text{совм}} - E_{\text{мех}} = \frac{D_3}{4M} (F_1 t + F_2)^2 > 0 \text{ или } E_{\text{совм}} > E_{\text{мех}}. \quad (10)$$

Это означает, что все кристаллы кварца при совместном воздействии на них механической нагрузкой и электрическим полем УВЧ накапливают энергии больше, чем при чисто механической нагрузке в том же режиме нагружения. Причем, этот эффект проявляется наиболее сильно при резонансе. Доля энергии, обусловленная механической нагрузкой, составляет только часть критической энергии разрушения, поэтому разрушающая механическая нагрузка существенно уменьшается.

Интенсификацию дробления можно объяснить статистической теорией разрушения, согласно которой в среде с увеличением энергии поглощения растет число «ослабленных» мест, в которых зарождаются трещины, а значит увеличивается количество отдельностей, образующихся при ее делении, что приводит к уменьшению их размеров.

С целью проверки и уточнения сделанных выводов проведена серия лабораторных испытаний на образцах железной руды Полтавского ГОКа. Установлено, что они имеют резонанс на частотах от 41,5 до 43 МГц при центральной частоте резонанса 42,3 МГц. Вызывает интерес то, что резонансная частота образцов с последовательно включенной индуктивностью 0,5 МкГн равна 24,5 МГц, причем резонансные свойства на этой частоте проявляются сильнее. С целью обеспечения таких частот в НПО «Вега» (г. Москва) разработан и изготовлен генератор УВЧ с регулируемой частотой от 20 до 50 МГц и максимальной выходящей мощностью 150 Вт.

В условиях учебно-производственной мастерской университета изготовлен экспериментальный образец щековой дробилки, позволяющей дробить куски породы произвольной формы с максимальными размерами 60 – 80 мм и степенью дробления 4 – 5. Эта дробилка с подключенным к ней генератором УВЧ реализует способ механического нагружения совместно с электрическим полем резонансной частоты.

Железная руда сравнительно одинакового состава разделялась попарно на куски произвольной формы массой 150 – 200 г. Один образец из такой пары разрушался только механической нагрузкой, второй – совместно с полем УВЧ.

Раздробленные куски руды рассеивались по следующим классам: 10, 7, 5, 2, 1 мм, выход каждой фракции устанавливался взвешиванием, а удельная энергоёмкость дробления определялась отношением измеренной энергоёмкости к суммарной массе по соответствующему циклу испытаний.

Результаты статистической обработки полученных данных приведены в таблице.

Таблица – Результаты статистической обработки данных

Основные показатели	Распределение в % отдельных фракций дробления, мм						Удельная энергия дробления, МДж/т
	0 – 1	1 – 2	2 – 5	5 – 7	7 – 10	+ 10	
Без УВЧ	1,3	1,1	3,4	2,1	3,1	89,0	12,94
С УВЧ	2,9	2,1	5,3	2,6	3,1	84,0	10,19
В % к дроблению без УВЧ	223,1	190,9	155,9	123,8	100	94,4	79

Из приведенной таблицы следует, что применение резонансного электрического поля позволило уменьшить удельную энергоёмкость дробления на 21 %, снизить выход крупных фракций на 5,6 %, а выход мелких фракций увеличить вдвое.

Разработана конструкция щековой дробилки [4], позволяющая одновременно использовать механическую нагрузку и электрическое поле УВЧ.

В перспективе целесообразно продолжить исследования по изысканию путей практического применения способа в производственных условиях, позволяющего снизить энергозатраты на дробление и измельчение железных руд.

Список литературы: 1. А.с. 1659100, МКИ В 02 С 19/18. Способ дробления кварцесодержащих пород / Р.С. Крысин, П.Н. Щербаков (СССР). – № 4467933-331016004; заявл. 27.01.89; опубл. 30.06.91. Бюл. № 24. 2. Пейн Г. Физика колебаний и волн / Г. Пейн. – М.: Мир, 1979. – 389 с. 3. Крауфорд Ф. Волны / Ф. Крауфорд. – К.: Наука, 1976. – 527 с. 4. Пат. 49876 Украина, МПК В 02 С 19/18. Дробарка / Крисин Р.С., Щербаков П.М., Арсентьев В.О. – № 93006556; заявл. 09.04.03; опубл. 30.06.91. Бюл. № 6.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 622.73

Теоретические предпосылки интенсификации дробления и измельчения твердых пород / П.Н. ЩЕРБАКОВ // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 151 – 156. – Бібліогр.: 4 назв.

Виконані теоретичні і лабораторні дослідження способу дроблення порід при спільній дії на них механічним навантаженням і електричним полем УВЧ. Розглянуті фізичні процеси, що виникають при цьому в кристалах кварцу, зроблений висновок про перспективність резонансного дроблення і здрібнювання залізних руд. За результатами досліджень розроблена конструкція дробарки, новизна якої захищена патентом України.

Theoretical and laboratory researches of the rock crushing method have been performed along with affecting the rock by mechanical loading and electric field UHF. Physical processes arising up inside the quartz crystals are considered and conclusion regarding prospects of the iron ores resonant crushing and grinding has been drawn. As a result of researches performed, the mechanism of the crusher has been developed and the patent of Ukraine protects its novelty.

УДК 691.22:006

АХМЕД АБДУЛЬСАХИБ АБДУЛЬ АМЕР, асп., ХНАГХ, Харків

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ОКРАШЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ФАСАДОВ ЗДАНИЙ К АТМОСФЕРНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Проведены экспериментальные исследования по определению устойчивости окрашенной поверхности фасадов на атмосферные воздействия. Представлены зависимости соотношения вертикальных и горизонтальных осадков от их интенсивности и скорости ветра; зависимости угла между наветренной вертикальной поверхностью фасада здания и направлением падения дождевых капель от скорости ветра и интенсивности осадков. Установлена связь между среднемесячными вертикальными и горизонтальными осадками в зависимости от скорости ветра.

Актуальность данной темы. Одним из основных факторов атмосферного воздействия на стены фасадов являются осадки различной интенсивности и продолжительности. Косые дожди являются одной из причин нарушения окрасочного состава фасадов зданий и отрицательно влияют на колористику городской среды.

Для учета неблагоприятного действия косых дождей на стены фасадов, кроме данных об общем распределении, интенсивности и продолжительности осадков ставилась задача определить, какое количество воды попадает на вертикальные поверхности фасадов. Согласно данных выполненных исследований [1 – 4] расчетным путем получены количественные характеристики осадков, выпадающих на вертикальные стены фасадов при различных условиях увлажнения и ветрового режима.

© Ахмед Абдульсахиб Абдуль Амер, 2012

В процессе выполнения исследований при расчетах была использована установленная экспериментальным путем зависимость между интенсивностью осадков (мм/мин.) и скоростью падения дождевых капель (м/сек.). На основании фактических данных о количестве и интенсивности осадков, выпадающих на горизонтальную поверхность, и данных наблюдений за скоростью ветра рассчитаны возможные осадки на наветренную вертикальную поверхность применительно к трем областям Украины – Харьковской, Киевской, Луганской и Одесской.

Зная интенсивность осадков за определенный период (а следовательно, и скорость их падения), а также скорость ветра при их выпадении, можно определить максимально возможное количество осадков на вертикальную поверхность фасада здания при ее наиболее неблагоприятной, наветренной экспозиции.

На основании таких расчетов устанавливается соотношение между вертикальными и горизонтальными осадками ($V:\Gamma$) различной интенсивности (i) в зависимости от скорости ветра (v). При этом величина осадков на вертикальную поверхность (для центральных участков стены) определялась без учета неоднородности воздушного потока, обтекающего ограждение, а также без учета величины испарения осадков и их стока по поверхности.

Из приведенного графика (рис. 1) следует, что даже при слабых ветрах (со скоростью 2,5 м/сек.) и малой интенсивности осадков (0,01 мм/мин) на вертикальную поверхность выпадает большее количество осадков, чем на горизонтальную. С увеличением скорости ветра вертикальная составляющая осадков по сравнению с горизонтальной резко увеличивается и уже при ветрах со скоростью 5 м/сек при той же интенсивности, на вертикальную поверхность фасадов выпадает осадков в два раза, а при скорости 10 м/сек – в 4,5 раза больше осадков, чем на горизонтальную [5].

Осадки большей интенсивности меньше зависят от скорости ветра. При интенсивности в 1 мм/мин вертикальная составляющая осадков оказывается больше горизонтальной только при скоростях ветра 7 м/сек и более.

Весьма существенным является то, что выпадение осадков большой интенсивности (0,5 – 2,0 мм/мин) сопровождается обычно меньшими скоростями ветра. В связи с этим эффект косых дождей может оказаться, по видимому, более существенным при осадках слабой интенсивности [6].

Так, если осадки малой интенсивности (0,05 – 0,01 мм/мин) отмечаются даже при скоростях ветра 16 – 20 м/сек и более, то осадки большой интен-

сивности (1 – 2 мм/мин) – только при скоростях ветра 16 – 20 м/сек (рис. 2).

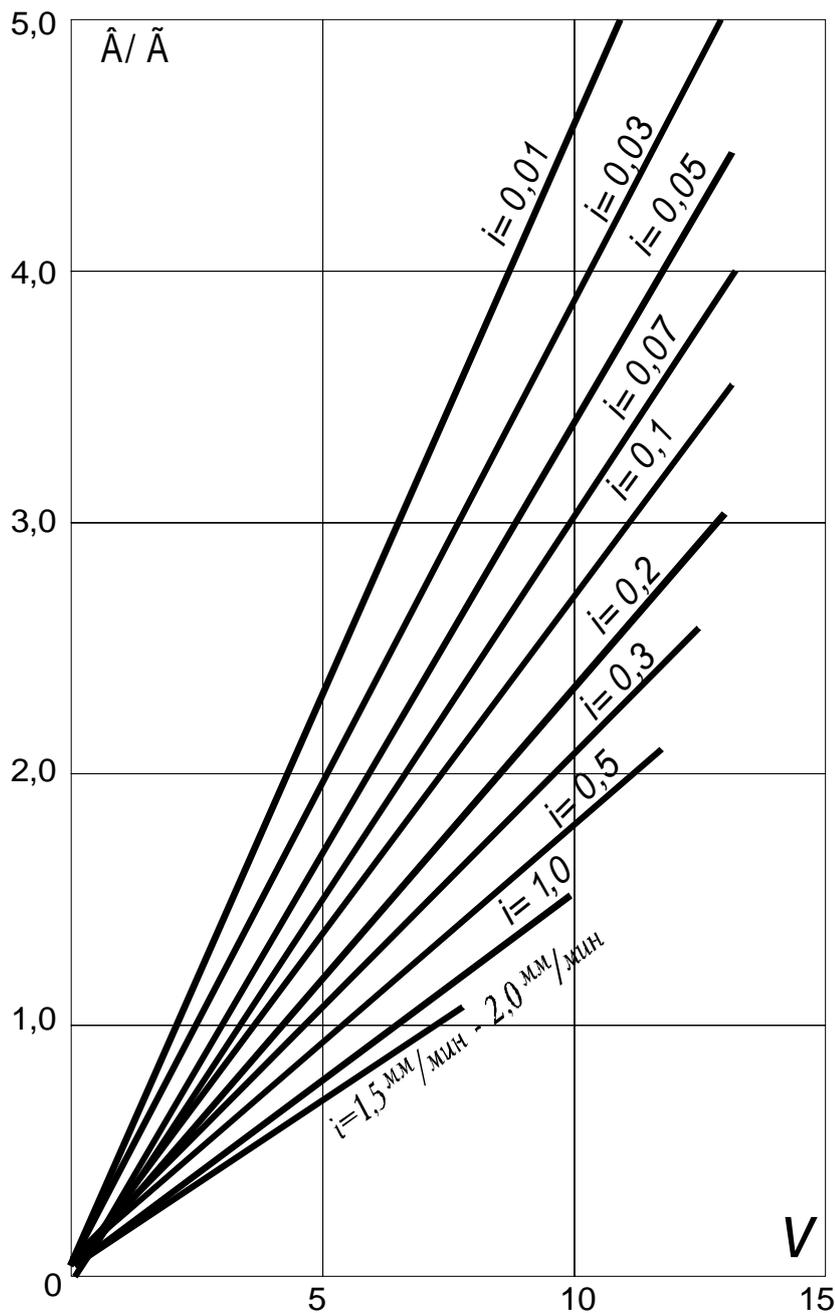


Рис. 1 – График зависимости соотношения вертикальных и горизонтальных осадков от их интенсивности и скорости ветра: B – среднеемесячное количество осадков на вертикальную поверхность; Γ – среднеемесячное количество осадков на горизонтальную поверхность; v – скорость ветра (м/сек); i – интенсивность осадков (мм/мин).

Наибольший угол ($70 - 80^\circ$) между направлением дождя и поверхностью стены возможен при выпадении осадков слабой интенсивности, сопровождающемся большой скоростью ветра. Угол падения осадков при интенсивности 2 мм/мин и при скорости ветра 5 – 6 м/сек не превышает 40° .

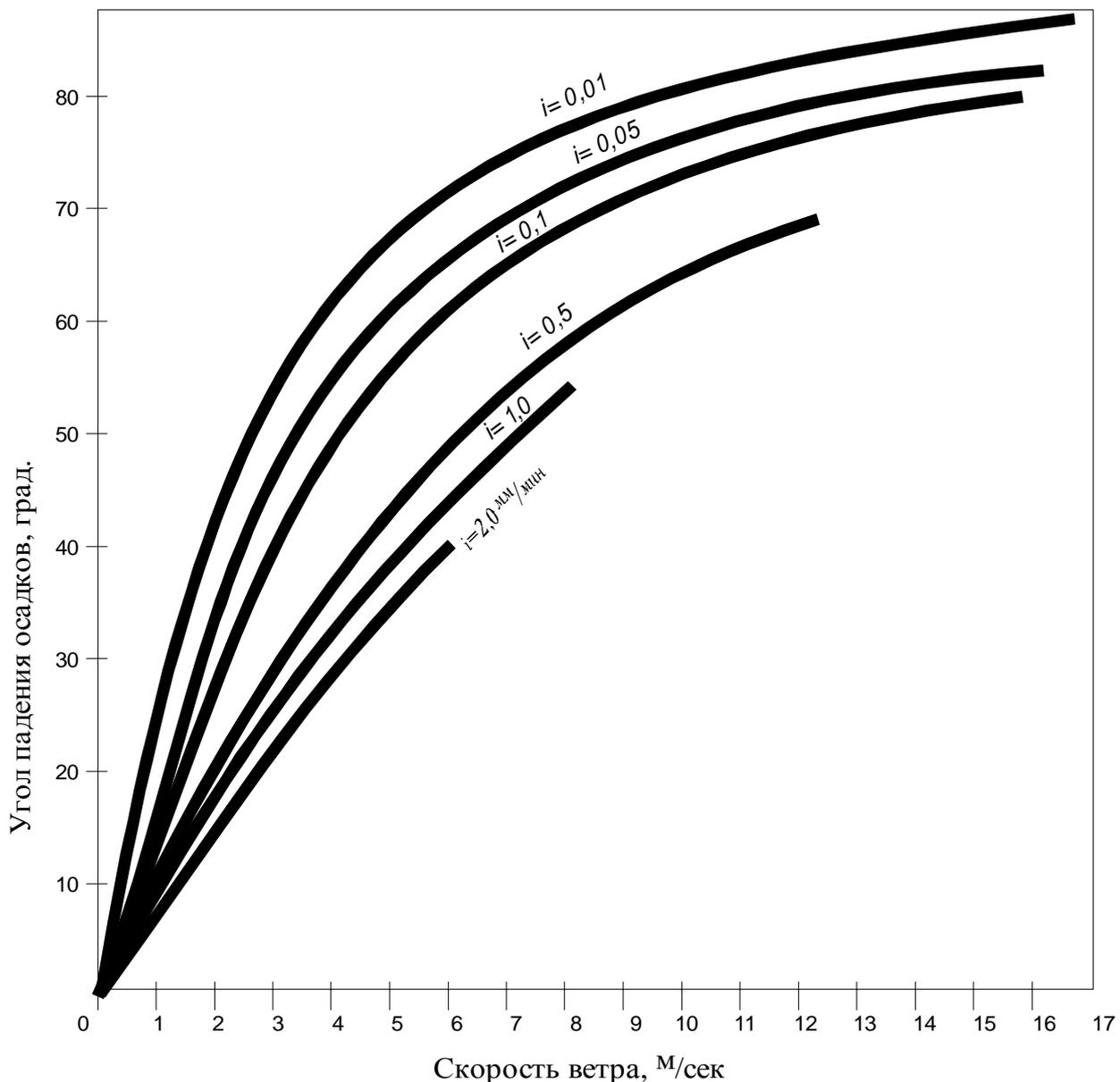


Рис. 2 – График зависимости угла между наветренной вертикальной поверхностью фасада здания и направлением падения дождевых капель от скорости ветра и интенсивности осадков

Связь между среднемесячными вертикальными и горизонтальными осадками в зависимости от среднемесячной скорости ветра при дожде оказалась устойчивой. Коэффициент корреляции между изменениями этих величин составил по подсчетам 0,8.

Начиная со среднемесячной скорости ветра при дожде 4 м/сек среднее за месяц количество осадков на наветренную вертикальную поверхность превышает количество осадков, выпадающих за этот период на горизонтальную плоскость (при скорости ветра 6 м/сек – почти в 2 раза).

Таким образом, зная среднемесячное количество осадков на горизон-

тальную поверхность и среднемесячную скорость ветра при дожде, можно определить количество среднемесячных осадков на вертикальные наветренные стены фасадов в любом пункте Украины.

Однако сведения о скорости ветра при дожде крайне ограничены. Поэтому возникла необходимость рассчитывать количество вертикальных осадков в зависимости не от скорости ветра при дожде, а от средней месячной скорости ветра при всех погодных условиях: данные о такой скорости ветра широко представлены в климатических справочниках. В связи с этим была исследована связь между среднемесячной скоростью ветра при всех погодных условиях и среднемесячной скоростью ветра при дожде. Исследование проводилось на основе первичных метеорологических наблюдений за все месяцы теплого периода за последние десять лет в 40 пунктах Украины, расположенных в различных климатических районах [7].

В результате анализа полученных данных на территории Украины выделено несколько зон с характерной связью между среднемесячной скоростью ветра при дожде и среднемесячной скоростью ветра при всех погодных условиях в зависимости от характера и продолжительности осадков.

Было рассчитано среднее количество осадков, выпадающих на наветренную поверхность фасадов, подлежащих окраске, при соответствующих условиях увлажнения и ветрового режима за теплый период года. Наибольшее количество осадков (800 и более 1500 мм) на вертикальную поверхность ограждения выпадает в Западных областях Украины и, как не странно, на Южном берегу Крыма, а также частично в Северных районах Украины. Однако, если проанализировать более детально, то буквально вся Украина подвержена воздействию атмосферных осадков на фасады зданий. Указанные величины осадков могут быть использованы при оценке влажностного режима ограждающих конструкций фасада, при выборе типа ограждений, а также при определении его минимальной толщины и назначении мер защиты фасадов зданий от увлажнения косыми дождями и особенно при выборе фасадной краски.

Такое положение дел вызывает крайнюю необходимость провести экспериментальные исследования по определению устойчивости окрашенной поверхности фасадов на атмосферные воздействия.

Устойчивость окрашенной поверхности в атмосферных условиях определялась по ГОСТ 6992-68.

Определение устойчивости окрашенной поверхности краской на кера-

мических пигментах в атмосферных условиях проводилась путем окраски двухмодульной панели и панели экрана балкона.

Испытание окрашенной двухмодульной панели и экрана балкона данной краской проводили на открытых площадках, расположенных на складах готовой продукции ЗЖБИ-2, ДСК-1. Площадка была расположена на открытом воздухе на земле и оборудована специальными стендами.

Стенды были изготовлены из металлических и деревянных деталей, которые не оказывали воздействия на испытываемую фасадную краску и были установлены на площадке так, чтобы тень от одного стенда не падала на другой.

Конструкции стендов обеспечивали свободное стекание воды. Панели с покрытиями были закреплены на высоте 0,3 м над землей.

Окрашенные панели указанной краской были установлены на стендах под углом 45° к горизонту лицевой стороной на юг.

Условия испытаний окрашенных панелей на атмосферной площадке характеризовались среднегодовым составом окружающего воздуха и метеорологическими данными.

Испытуемую краску наносили на железобетонные панели и высушивали в соответствии с режимом, установленным для них в действующих стандартах и технических условиях, утвержденных в установленном порядке.

После нанесения и высыхания краски панели с покрытием выдерживали в течение 7 суток в помещении при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности воздуха $65 \pm 5^\circ\text{C}$.

При окраске двухмодульной панели и балконного экрана одновременно красили контрольные образцы – бетонные плиты размером $200 \times 200 \times 30$ мм для определения слоя краски на морозостойкость.

Панели с покрытием осматривали при дневном свете на опытной атмосферной площадке в течение первых 3-х месяцев – один раз в месяц, а последующие месяцы – один раз в три месяца.

Осмотр проводили сотрудники лаборатории ДСК-1 и ответственные исполнители данной разработки – работники АОЗТ «Спецстроймонтаж».

Заключение по результатам наблюдений оформлялось актами указанных лабораторий. Причем в результате наблюдений за окрашенными двухмодульной панелью и панелью-экраном балкона было установлено, что с момента окраски за период январь – февраль 1992 г. и до настоящего времени никаких изменений (разрушений, размягчения, размокания, шелушения, отбеливания и др.) в окрашенном слое не наблюдалось. Таким образом, приня-

то заключение, что нанесенный слой краски на бетонные фасадные поверхности является прочным и морозостойким.

Данные экспериментальных исследований подтвердили рациональность физико-химических и технических характеристик красок для решения технологических аспектов надежной окраски фасадов зданий при формировании колористики города и повышения эксплуатационной надежности зданий и сооружений

Список литературы: 1. *Завражин Н.Н.* Производство отделочных работ в строительстве: зарубежный опыт: монография / *Н.Н. Завражин, Г.В. Северинова, Ю.Е. Громов.* – М.: Стройиздат, 1987. – 620 с. 2. *Ефимов Б.А.* Материаловедение. Отделочные строительные работы / *Б.А. Ефимов, О.В. Кульков, В.А. Смирнов.* – М.: Профиздат, 2002. – 318 с. 3. *Теличко А.А.* Отделочные работы. От штукатурных до облицовочных: практическое рук. / *А.А. Теличко.* – М.: РИПОЛ КЛАССИК, 2003. – 480 с. 4. *Перцовский В.И.* Новые атмосферостойкие материалы для отделки фасадов жилых и общественных зданий / *В.И. Перцовский, Б.Н. Суслин.* – М.: Стройиздат, 1975. – 32 с. 5. *Овсянников К.Л.* Организация отделочных работ / *К.Л. Овсянников, Д.Е. Гуревич.* – М.: Высшая школа, 2001. – 321 с. 6. *Ивлиев А.А.* Отделочные строительные работы / *А.А. Ивлиев, А.А. Кальгин, О.М. Скок.* – М.: ИРПО издательский центр «Академия», 1997. – 458 с. 7. *Самойлович В.В.* Отделочные работы: справочник домашнего мастера / *В.В. Самойлович.* – [2-е изд., стереотипное]. – К.: Будівельник, 1990. – 338 с.

Поступила в редколлегию 25.09.12

УДК 691.22:006

Исследование устойчивости окрашенной поверхности фасадов зданий к атмосферному воздействию / АХМЕД АБДУЛЬСАХИБ АБДУЛЬ АМЕР // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 156 – 162. – Бібліогр.: 7 назв.

Проведено експериментальні дослідження з визначення стійкості пофарбованої поверхні фасадів на атмосферні дії. Представлені залежності співвідношення вертикальних і горизонтальних опадів від їх інтенсивності та швидкості вітру; залежності кута між навітряною вертикальною поверхнею фасаду будівлі і напрямком падіння дощових крапель від швидкості вітру та інтенсивності опадів. Встановлено зв'язок між середньомісячними вертикальними і горизонтальними опадами в залежності від швидкості вітру.

An experimental study to determine the stability of the painted surface of facades on the atmospheric effects. The dependencies of the vertical and horizontal rain on their intensity and wind speed, depending on the angle between the windward vertical surface of the facade and the direction of incidence of rain drops on wind speed and intensity of rainfall. The connection between the vertical and horizontal average monthly rainfall, depending on the wind speed.

Зміст

1.	Л.Ф. БИЛЕНКО ПРИОРИТЕТНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ПОДГОТОВКИ РУДЫ К ОБОГАЩЕНИЮ	3
2.	Э.С. ГЕВОРКЯН, О.М. МЕЛЬНИК, В.А. ЧИШКАЛА ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРО-КОНСОЛИДАЦИИ НА ГЕНЕЗИС И ЭВОЛЮЦИЮ СТРУКТУРЫ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НАНО-ZrO ₂ ..	12
3.	М.Ф. ГНАТЕНКО ФИЗИКА ПРОЦЕССА И КОНСТРУКЦИЯ СМЕСИТЕЛЯ СУХОГО СМЕШИВАНИЯ ПОРОШКОВ, РЕЗКО ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ПО УДЕЛЬНОМУ ВЕСУ И РАЗМЕРУ ЧАСТИЦ	19
4.	А.В. ЗАЙЧУК, Я.И. БЕЛЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ ЧЕРНО-КОРИЧНЕВОГО РЯДА НА ОСНОВЕ ШЛАКА СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА	25
5.	И.А. ИВАХНЕНКО, Т.Н. ИВАХНЕНКО ОБ АЛГОРИТМЕ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ НА ПРИМЕРЕ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ДИНАМОМЕТРА	36
6.	Н. АБИД, К. ГОЛАШЕВСКИ, А. ЯКУБЧАК, С. КОВАЛЬ ВЛИЯНИЕ ВОДОНАСЫЩЕННЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ, ТВЕРДЕЮЩИХ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ	47
7.	Н.П. КРУТЬКО, Т.М. УЛЬЯНОВА, Л.В. ОВСЕЕНКО, Л.В. ТИТОВА, С.В. МЕДИЧЕНКО, Л.В. КУЛЬБИЦКАЯ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ С НАНОСТРУКТУРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ	54
8.	А.П. ОНАНКО, Г.Т. ПРОДАЙВОДА, С.А. ВИЖВА, Ю.А. ОНАНКО МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ УЩІЛЬНЕНИХ МАТЕРІАЛІВ УЛЬТРАЗВУКОВИМ ВИМІРЮВАЧЕМ	64
9.	Н.Д. ОРЛОВА ВЛИЯНИЕ ИСТИРАЮЩЕГО И УДАРНОГО ДЕЙСТВИЯ МЕЛЮЩИХ ТЕЛ ПРИ ВИБРАЦИОННОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ	74
10.	І.О. ОСТАШКО, Б.В. ВІНОГРАДОВ, В.В. КОЛЕДА ТВЕРДИЙ ЗАЛИШОК ПІРОЛІЗУ ЯК ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ДОБАВКА В ТЕХНОЛОГІЇ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ	80
11.	И.В. РУССУ, Е.Я. НИКА СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ, АРМИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫМИ ФИБРАМИ	86
12.	Е.Ю. СВЕТКИНА, О.Г. БЕЗРУКАВА, Ю.Б. ВІНОГРАДОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МИНЕРАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ	91

13.	Д.Ю. ОЛЕЙНИК, А.Ю. ЛОЗОВСКОЙ, Д.И. ШИЛО, О.Б. СКОРОДУМОВА, Я.Н. ГОНЧАРЕНКО ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЯ ЭТИЛСИЛИКАТА НА ЕГО ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ПОРОШКОВ	97
14.	О.Н. БОРИСЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, В.В. ПОВШУК ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТИ НА НАНОУПРОЧНЕННОЙ СВЯЗКЕ	102
15.	А.В. КРЫЖАНОВСКИЙ ПРИНЦИПЫ УКЛАДКИ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ В РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ЕМКостей	109
16.	М.С. КОЛЕДА, О.С. МИХАЙЛЮТА ПЕРВИННІ КАОЛІНИ ТУРБІВСЬКОГО РОДОВИЩА – ПЕРСПЕКТИВНА СИРОВИНА ДЛЯ РІЗНИХ ГАЛУЗЕЙ ПРОМИСЛОВОСТІ	114
17.	Д.О. СТОРОЖЕНКО, О.Г. ДРЮЧКО, Н.В. БУНЯКІНА, М. ГРИНЧИШИН ВПЛИВ РАДІУСА КАТІОНА ЛУЖНОГО МЕТАЛУ, ПРИРОДИ АНІОНА І ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРУ НА УТВОРЕННЯ ПОДВІЙНИХ СОЛЕЙ У СИСТЕМАХ $MA - GdA - H_2O$ ($M - Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $A - SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$)	121
18.	Д.А. СТРАТИЙЧУК, В.З. ТУРКЕВИЧ, М.А. ТОНКОШКУРА, А.С. ОСИПОВ, Т.И. СМЕРНОВА ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $C_{ALM} - B_4C - AlB_2$	127
19.	В.П. ФРАНЧУК, В.П. НАДУТЫЙ, П.В. ЛЕВЧЕНКО ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВИБРОГРОХОТОВ ПУТЕМ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ СХЕМЫ	132
20.	Г.Я. ШАЕВИЧ ОБОРУДОВАНИЕ ФИРМЫ «ИНТА – СТРОЙ» ИЛИ НОВОЕ – ЭТО НЕ ЗНАЧИТ ЗАБЫТОЕ СТАРОЕ	139
21.	Е.В. ШТЕФАН, Д.В. РИНДЮК ВИЗНАЧЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ НАВАНТАЖЕНЬ В ЕЛЕМЕНТАХ ОБЛАДНАННЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ПАЛИВНИХ ПЕЛЛЕТ	147
22.	П.Н. ЩЕРБАКОВ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДРОБЛЕНИЯ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПОРОД	151
23.	АХМЕД АБДУЛЬСАХИБ АБДУЛЬ АМЕР ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ОКРАШЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ФАСАДОВ ЗДАНИЙ К АТМОСФЕРНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ	156

НАУКОВЕ ВИДАННЯ
ВІСНИК
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХП»

Збірник наукових праць

Серія:
Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 59(965)

Науковий редактор д-р техн. наук, проф. М.І. Рищенко

Технічний редактор С.З. Зеленцов

Відповідальний за випуск канд. техн. наук Г.Б. Обухова

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ: Харків, вул. Фрунзе, 21, НТУ «ХП».
Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.
Тел.: (057) 707-60-51, e-mail: szelentcov@kpi.kharkov.ua , szelentcov@mail.ru

Обл.-вид № 181-12.

Підп. до друку 22.12.2012 р. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Таймс. Умов. друк. арк. 9,2. Облік.-вид. арк. 9,2.
Тираж 300 пр. Зам. № 590343. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХП». Свідоцтво про державну реєстрацію суб'єкта видавничої справи ДК № 3657 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, вил Фрунзе, 21

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16