

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ВІСНИК

**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХПІ»**

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 57 (1030) 2013

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2013

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – 183 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. КЛЕПІКОВ, 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. Рищенко, 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.

У квітні 2013 р. Вісник Національного технічного університету «ХПІ», серія «Хімія, хімічна технологія та екологія» включений у довідник періодичних видань бази даних «**Ulrich's Periodicals Directory**» (New Jersey, USA).

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

Рекомендовано до друку Вченою радою НТУ «ХПІ».

Протокол № 9 від 1 листопад 2013 р.

А.В. БАШТА, канд. техн. наук, доц., Національний університет харчових технологій, Київ

ХАРАКТЕРИСТИКИ МІЦНОСТІ МОЛІБДЕНУ ПРИ ДІЇ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА

У статті досліджується повзучість молібдену у високотемпературному газовому середовищі при одноосному статичному навантаженні. Досліджується поведінка молібдену при різних концентраціях і складах газу в якості корозійного середовища. Зроблено спробу аналітично описати асимптотичну поведінку кривих молібдену, отриманих для зазначених умов, у першому наближенні.

Ключові слова: корозійне середовище, висока температура, молібден.

Розроблення і впровадження різноманітних методів поліпшення характеристик міцності конструкційних елементів шляхом напилення та обробки поверхонь різними речовинами дає можливість суттєво модифікувати сучасні матеріали. Такі методи обробки призводять до технологічної неоднорідності структурної будови елементів конструкцій і потребують вивчення їх фізико-хімічних та механічних властивостей. Одним із прогресивних методів покращення фізико-механічних характеристик конструкційних матеріалів є газова дифузійна обробка їх поверхонь при високій температурі, що змінює структуру приповерхневих шарів, тим самим створюючи загальну неоднорідність матеріалу зразка по його перерізу.

Метою роботи є дослідження впливу газового середовища, а саме – аміаку, азотоводневої і азотоводневоаміачної сумішей та аргону на короткотермінову повзучість молібдену при високих температурах.

Методика проведення експериментальних досліджень включала в себе визначення довговічності зразку, що знаходився в зоні дії високотемпературного агресивного газового середовища під одноосним навантаженням. Експериментальні дослідження характеристик міцності молібдену, що піддавався впливу вказаних фізичних полів, проводилися на модернізованій установці, яку було створено в Інституті проблем міцності НАН України [1].

Для проведення досліджень було вибрано плоскі зразки з хімічно чистого молібдену довжиною 110 мм., шириною і товщиною в їх робочій зоні 5,7 мм та 0,5 мм, відповідно.

© А.В. Башта, 2013

Високоочищену газову суміш подавали в оптично прозорий кварцевий реактор, що знаходився в одному з фокусів еліпсоподібної дзеркальної камери нагрівання і в якому розміщувався зразок. В іншому фокусі даної камери знаходився нагрівальний елемент. Нагрівали зразок радіаційно-фокусованим променевим способом до температури 600 °С, а через 30 хв. температуру в робочій зоні доводили до 1000 °С. здійснюючи ступеневе навантаження із автоматичним записом діаграми повзучості.

У процесі роботи партія зразків ділилася на декілька рівних частин, які в подальшому підлягали дії різних за своїм складом газових середовищ. Тривалість дії, рівень впливу та його інтенсивність на кожну окрему партію зразків визначалася дослідним шляхом. Результати випробувань зразків, підданих дії вибраного одного фактора чи їх комбінації, порівнювалися і аналізувалися із даними еталонної партії, яка досліджувалася в інертному середовищі (аргон) при цих же умовах навантаження і температурах. З метою зменшення похибки вимірювань, при статистичному обробленні результатів досліджень, проводилися визначання основної відносної похибки і порівнювалися з нормативними значеннями.

По результатах проведених досліджень було встановлено, що найбільше зміцнення молібдену відбувається при дії азотоводневої газової суміші, а найбільше його послаблення (розміцнення) при дії газоподібного аміаку (рис. 1).

Так, наприклад, час, протягом якого величина відносної деформації ε досягала в зразках трьох фіксованих рівнів деформації вказано в табл. 1.

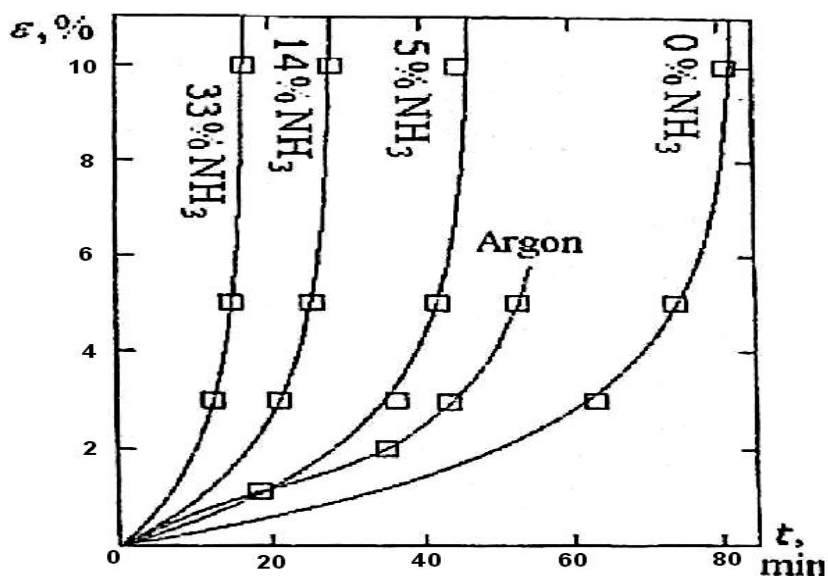


Рис. 1 – Криві високотемпературної повзучості

Таблиця 1 – Експериментальні дані зміни величини відносної деформації молібдену в часі.

ε , %	Час, хв			
	концентрація NH ₃ в (N ₂ + H ₂), %			
	33	14	5	0
3	12.5	21	36.5	63
5	15	25.5	42	74
10	16.5	28	45	81

Важливим, на наш погляд, фактом є значне зростання величини відносного подовження ε зразків молібдену при дії на них вказаних агресивних середовищ. Таке подовження зразків після розриву становило майже вдвічі більшу величину в порівнянні з величиною їх деформації в інертному (аргон) середовищі, причому, як для азотоводневої, так і для газових сумішей з різними відсотковими добавками аміаку.

Слід відмітити, що вплив азотоводневої газової суміші на приповерхневі шари молібденових зразків також значно збільшив їх протидію навантаженню при високій температурі. Іншими словами, швидкість повзучості молібдену зменшилася майже в два рази. Тоді як дія аміаку приводить до зворотних результатів (рис. 1). Наявність навіть незначної кількості (5 %) в азотоводневій суміші газоподібного аміаку різко збільшує середню швидкість повзучості зразків, а при обсязі на рівні 33 %, його вплив на швидкість повзучості такий же як і чистого аміаку. Досить суттєву зміну характеристик міцності матеріалу можливо пояснити таким чином. При азотуванні вогнетривких сплавів відбувається два процеси – формування нітридних, приповерхневих шарів і внутрішнє азотування, по хімічному механізму аналогічне внутрішньому окисленню. Обидва процеси в певній мірі можуть впливати на міцність конструкційних матеріалів [2].

Дрібнодисперсні нітридні фази, що виникають при внутрішньому азотуванні в приповерхневих шарах, викликають дисперсійне зміцнення, яке в свою чергу в значній мірі покращує характеристики міцності металів чи сплавів.

Це підтверджується і термодинамічними висновками. У випадку реакції:



Вільна енергія Гіббса (ΔG°) в широкому інтервалі температур (50 – 1000 °C) є великою від'ємною величиною (таб. 2), тобто реакція повин-

на бути інтенсивною в будь-якому газовому середовищі, яке має в собі аміак, і приводить, як відмічалось вище, до глибокого внутрішнього азотування з утворенням крупнодисперсних нітридних сполучень, що викликають падіння міцності матеріалу. Окрім топохімічної взаємодії аміаку з молібденом в даних умовах повинен відбуватися інтенсивний дисоціативний розпад аміаку. Добре відомо [3], що молібден і його нітриди досить добрі каталізatori такої реакції. Інтенсивний гетерогенно-каталітичний процес на поверхні зразків молібдену повинен також сприяти падінню міцності матеріалу внаслідок наявності каталітичної корозії його поверхневих шарів [4].

Таблиця 2 – Вільна енергія Гіббса реакцій

T, °C	ΔG° , кДж/мол	
	$4\text{Mo} + 2\text{NH}_3 = 2\text{Mo}_2\text{N} + 3\text{H}_2$	$4\text{Mo} + \text{N}_2 = 2\text{Mo}_2\text{N}$
0	-66,9	-50,1
500	-112,5	-19,5
700	-136,3	-9,0
1000	-176,1	+4,0

В азотоводневій суміші азотування приповерхневих шарів зразка відбувається тільки за реакцією



Така реакція термодинамічно можлива в інтервалі температур, що досліджувався, але вільна енергія Гіббса, як видно з таблиці, для неї суттєво менша ніж для першої реакції. Достатньо тривка молекула азоту N_2 (на відміну від аміаку NH_3) досить неохоче дисоціює на атоми. Враховуючи те, що Mo_2N зазвичай не можливо отримати прямим синтезом із вільних елементів, можемо стверджувати, що дисоціація молекули азоту на атоми легше всього відбувається в місцях із надлишком вільної енергії, таких як виходи дислокацій, ділянки нерівновагових граней з малою ретикулярною щільністю і т.ін. При цьому, можливо, повинні виникати дрібнодисперсні нітридні фази чи дофазові утворення, які приводять до дисперсійного зміцнення матеріалу. Гідродування нітридних утворень молекулами водню газової суміші відсутнє, оскільки для такої реакції, що є зворотною реакції (1), вільна енергія Гіббса являє собою велику додатну величину в широкому температурному інтервалі. Отримані експериментальні результати досить добре узгоджуються з висновками роботи [5], де з позицій термодинаміки обгрунтовано формування

нітридів деяких тугоплавких металів (в тому числі і молібдену) в атмосфері аміаку і твердих розчинів в атмосфері азоту, а також можливість змінювати хімічний склад в приповерхневих шарах цих металів.

Аналіз експериментальних даних поведінки зразків із молібдену в агресивному газовому середовищі надав можливість провести аналітичну апроксимацію кривих повзучості в координатах ($\varphi - c$), фіксуючи величину деформації в часі (таб. 1). Результати досліджень, що наведені в таб. 2 отримані, як говорилося вище, для різних складів високотемпературного газового середовища.

За даними першої кривої будуюмо залежність, що описує її у формі ($t - \varepsilon$)

$$t = \varphi(1 - \varepsilon^{-b\varepsilon}) \quad (3)$$

застосовуючи метод найменших квадратів. Отримані числові значення коефіцієнтів $\varphi = 16,7$; $b = 0,46$.

Зауважимо, що виявити залежність ($t - \varepsilon$) для отриманих кривих повзучості у стандартній формі (експоненційній або степеневій), використовуючи лише одну функцію обраного класу [6], не вдалося. Але, виходячи з цілей дослідження, а саме побудови кривих повзучості для проміжних концентрацій, знайдених співвідношень виявилось достатньо.

Фіксуючи параметр функції повзучості b , знаходимо параметри φ для трьох інших кривих повзучості застосовуючи знов) метод найменших квадратів. Значення параметрів функції повзучості для чотирьох експериментальних кривих наведені в таб. 3.

Таблиця 3 – Параметри функції повзучості для експериментальних кривих

	1	2	3	4
φ	16,7	28,2	46,6	82,4
b	0,46			

Відповідні цим параметрам криві повзучості разом із точками експериментальних даних зображені на рис. 1.

Згідно із формулою (3) параметр φ є граничним часом спостереження за умови необмеженої повзучості ($\lim t = \varphi$). Будуюмо криву регресії довговічності φ на концентрацію c .

Отримаємо:

$$\varphi(c) = \exp(-0,15 + 4,17 \cdot c) + 17,47 \quad (4)$$

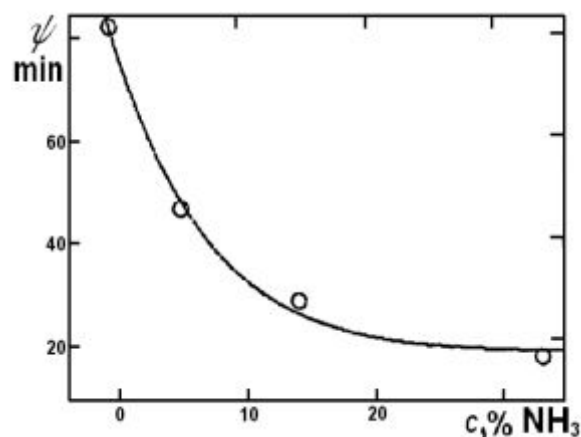


Рис. 2 – Міцність зразка молібдену

Коефіцієнт кореляції k між значеннями c і φ становить 0,9993, а тому можна вважати залежність між концентрацією аміаку в азото-водневій суміші і деформативністю зразків із молібдену лінійною.

Максимальне відхилення емпіричної кривої (4) від отриманих значень довговічності не перевищує 3 хв.

Рівняння (4) дозволяє визначати параметр φ для довільної концентрації c газової суміші і будувати для неї криві повзучості у формі (3).

Висновки

1. Встановлено, що вплив вказаних хімічних процесів приводить до значних змін в фізико-механічних характеристиках молібдену.

Значно зростає швидкість високотемпературної повзучості та деформативність молібдену в газовому середовищі аміаку.

В азотоводневій газовій суміші, при рівновеликій відносній деформації, швидкість високотемпературної повзучості є в декілька разів меншою ніж в аміаку.

Тобто, якщо аміак суттєво збільшує високотемпературну деформативність молібдену, в порівнянні з станом поставки (інертне середовище), то азотоводнева суміш значно зменшує високотемпературну швидкість його повзучості.

2. Отримано аналітичну залежність, яка дозволяє у першому наближенні проводити апроксимацію кривих високотемпературної повзучості молібдену в агресивному газовому середовищі.

І, в залежності із відсотковим відношенням вказаних газових сумішей, прогнозувати поведінку зразків із молібдену в указаних умовах.

Список літератури: 1. Дзяди́кевич Ю.В. Шляхи підвищення жаростійкості виробів із тугоплавких металів від високотемпературного окислення / Ю.В. Дзяди́кевич // Українська наука: минуле, сучасне, майбутнє. – 2008. – Вип. 13. – С. 20 – 28. 2. Змий В.И. Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия / В.И. Змий, С.Г. Руденький. – Х.: ННЦ ХФТИ, 2010. – 158 с. 3. Veer F.A. The structural strength of glass; hidden damage / F.A. Veer, Yu.M. Radichev // Проблемы прочности. – 2011. – № 3. – С. 93 – 109. 4. Смирнов С.В. Определяющие соотношения механики поврежденности для молибдена в условиях тепловой деформации / С.В. Смирнов, А.В. Нестеренко, В.П. Швейкин // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 3, Ч.3. – С. 660 – 664. 5. Skuratov L.P. Testing machine for constructional material under the tensile load and high temperature in gas medium / L.P. Skuratov // Zavodskaya Laboratoria. – 1981. – № 7. – P. 90 – 91. 6. Lakhtin Yu.M. Influence of anisotropy on the molybdenum properties / Yu.M. Lakhtin, Ya.D. Kogan // Metallography and thermal treatment of metals. – 1968. – № 1. – P. 24 – 26. 7. Roginsky S.Z. On a catalytic corrosion / S.Z. Roginsky, A.V. Shakhter, I.I. Tretiakov // Doklady AN SSSR. – 1954. – Vol. 100. – P. 211 – 214. 8. Самсонов Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов. – К.: Наукова думка, 1969. – 380с.

Надійшла до редколегії 15.08.13

УДК.620.172.25

Характеристики міцності молибдену при дії високотемпературного газового середовища / А.В. БАШТА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 9. – Бібліогр.: 8 назв.

В статье исследуется ползучесть молибдена в высокотемпературной газовой среде при одноосном статическом нагружении. Исследуется поведение молибдена при различных концентрациях и составах газа в качестве коррозионной среды. В результате асимптотическое поведение кривых молибдена определено для указанных выше условий в первом приближении.

Ключевые слова: коррозионная среда, высокая температура, молибден.

In the work the creep of molybdenum sample is studied in high-temperature gaseous medium under homogeneous static load. The typical behavior of molybdenum is investigated for different concentration of gas as a corrosive medium. As a result the asymptotic behavior of molybdenum is determined in a first approximation for the above-mentioned conditions.

Keywords: corrosive medium, creep, high-temperature, molybdenum.

Д.А. БРАЖНИК, канд. техн. наук, НТУ «ХП»;

В.В. ПОВШУК, асп., НТУ «ХП»

МОДИФІКУВАННЯ ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВИХ НЕФОРМОВАНИХ БЕЗВИПАЛЮВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

У статті наведено дослідження фізико-механічних властивостей периклазохромітових матеріалів. Порівнюються результати іспитів зразків матеріалів при використанні різних модифікованих добавок. Визначені найбільш оптимальні добавки.

Ключові слова: хромит, периклаз, щільність.

Периклазохромітові вогнетриви широко застосовуються у склепінні мартенівських печей, для яких спостерігається тенденція до їх скорочення [1] та перехід до конвертерного способу виробництва сталі [2,3], а також для вогнетривкої футерівки печей плавлення ферованадію, футерівки сталерозливних ковшів, футерівки агрегатів позапічного вакуумування сталі, у камерах струминного вакуумування, вакуум – камерах [4].

Широке їх застосування обумовлено не тільки їх високими технічними характеристиками, такими як, шлако- та корозійна стійкість, вогнетривкість, термостійкість [4], але і можливостями використання безвипалювальних виробів, які дозволяють підвищити ефективність футеровки матеріалів [4]. Неформовані периклазохромітові наливні матеріали виготовляють в основному з застосуванням фосфатних зв'язуючих [4, 5], введенню яких можна запобігти шляхом використання води, за умовою здійсненого модифікування суміші.

Метою роботи було – дослідити фізико-механічні властивості периклазохромітових модифікованих матеріалів, одержаних методом вібролиття.

У якості сировини використовували хроміт та периклаз, Хімічний склад яких наведен у таблиці 1.

Склад фракції периклаза: 2 – 1 – (15 мас. %), 1 – 0,5 – (5 – 10 мас. %), < 0,5 – (10 – 15 мас. %), подрібненої складової – (50 – 55 мас. %).

Подрібненна складова складалася із периклазу та хроміту у співвідношенні 70 : 30 мас. %, відповідно.

Дослідження проводили за участю модифікаторів СДБ, V_2O_5 , лимонної та пальмитинової кислоти, що вводили у кількості 0,03; 0,2; 0,4, 0,4 мас. % , відповідно.

© Д.А. Бражник, В.В. Повшук, 2013

Також змінювали кількість дрібної складової, враховуючи при цьому можливість її активізації. Для цього у суміші вводили каустичний магnezит у кількості 1 мас. % зверх 100 мас. %. Кількість води досягала 20 %. Зразки формували методом вібролиття у кубіки розміром 30×30×30 мм³. термообробку проводили при температурі 1073 К протягом 2 годин.

Таблиця 1 – Хімічний склад сировини

Вміст оксидів	П.п.п., мас. %	SiO ₂ мас. %	Al ₂ O ₃ мас. %	CaO мас. %	MgO мас. %	Cr ₂ O ₃ мас. %	Fe ₂ O ₃ мас. %
MgO сп.	1,17	3,52	1,43	1,65	91,3	-	0,87
Хроміт	0,99	9,4	10,2	2,6	17,3	43,3	16,2

Результати фізико-механічних властивостей наведені на рис. 1.

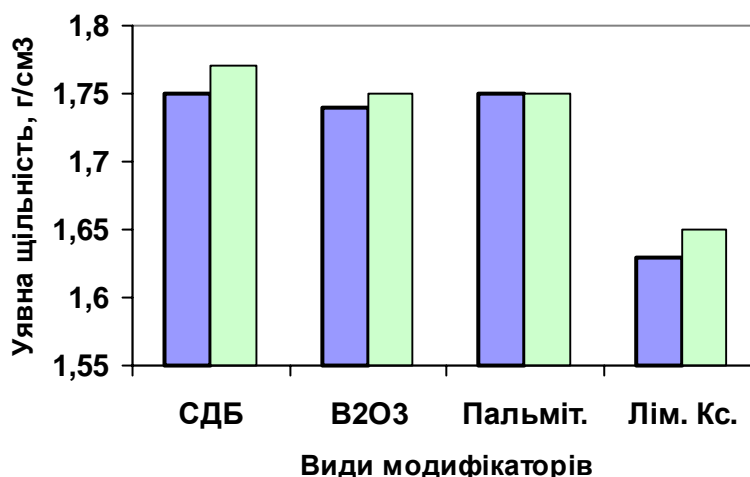


Рисунок – Дослідження впливу різних видів модифікуючи домішок на уявну щільність наливних мас з каустичним магnezитом 0 та 1 %

З наведених результатів бачимо, що зразки матеріалів, що виготовлені з використанням в якості модифікатора СДБ характеризуються найвищими показниками уявної щільності. Введення каустичного магnezиту сприяє підвищенню щільності зразків. Подальші дослідження було спрямовано на визначення оптимальної кількості СДБ. Вихідні данні кількості введення СДБ вказано у табл. 2. Зразки формували методом вібролиття у кубіки розміром 30×30×30 мм³. Термообробку проводили при температурі 433 К протягом 4 години. Результати уявної щільності та відкритої пористості наведено на рис. 3.8. Показники межі міцності на стиск також вказано у табл. 2.

Отриманні результати свідчать, що оптимальна кількість введення СДБ,

що забезпечує найменший показник відкритої пористості (23,08 %) та на найвищий показник уявної щільності (2,32 г/см³), складає 0,05 мас. % .

Таблиця 2 – Залежність міцності периклазохромітових наливних мас від кількості СДБ

Кількість СДБ, %	0,02	0,03	0,05	0,1
Межа міцності на стиск, кг/см ²	9,54	14,31	14,31	19,08

В цілому, периклазохромітові матеріали, одержані за наливним способом виготовлення мають нижчі показники міцності, уявної щільності та більшої відкритої пористості ніж матеріали, виготовлені за методом пресування [6], що свідчить про перспективність розробки безвипалювальних периклазохромітових матеріалів методом пресування.

Список літератури: 1. *Васильєва И.Н.* Экономические основы технологического развития: уч. пособие для ВУЗов / *И.Н. Васильева*. – М.: Банки и биржи; ЮНИТИ, 1995. – 159 с. 2. *Чиграй И.Д.* Огнеупоры для производства стали в конвертерных цехах / *И.Д. Чиграй, А.П. Кудрина*. – М.: Металлургия. – 1982. – 160 с. 3. *Колпаков С.В.* Технология производства стали в современных конвертерных цехах / *С.В. Колпаков, Р.В. Старов, В.В. Смоктий*; под ред. *С.В. Колпакова*. – М.: Машиностроение, 1991. – 464 с. 4. *Кащеев И.Д.* Свойства и применение огнеупоров: справ. издание. / *И.Д. Кащеев*. – М.: Теплотехник, 2004. – 354 с. 5. *Копейкин В.А.* Огнеупорные материалы и растворы на фосфатных связующих. / *В.А. Копейкина, В.С. Климентьева, Б.Л. Красный*. – М.: Стройиздат, 1986. – 104 с. 6. *Бражник Д.А.* Влияние фосфатных связующих на физико-механические свойства периклазохромитовых огнеупоров / *Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко* // Вісник НТУ «ХП». – 2010. – № 66. – С. 70 – 73.

Надійшла до редколегії 21.09.13

УДК 666.3.016.

Модифікування периклазохромітових неформованих безвипалювальних матеріалів / Д.А. БРАЖНИК, В.В. ПОВШУК // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 10 – 12. – Бібліогр.: 6 назв.

В данной статье приводятся исследования физико-механических свойств периклазохромитовых материалов. Сравниваются результаты испытаний образцов материалов при использовании различных модифицирующих добавок. Определены наиболее оптимальные добавки.

Ключевые слова: хромит, периклаз, плотность.

This article describes the study of physical and mechanical properties of materials periclazocromit fabricated by vibratory casting. The results of samples tests of materials using different modifiers are compared. The most of an optimal supplement determined.

Keywords: chromite, periclase, density.

В. В. ГРИЩЕНКО, ст. препод., ОНМА, Одесса,

В. А. ЗАВАДСКИЙ, инж. 1-й кат., ОНМА, Одесса

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И РАДИОТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА В АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ

В статье рассмотрены варианты использования информационных технологий и радиотехнических средств в автоматизации процессов. Приведена существующая классификация беспроводных технологий, проанализированы их особенности и предложены варианты выбора для их использования. Практическое использование баз данных при автоматизации процессов позволяет решить вопросы прогнозирования и моделирования, создает базу и перспективу для научных исследований, совершенствования технических разработок в дальнейшем. Применение информационных технологий и радиотехнических средств помогает решать экономические и экологические задачи.

Ключевые слова: базы данных, информационные технологии, радиотехнические средства, автоматизация процессов, беспроводные сети, топология, удаленный контроль.

Постановка задачи.

Непреренно, совершенствуя теорию и практику процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения материалов учёные и проектировщики обязательно обратят свои взоры на информационные технологии и радиотехнические средства для автоматизации процессов. А нам, специалистам в этих областях знаний науки и техники, есть что предложить для внедрения и использования для автоматизации контроля процессов, соблюдения технологий, обеспечение безопасности работ и контроля вредных выбросов в окружающую среду. Все данные, кроме того, будут сохранены в заранее предусмотренных базах данных и переданы радиотехническими средствами на любые и конкретные расстояния с необходимой и определённой степенью достоверности. Эти данные, по мере формирования и осознания необходимости, могут быть с успехом использованы для проведения научных и технических оценок и дальнейшего прогнозирования, моделирования и в перспективных научных исследованиях.

Решая задачи в одном направлении деятельности можно одновременно получить положительные моменты в решении задач смежной и сопутствующей сфере.

Так, например, в нашем случае мы видим прикладные аспекты решения

© В.В. Грищенко, В.А. Завадский, 2013

экономических и экологических задач при широком применении информационных технологий и радиотехнических средств для автоматизации процессов измельчения и разделения горных пород и техногенного сырья, уплотнения силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и т.д. и т.п.

При разработке принципов удаленного контроля различных объектов обеспечивается рациональная организация систем передачи данных от датчиков к решающему модулю и команд управления к объектам.

Вместо прокладки проводов и кабелей на сегодняшний день развитие в области передачи данных получили беспроводные сети – это сети радиосвязи, которые удобны в их использовании, доступны по цене (низкая стоимость) и обеспечена необходимая пропускная способность.

Для примера, кратко приведём некоторые из них.

Классификация по дальности действия.

Беспроводные персональные сети WPAN (Wireless Personal Area Networks) – это всем известный Bluetooth. Беспроводные локальные сети WLAN (Wireless Local Area Networks), к этим сетям относятся сети стандарта Wi-Fi. Беспроводные сети масштаба города WMAN (Wireless Metropolitan Area Networks), например - WiMAX.

Классификация по применению.

Корпоративные и ведомственные беспроводные сети – для собственных нужд компаний, например, операторские беспроводные сети для возмездного оказания услуг.

Две краткие и ёмкие характеристики беспроводных технологий: максимальная скорость передачи информации и максимальное расстояние.

В основе организации беспроводной сети присутствует **протокол беспроводной сети**, который регламентирует топологию сети, маршрутизацию, адресацию, порядок доступа узлов сети к каналу передачи данных, формат передаваемых пакетов, набор управляющих команд для узлов сети и систему защиты информации.

Этим и определяется многообразие протоколов беспроводной передачи данных.

Отсюда и возможности классификации: выбирая в качестве основного параметра один из нужных параметров сети, например, топологию сети, скорость работы, алгоритм безопасности.

Распространен метод классификации по максимальному радиусу действия беспроводной сети.

WWAN (Wireless Wide area network) – сети сотовой связи, радиус действия составляет десятки километров. К этим сетям относятся следующие протоколы: GSM, CDMAone, iDEN, PDC, GPRS и UMTS.

WMAN (Wireless Metropolitan Area Networks) – беспроводные сети масштаба города, радиус действия до нескольких километров.

Wireless LAN (Wireless Local Area Network; WLAN) – беспроводная локальная вычислительная сеть, радиус действия несколько сотен метров, к ним относятся протоколы: UWB, ZigBee, Wi-Fi.

WPAN применяются для связи различных устройств, включая компьютеры, бытовые приборы и оргтехнику, средства связи и т. д. Радиус действия WPAN составляет от нескольких метров до нескольких десятков метров. WPAN используется как для объединения отдельных устройств между собой, так и для связи их с сетями более высокого уровня. Протоколы RuBee, X10, Insteon, Bluetooth, Z-Wave, ANT, RFID – пример таких сетей.

Спутниковые беспроводные системы.

Они могут быть рассмотрены как разновидность служб WWAN. Однако стоимость услуг такой службы обычно ограничивает использование таких систем исключительно специфическими приложениями, которые могут выгодно использовать одностороннюю передачу данных или для которых другие способы коммуникации не применимы.

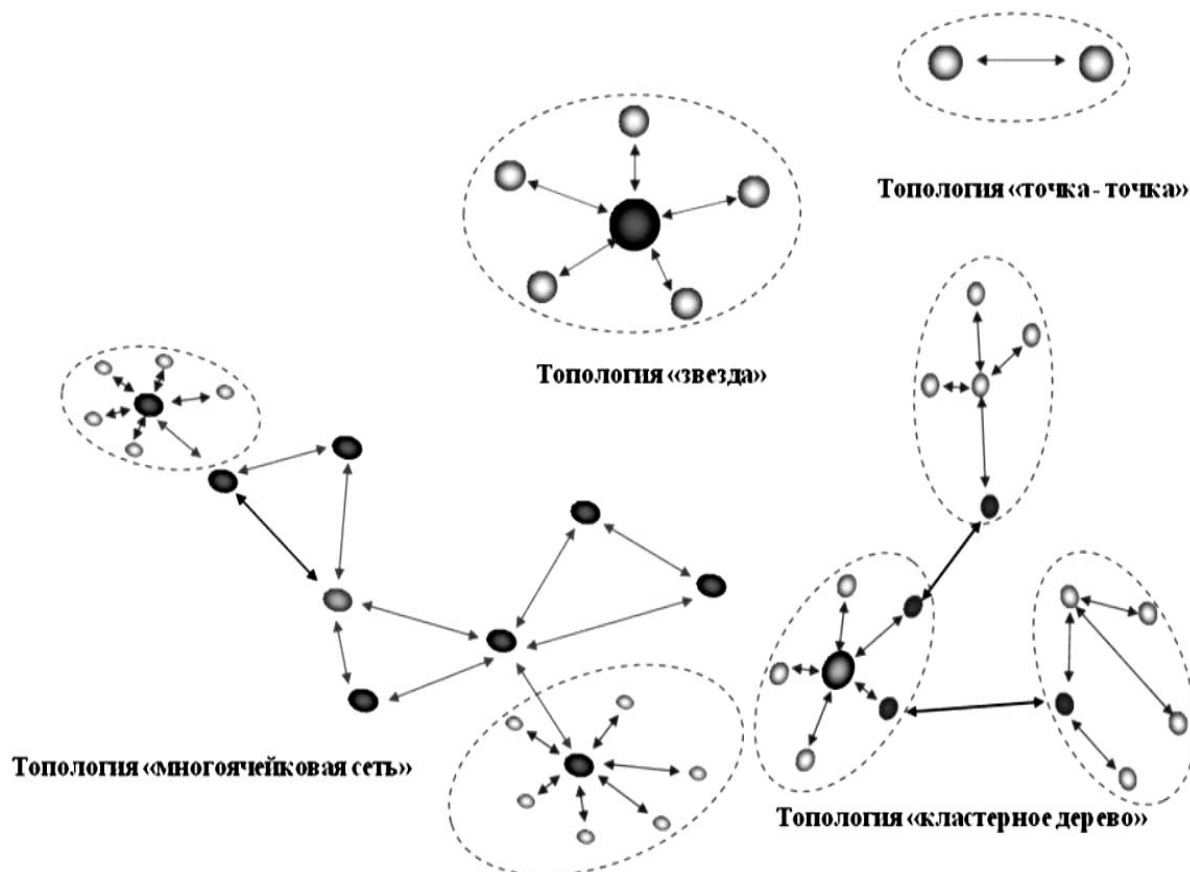
Спутниковые системы с высокоскоростной двунаправленной передачей данных из-за своей стоимости в большинстве случаев актуальны для практического применения лишь в случаях невозможности организации связи другими средствами (например, морской или воздушный транспорт).

Помимо радиуса действия сетей роль протоколов важна при определении уровней в модели OSI. Эталонная модель OSI, иногда называемая стеком OSI, предусматривает 7 (семь) уровней сетевой иерархии, которая разработана Международной организацией по стандартам (International Standardization Organization – ISO).

Многие из рассмотренных протоколов были разработаны IEEE. Группа протоколов IEEE 802.X содержит описание сетевых спецификаций и дает стандарты, рекомендации и информационные документы для сетей и телекоммуникаций. Рекомендации IEEE связаны главным образом с двумя нижними уровнями модели OSI – физическим и канальным. Эти рекомендации делят канальный уровень на два подуровня: нижний – MAC, управление доступом к среде и верхний – LLC, управление логическим каналом.

Все перечисленные беспроводные сети работают в одном или нескольких вариантах топологии.

На рисунке приведены топологии беспроводных сетей различных конфигураций.



1 – топология точка-точка, 2 – топология «Звезда», 3 – топология «многочейковая сеть»,
4 – топология «кластерное дерево».

Рисунок – Топологии беспроводных сетей

1. Топология точка-точка. Вариант сети из двух устройств, как правило, узлы сети являются равноправными, то есть сеть одноранговая. Топология Bluetooth, ANT, RFID, RuBee, PDC, WI-FI, Insteon, UWB, ZigBee и прочих.

2. Топология «Звезда» - служит основой организации всех современных сетей связи и вычислительных сетей. Топология для протоколов WI-FI, Insteon, ZigBee, UWB, IDEN, CDMAOne, WIMAX, GSM, GPRS, UTMS.

3. Топология «многочейковая сеть» — базовая полносвязная топология компьютерных сетей и сетей связи, в которой каждая рабочая станция сети соединяется со всеми другими рабочими станциями этой же сети. Характеризуется высокой отказоустойчивостью, сложностью настройки и избыточным

расходом кабеля в проводных сетях. Каждый узел имеет несколько возможных путей соединения с другими узлами, чем обеспечивается устойчивость - исчезновение одного из каналов не приводит к потере соединения между двумя объектами. Топология допускает соединение большого количества узлов и характерна для крупных сетей, строится из полносвязной путем удаления некоторых возможных связей. Топология применяется для сетей с протоколом UWB, WI-FI, Insteon, ZigBee, UWB, IDEN, CDMAOne, WIMAX, GSM, GPRS, UTMS.

4. Топология «кластерное дерево» - комбинация вышеназванных топологий сетей. Основание дерева сети располагается в точке (корень), в которой собираются коммуникационные линии информации (ветви дерева).

Методы разделения доступа к радиоканалу. Необходимость передавать большие объемы информации за короткий промежуток времени, поддерживать связь с несколькими абонентами в узких диапазонах частот вызвало использование методов доступа в протоколах передачи информации по беспроводным каналам связи. В настоящее время существует три основных метода разделения доступа устройств связи к радиоканалу в протоколах передачи данных – CDMA, FDMA, TDMA [1].

Выводы.

Перспективная тема развития информационных технологий и радиотехнических средств для автоматизации процессов и широкий охват вопросов данной статьи позволили сформулировать главные направления:

1. Информационные технологии и базы данных в сочетании с радиотехническими средствами передачи информации позволяют произвести автоматизацию процессов на современном высоком техническом уровне.

2. Наличие датчиков соответствующего назначения позволит автоматизировать технологии, обеспечивать контроль за безопасностью работ, осуществлять дистанционный контроль вредных выбросов в окружающую среду.

3. Все необходимые сведения о технологических процессах возможно и целесообразно сохранять в базах данных и передавать для дальнейшей или предварительной обработки радиотехническими средствами на любые расстояния в соответствии с необходимым протоколом.

4. Использование информационных технологий и радиотехнических средств для автоматизации процессов помогает решать экономические и экологические задачи на современном техническом уровне.

Список литературы: 1. Олифер В.Г. Компьютерные сети. Принципы, технологии, протоколы / В.Г. Олифер, Н.А. Олифер. – С-пб.: Питер, 2006. – 958с.

Поступила в редколлегию 21.08.13

УДК 60+62+65 / 622 / 679 / 681

Информационные технологии и радиотехнические средства в автоматизации процессов / В.В. ГРИЩЕНКО, В.А. ЗАВАДСКИЙ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 13 – 18. – Бібліогр.: 1 назв.

У статті розглянуті варіанти використання інформаційних технологій та радіотехнічних засобів в автоматизації процесів. Наведено існуюча класифікація бездротових технологій, проаналізовано їх особливості та запропоновано варіанти вибору для їх використання. Практичне використання баз даних при автоматизації процесів дозволяє вирішити питання прогнозування і моделювання, створює базу і перспективу для наукових досліджень, вдосконалення технічних розробок надалі. Застосування інформаційних технологій та радіотехнічних засобів допомагає вирішувати економічні та екологічні завдання.

Ключові слова: бази даних, інформаційні технології, радіотехнічні засоби, автоматизація процесів, бездротові мережі, топологія, віддалений контроль.

The article considers the uses of information technology and radio equipment in process automation. Given the current classification of wireless technologies, analyzes their features and options are offered for their use. The practical use of databases in the automation of processes allows us to solve problems of forecasting and modeling, and provides a basis for future research, improvement of technical developments in the future. The application of information technologies and electronic means of helping to solve economic and environmental problems.

Keywords: databases, information technology, radio equipment, process automation, wireless network topology, the remote control.

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

Т.Н. ИВАХНЕНКО, асс., ОНМА, Одесса

ВАРИАНТЫ СОСТОЯНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ И ИХ ОТНОШЕНИЕ

Работа относится к разработке алгоритма проектирования технических устройств. Её главным результатом являются приближенные правила построения схем отношения смежных (по уровню состава) состояний технических устройств.

Ключевые слова: состояние, техническое устройство, признаки, словесные модели, алгоритм проектирования.

Определим значение слова «состояние», в котором оно используется в данной работе. Мы используем это слово в словосочетании (СС) «состояние технического устройства (ТУ)». В Словаре русского языка С.И. Ожегова указывается, что состояние, в частности, определяет то, из чего состоит, в нашем случае, ТУ и то, что является его сутью. Сутью ТУ является его конструкция (устройство).

Конструкция, по этому же словарю – состав и взаимное расположение частей, в нашем случае, ТУ. Если считать, что проектировать ТУ и конструировать его – понятия равнозначные, тогда – состояние ТУ и его конструкция, проект – тоже понятия равнозначные.

В русском языке состояние, как и действие обозначается глаголом [отвечает на вопрос (что делать?)]. Отличием состояния от действия будем считать неизменность первого во времени.

Ответом на вопрос «что делать?» может быть:

- а) что и в каком положении друг относительно друга размещать;
- б) какую пользу получать использованием ТУ такой конструкции – для чего, с какой целью спроектировано данное ТУ – его назначение.

Состояние того или иного ТУ не может быть вне окружающей среды. В этой связи, конструкция (состояние) ТУ – это не только состав и взаимное расположение его частей, но и окружающая среда и положение частей ТУ в ней. В качестве окружающей среды будем использовать ту её часть, которая оказывает заметное, на наш взгляд, влияние на конструкцию ТУ.

Такое влияние оказывает, например, планета Земля на ТУ на ней (в окру-

© И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко, 2013

ружающей среде): это и форма проводов линий электропередач и подвесных мостов и многого, если не всего, другого.

С учетом изложенного:

1. Описание состояния ТУ является описанием его конструкции (состава ТУ и окружающей среды и их взаимного расположения), [что и как размещать в данной окружающей среде];

2. Главным (образующим; тем с которого начинается описание состояния и которое в большой мере определяет его содержание) является глагол, обозначающий состояние.

Введем понятие «простое состояние» ТУ (простая конструкция ТУ; простое ТУ). Будем их обозначать C_0 и TU_0 , соответственно.

Его признаки:

- C_0 не может осуществляться другими состояниями (быть результатом осуществления других состояний);

- оно должно быть технически осуществимым;

- описание C_0 должно быть минимально достаточным для его технического осуществления;

- в простом состоянии два участника (предмета) которые занимают какое-то положение друг относительно друга.

Простые состояния бывают безусловные и условные. Первые обладают всеми указанными выше признаками простого состояния. Вторые ими обладают только при определенных условиях. Последние (условия) должны приводиться в описании условного C_0 и указывать на те C_0 , которыми могут выполняться. Иными словами, условные варианты простого состояния могут осуществляться только в составе группы простых состояний. Состав такой группы определяется их (условных простых состояний) описаниями. Словесной моделью понятия $C_0(TU_0)$ является его полное словесное описание. Полное – достаточное для его (C_0) технического осуществления. Полное описание $C_0(TU_0)$ может быть в трех вариантах (равнозначных) его формы.

Вариант 1. В форме связанного множества словосочетаний вида:

А

Б

В

Г

...

Такая форма напоминает известную «лесенку Маяковского» и описывается в [1].

Вариант 2. В форме отдельно записанных СС в любой очередности:

А Б В
Б: В: Г; ...

Вариант 3. В форме сокращенного описания состояний, описанной в [2].

Используем понятие «признак» состояния. Признаки состояния приводятся в составе его полного описания в форме СС, как показано в варианте 2. Тогда полное описание состояния можно представить полным набором его признаков, иначе говоря, связанных СС. Ниже будем пользоваться вторым вариантом формы описания S_0 .

Первым признаком состояния будем называть признак, обозначенный глагольным СС с главным словом – глаголом, обозначающим состояние – «размещать».

Признаки, определяющие (указывающие) – что, относительно чего и в каком положении (размещать) будем называть главным (образующим) признаком состояния. Первый признак является и главным признаком состояния. Главный признак состояния часто используют в качестве его краткого описания.

Кроме главного признака простого состояния есть другие – будем называть их зависимыми признаками – признаками, обусловленными первым.

К ним относятся:

- признаки, определяющие собой назначение простого состояния (пользу от его осуществления; цель, с которой оно осуществляется);

- связанные физически признаки (СФП) с главным признаком состояния [3];

- условия статического равновесия, геометрической совместности и другие – необходимые и достаточные для его (S_0) технического осуществления [3].

Признаки бывают:

а) технические (определяющие предметы – участников S_0 , их положение относительно друг друга, их свойства),

б) пользовательские – определяющие назначение $S_0(TU_0)$.

В таблицах: в скобках приводятся (зависимые) признаки, определяющие

назначение C_0 ; влияние окружающей среды на конструкцию (C_0) ТУ₀ не учитывается – им пренебрегается.

Таблица 1 – Примеры главных признаков (кратких описаний) безусловных C_0

№ п/п	Описание простых безусловных состояний в сокращенном виде (краткие описания безусловных C_0)
1.	1. Размещать веревку на палке в положении ... относительно неё. (Скреплять веревку с палкой).
2.	1. Размещать палку А в положении относительно палки Б. (Изображать фигуру).
3.	1. Размещать гвоздь в доске в положении ... относительно неё. (Отмечать место).
4.	1. Размещать доску на участке земли в положении (Защищать землю от утаптывания или образовывать переход через участок земли и др.).
5.	1. Размещать крючок А пружины относительно крючка Б скобы в положении (Сцеплять крючок А пружины с крючком Б скобы).
6.	1. Размещать крючок А относительно скобы в положении (Скреплять крючок А со скобой).

Таблица 2 – Примеры условных C_0

№ п/п	Описания простых условных состояний в сокращенном виде (краткие описания условных C_0)
1.	1. Размещать веревку относительно досок А и Б в положении 2. ВУ: Размещать доску А относительно доски Б в положении (Скреплять доски А и Б).
2.	1. Размещать гвоздь в доках А и Б в положении ... 2. ВУ: Размещать доску А относительно доски Б в положении (Скреплять доски А и Б).
3.	1. Размещать клей в зазоре между доской А и доской Б. 2. ВУ: а) размещать доску А относительно доски Б в положении б) образовывать зазор между доской А и доской Б. (Скреплять доски А и Б).

В таблице: ВУ – выполнять условие; см. замечания к таблице 1.

Для использования алгоритма проектирования ТУ важно не только знать (иметь записанными) все известные варианты простых состояний, отличающиеся своими словесными моделями, но и уметь перебирать каждый, поочередно присваивая ему все возможные варианты значений переменных (количественных характеристик, химических формул и др.). Понятие «переменные» относительно описаний состояний вводится нами в [1].

Переменные бывают независимые от C_0 и зависимые от него. К первым относятся такие как название вещества, его химическая формула, масса и др.

Ко вторым относятся те, которые характеризуют форму предметов – участников состояния, их размеры, механическое взаимодействие – силы. Такая зависимость обусловлена следующим. Предметы – участники простого состояния взаимодействуют друг с другом механически. Такое взаимодействие, как известно, характеризуется силой, а в условиях статического равновесия ТУ, деформацией и, следовательно, изменением размеров предметов – участников C_0 . Зависимые переменные определяются условиями статического равновесия предметов, над которыми осуществляется то или иное простое состояние.

Есть два вида зависимых переменных.

Для определения первых нужно знать начальные условия, например, значения зависимых переменных в условиях, когда нет механического взаимодействия с другими предметами и алгоритм перевода их в C_0 .

Для определения вторых нужно знать те же начальные условия и, как мы их назвали – характерные условия.

Поясним на примере. Форма цилиндрической пружины в растянутом состоянии может определяться только её длиной в этом состоянии (например, в условиях невесомости). В данном примере – длина пружины в растянутом состоянии и есть её характерное условие. Приемлемый вариант определения зависимых переменных для простых состояний должен определять их разработчик.

Известно много словесных моделей простых состояний. Здесь «известно» обозначает «приводится в литературе». Форма описания их бывает в разной степени близкой к той, которую мы используем в нашей работе.

Составить список словесных моделей (описаний) всех известных простых состояний представляется возможным, Но зачем? – Для формализации (упорядочивания) проектирования и для его автоматизации.

Мы предположили, что первыми в технике появились (стали осуществляться) и появляются (становятся известными) простые состояния. Например, «размещать палку на участке земли». Но простое состояние становится таковым только тогда, когда находится ему применение – польза от его применения. Впоследствии такое простое состояние осуществляется для получения известной пользы – у него появляется назначение $[H(C_0)]$.

Мы предположили, что было замечено следующее.

Совместное осуществление некоторых групп простых состояний при определенных условиях оказывалось по новому полезным – характеризовалось новым качеством – новой пользой.

У таких групп появлялся новый признак – их назначение [Н (гр. C_0)].

Группу C_0 стали представлять составным (совокупным) состоянием. Его полное описание включает: описание назначения группы C_0 ; полные описания составляющих простых состояний и описание условий совместного осуществления (УСО) C_0 в группе.

Описание назначения группы справедливо поставили на место главного признака составного состояния и стали использовать в качестве его краткого описания. Мы будем записывать (использовать) описание главного признака составного состояния в форме глагольного СС. Составные состояния, в состав которых входят только простые состояния будем называть составными состояниями состава 1-го уровня (первыми составными состояниями) и обозначать $C_{1,l}$.

Пример 1.

Рассмотрим состав составного состояния, обозначим его $C_{1,a}$.

$H(\text{гр.}C_0)_{1,a} - H(C_{1,a}) - H_{1,a} =$ скреплять две доски;

$C_{0,a} =$ размещать доску А в положении ... относительно доски Б;

$C_{0,b} =$ размещать гвоздь в доске А в положении ... относительно неё (удерживать гвоздь в доске А в положении ... относительно неё);

$C_{0,v} =$ размещать гвоздь в доске Б в положении ... относительно неё (удерживать гвоздь в доске Б в положении ... относительно неё).

Условия совместного осуществления простых состояний в составе $C_{1,a}$ определяются следующим: осуществление каждого $C_{0,l}$ в составе $C_{1,l}$ является условием осуществления других простых состояний в его ($C_{1,l}$) составе. Другими словами, каждое простое состояние первого составного состояния должно осуществляться при условии осуществления всех простых состояний в его составе. Из последнего условия следуют следующие: а) условие геометрической совместности предметов, над которыми осуществляется первое составное состояние; б) условие их статического равновесия; в) условие их химической совместности и, возможно, другие. Здесь и сейчас остановимся на первых двух, считая что другие в наших задачах осуществляются без нашего участия.

Обсуждаемое отношение признаков $C_{1,a}$ представим графически на рис. 1.

На рисунке обозначения строятся так: например, обозначение имеет вид: 1 а.б; здесь первая цифра обозначает № уровня состояния. Второй знак (буква), обозначает простое состояния в составе составного. Третий знак в обозначении обозначает вариант простого состояния, обозначенного вторым знаком. Последний (вариант) отличается от других одного и того же простого состояния значениями переменных. (Здесь и ниже простое состояние в составе составного является его признаком).

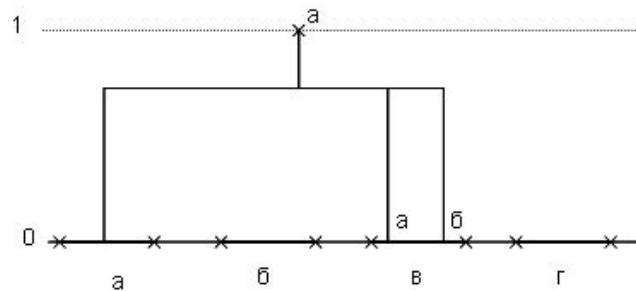


Рис. 1 – Схема отношения первого составного состояния $C_{1,a}$. На рис.: «0» и «1» обозначают линии уровней состояний (0 – линия простых состояний; 1 – первых составных); 1,а – скреплять две доски; 0,а - размещать доску А в положении ... относительно доски Б; 0,в,а - размещать гвоздь в доске А в положении ... относительно неё; удерживать гвоздь в доске А в положении ... относительно неё; 0,в,б – размещать гвоздь в доске Б в положении ... относительно неё; удерживать гвоздь в доске Б в положении ... относительно неё.

Заметили, что одному и тому же образующему признаку составного состояния состава первого уровня ($H_{1,l}$) может соответствовать множество вариантов первых составных состояний, отличающихся группами составляющих простых состояний.

Пример 2.

Рассмотрим другой вариант первого составного состояния с тем же образующим признаком, но осуществлять его (состояние) будем с помощью двух гвоздей.

$H_{1,a}$ – скреплять две доски.

0,а – размещать доску А в положении ... относительно доски Б;

0,в,а – размещать гвоздь А в доске А в положении ... относительно неё (удерживать гвоздь А в доске А в положении ... относительно неё);

0,в,б – размещать гвоздь А в доске Б в положении ... относительно неё (удерживать гвоздь А в доске Б в положении ... относительно неё).

0,в,в – размещать гвоздь Б в доске А в положении ... относительно неё (удерживать гвоздь Б в доске А в положении ... относительно неё);

0,в,г – размещать гвоздь Б в доске Б в положении ... относительно неё (удерживать гвоздь Б в доске Б в положении ... относительно неё).

(Обратим внимание: в работе используются составные обозначения ; «доска А», «гвоздь А» и т.п.)

УСО в данном примере такие же как УСО первого примера.

На рис. 2 приводится схема отношений образующих признаков первого составного состояния второго примера.

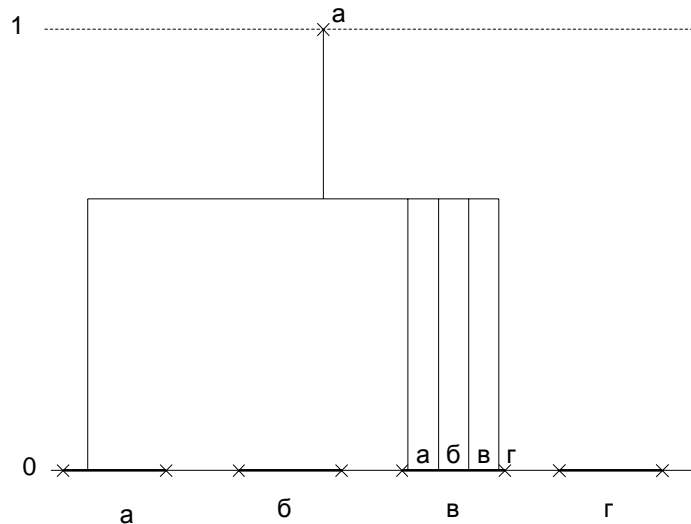


Рис. 2 – Схема отношения признаков первого составного состояния $C_{1,a}$. На рисунке используются обозначения рис. 1 а также следующие: 0,в,в – размещать гвоздь Б в доске А в положении ... относительно неё; удерживать гвоздь Б в доске А в положении ... относительно нее; 0,в,г – размещать гвоздь Б в доске Б в положении ... относительно неё; удерживать гвоздь Б в доске Б в положении ... относительно неё.

Пример 3.

На рис. 3 приводится схема третьего варианта отношения образующих признаков первого составного состояния.

УСО включают УСО предыдущих примеров и следующее.

ВУ: доски должны быть между головкой болта и гайкой.

Как видно в примерах краткое описание (обозначение) состояния первого уровня является обобщающим – ему соответствует множество его вариантов. Горизонтальный отрезок прямой линии между линиями уровней состояний на рисунках обозначает вариант группы простых состояний в составе первого составного. Сколько таких отрезков соединено с одним и тем же образующим, столько и вариантов составного состояния ему соответствует.

Далее мы предположили, что были обнаружены такие группы первых

составных состояний, что их совместное осуществление при определенных условиях давало новую пользу. Эти группы запомнили, обозначили их назначением – делать эту «новую пользу». Получили новое составное состояние – состава второго уровня (второе составное состояние).

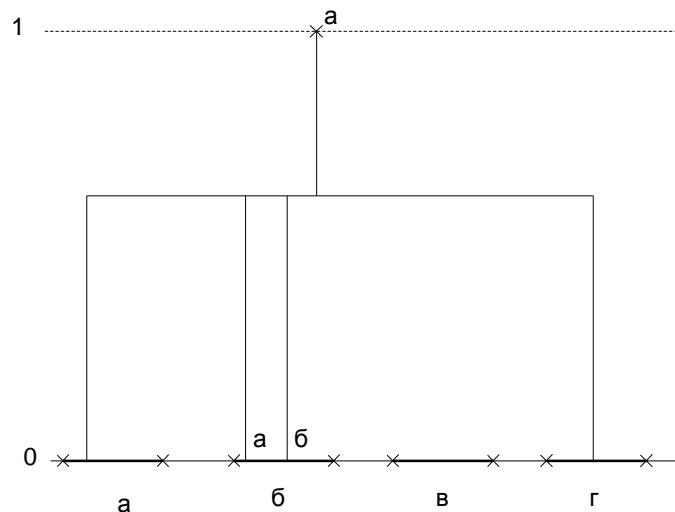


Рис. 3 – Схема отношения признаков первого составного состояния «Скреплять две доски»: 1,а - скреплять две доски ; 0,а – размещать доску А в положении ... относительно доски Б; 0,б,а – размещать болт в доске А, в отверстии в положении ... относительно него; 0,б,б – размещать болт в доске Б, в отверстии в положении ... относительно него; 0,г- размещать гайку на болте в положении ... относительно него.

На рис.4 приводится схема отношения признаков некоторого второго составного состояния. На схеме не показаны простые состояния первых составных состояний (для её упрощения).

Полное описание второго составного состояния включает: описание его образующего признака и полные описания его первых составных состояний.

Рассмотрим два примера второго составного состояния.

Пример 1.

На рис. 5 приводится верхняя часть схемы отношения признаков второго составного состояния «скреплять две доски»

Между образующими признаками второго и первых составных состояний должно быть такое соответствие, что осуществлением признаков первых составных состояний должен осуществляться признак второго составного состояния. Выполнение последнего условия должен обеспечивать разработчик полных словесных описаний составных состояний.

Рассмотрим случай, когда последнее условие не выполняется.

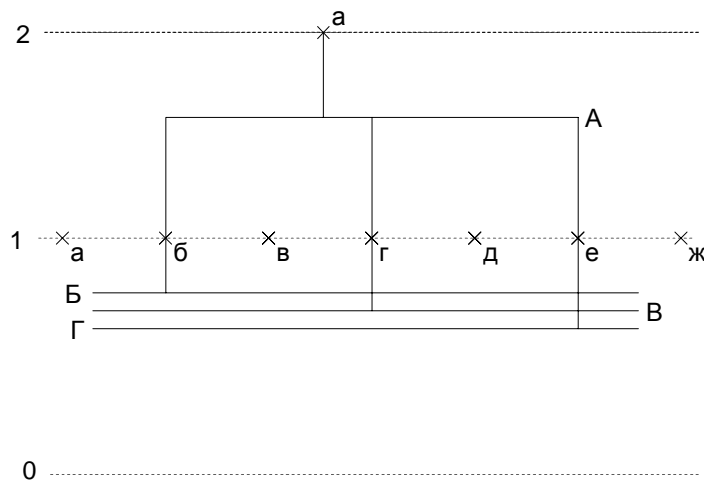


Рис. 4 – Схема отношения признаков некоторого второго составного состояния. На рисунке: 0, 1, 2 – линии уровней состояний; 2,а – образующий признак (назначение) второго составного состояния; 1,б, 1,г и 1,е – образующие признаки (назначения) первых составных состояний; отрезки (прямых линий) А, Б, В и Г обозначают варианты групп состояний в составе второго составного и первых составных, соответственно.

Пусть на рис. 5 (1.б – образовывать зазор; а 1.в – заполнять зазор клеем).

Но образующий признак 1.б может осуществляться не только простым состоянием «размещать доску А в положении ... относительно доски Б», но и, например, «размещать шайбу А в положении ... относительно шайбы Б» и многими другими предметами.

Аналогично, образующий признак 1.в может осуществляться не только простым состоянием «размещать в зазоре между досками А и Б клей», но и «размещать клей в зазоре между шайбами А и Б» и по другому.

Мы можем составить схему отношения образующего признака второго составного состояния с неправильно указанными образующими признаками первых составных состояний – с признаками, которые могут осуществляться «не подходящими» простыми состояниями, но это повлечет за собой неправильное проектирование – в нашем примере мы не сможем осуществлять второе составное состояние – 2.а.

Пример 2.

На рис. 6 приводится схема отношения образующих признаков второго составного состояния «удерживать пружину в растянутом состоянии».

УСО:

- 1) условия геометрической совместности простых состояний;
- 2) условия статического равновесия предметов простых состояний.

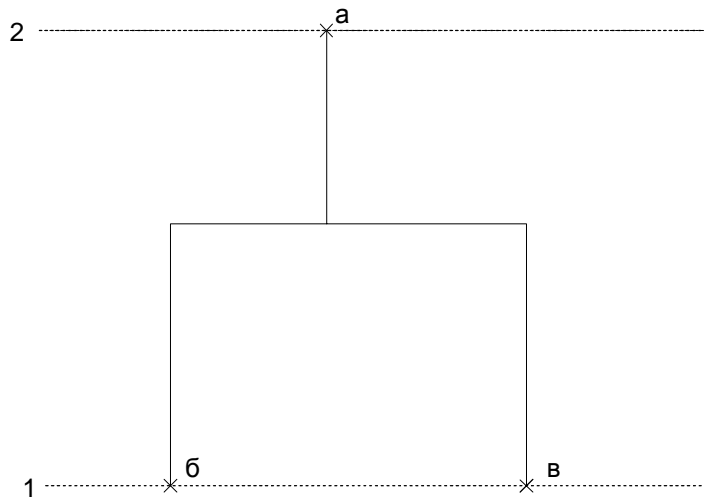


Рис. 5 – Верхняя часть схемы отношения признаков второго составного состояния «скреплять две доски». На рисунке: 1, 2 – линии уровней состояний; 2,а – скреплять две доски; 1,б – образовывать двумя досками зазор между ними; 1,в – заполнять зазор между двумя досками клеем.

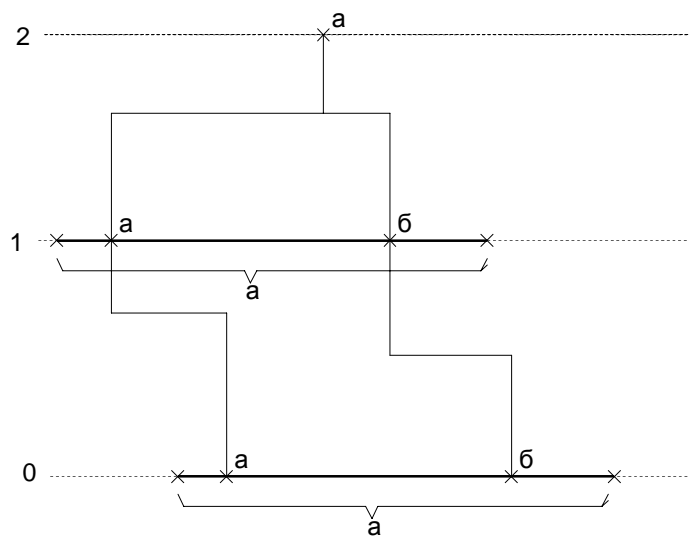


Рис. 6 – Схема отношения образующих признаков второго составного состояния «удерживать пружину в растянутом состоянии». На рисунке: 0, 1, 2 – линии уровней состояний; 2,а – удерживать пружину в растянутом состоянии; 1,а,а – сцеплять крючок А пружины с крючком А скобы; 1,а,б – сцеплять крючок Б пружины с крючком Б скобы; 0,а,а – размещать крючок А пружины в положении ... относительно крючка А скобы; 0,а,б – размещать крючок Б пружины в положении ... относительно крючка Б скобы.

Обратим внимание на следующее. Условия геометрической совместности предметов второго составного состояния, равно как условия их статического равновесия относятся к группе простых состояний, которыми осуществляется данное составное. Мы показали, что образующий признак составного состояния может осуществляться очередными нижестоящими по уровню

простыми или составными состояниями. На самом деле, в состав нижестоящих состояний (образующих признаков) могут входить нижестоящие и через 1, 2 и т.д. уровня состояний вплоть до нулевого.

Выводы.

1. Состояние ТУ, его конструкция, состав и положение частей ТУ друг относительно друга в данной работе понятия равнозначные.

2. Получены приближенные правила построения схем отношения смежных состояний ТУ.

3. Построение схем отношения всех известных смежных вариантов состояния ТУ означает построение всех вариантов конструкций ТУ, которые могут быть построены с их помощью.

Список литературы: 1. *Ивахненко И.А.* О накоплении глагольных конкретизаций для проектирования технических устройств / *И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко* // Вестник НТУ «ХПИ». – 2008. – № 39. – С. 105 – 114. 2. *Ивахненко И.А.* К вопросу о накоплении глагольных конкретизаций для проектирования технических устройств / *И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко* // Вестник НТУ «ХПИ». – 2009. – № 45. – С. 79 – 85. 3. *Ивахненко И.А.* О составлении глагольных конкретизаций и проектировании технических устройств / *И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко* // Вестник НТУ «ХПИ». – 2011. – № 50. – С. 60 – 72.

Поступила в редколлегию 25.08.13

УДК 62.001.66

Варианты состояния технических устройств и их отношение / И.А. ИВАХНЕНКО, Т.Н. ИВАХНЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 19 – 30. – Бібліогр.: 3 назв.

Робота відноситься до розробки алгоритму проектування технічних пристроїв. Її головним результатом є наближені правила побудування схем відношень суміжних (за рівнем складу) станів технічних пристроїв.

Ключеві слова: стан, технічний пристрій, ознаки, мовні моделі, алгоритм проектування.

Variants of condition and compatibility of engineering devices. This paper concerns developing the algorithm of designing engineering devices. Its main result is to work out the approximate rules of construction the scheme of relationship of adjacent (as for the contextual level) condition of engineering devices.

Keywords: state, technical device, signs, verbal models, algorithm design

А.А. КИЙК, инж.-технол., ФГАОУ ВПО «УФМ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия,

С.В. МАРКОВА, директор, «Полипласт Новомосковск», Новомосковск Тульской области, Россия,

И.В. КОРМИНА, зам. директора, «Полипласт Новомосковск», Новомосковск Тульской области, Россия

ВНЕДРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ БРИКЕТОВ

Рассмотрены вопросы использования связующих для брикетирования и агломерации в металлургической промышленности. Приведены результаты промышленных испытаний современных отечественных полимерных связующих.

Ключевые слова: брикетирование, связующее, полимер, прочность, рециклинг, экология, агломерация.

На всех стадиях металлургического производства образуется значительное количество твердых отходов – коксовые отсеvy, мелкие фракции концентратов, шламы газоочисток, пыли электрофильтров, окалина. В современной экономической ситуации это не является отходами, а представляет собой ценное рудное и топливное сырье, которое необходимо возвращать в основное производство в виде кондиционного шихтового материала для снижения себестоимости готовой продукции, а, следовательно, повышения конкурентоспособности предприятия.

Переработка некондиционных мелкофракционных материалов помимо экономического аспекта является целесообразным и с точки зрения экологичности производственного передела. Ежегодно в Государственном докладе «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов» акцентируется особое внимание на нерациональном природопользовании – деградации земель по причине захламления и захоронения промышленных отходов.

Утилизация имеющихся и недопущение «разрастания» новых полигонов способны снизить экологическую напряженность в регионах расположения промышленных предприятий.

Наиболее распространенными агрегатами для переработки сырьевых материалов являются шахтные печи.

© А.А. Кийк, С.В. Маркова, И.В. Кормина, 2013

Основным процессом подготовки мелкодисперсного сырья к шахтной плавке является окускование, которое подразделяется на агломерацию, окатывание и брикетирование. Среди вышеуказанных методов окускования, наиболее экологически чистым процессом является брикетирование мелкодисперсного сырья, при котором к перерабатываемой шихте предъявляются наименее жесткие требования к химическому и гранулометрическому составу.

Основной отличительной особенностью процесса брикетирования является возможность изготовления окускованного материала с заданными металлургической технологией свойствами, такими как линейный рамер, геометрическая форма, однородность фракционного и компонентного состава, механическая прочность, стойкость к истиранию, атмосфероустойчивость. В совокупности данные требования к брикетам обеспечивают пониженный непроизводительный расход брикетировочного материала при технологических пересыпках, транспортировке и хранении сформованных образцов, а также нормальный ход шахтного агрегата при дальнейшей их обработке, исключая вынос материала с пылевым потоком за пределы рабочего пространства печи.

Спектр материалов, подвергающихся брикетированию, в настоящее время достаточно широк, а также велики возможности его применения (рис. 1).



Рис. 1 – Области применения металлургического брикета

В достижении требуемых показателей качества брикетов ключевую роль играет применяемое связующее, обеспечивающее сцепление мелких формуемых частиц. В настоящее время от связующего агента требуется не только высокая клеящая способность, но и эффективная смачиваемость прессуемого материала, а также временный характер действия связки. Данным требованиям отвечают связующие на основе полимерных компонентов. Поверхностно-активные вещества оказывают положительное влияние на процесс уплотнения порошкообразных материалов при брикетировании, которое обеспечивает равномерное распределение пластификаторов по поверхности частиц, что снижает внутреннее трение между ними и приводит к повышению текучести прессуемой массы. Соответственно при поддержании оптимальной влажности формуемого материала плотность брикета, содержащего поверхностно-активное вещество превышает плотность брикета без введения ПАВ до двух раз.

В России производителем специальных композиций связующих на основе полимеров для различных отраслей промышленности является ООО «Полипласт Новомосковск». На рынке связующих для брикетирования представлена линейка добавок под общим названием «Термопласт СВ». Данные связующие относятся к поверхностно-активным веществам и представляют собой новейшие синтетические добавки на основе модифицированных полиметиленафталинсульфонатов. В зависимости от степени полимеризации и различных концевых радикалов поверхностная активность меняется по отношению к границам раздела газообразной, жидкой или твердой фаз. Это позволяет индивидуально подбирать наиболее эффективное связующее для различных формуемых материалов в зависимости от их химического и минерального состава, а также формы зерна.

Научно-техническим центром компании проведен ряд исследований по изучению возможности замены традиционно применяемых в брикетировании связующих на «Термопласт СВ». Поставленные задачи лабораторных и промышленных испытаний заключались в улучшении качественных характеристик брикетов, сокращении расхода связующего на процесс при сопоставимости себестоимости связующего «Термопласт СВ» с традиционной технологией. В таблице представлены результаты лабораторных исследований по разработке составов связующих.

Лабораторные испытания проведены с учетом свойств сырья и технологических особенностей процесса брикетирования на предприятии.

В результате установлено увеличение прочностных свойств брикетов, сформованных на связующих серии «Термопласт СВ» по сравнению с традиционными связующими агентами: жидким стеклом, портландцементом, ЛСТ. Необходимо отметить, что для достижения прочностных свойств брикета на уровне стандартной технологии требуется пониженный расход технологической добавки «Термопласт СВ».

Таблица – Лабораторные исследования

Брикетируемый материал	Стандартное связующее		Связующее «Термопласт СВ»	
	Дозировка, %	Механическая прочность при сжатии, МПа	Дозировка, %	Механическая прочность при сжатии, МПа
Периклаз	ЛСТ _{жид} * (6 %)	3,0	Термопласт 5СВ _{жид} (4 %)	7,8
Медно-сернистый концентрат	ЛСТ _{жид} (8 %)	16,2	Термопласт № №60п _{жид} (6 %)	18,8
Кокс	ЛСТ _{сух} (8 %)	2,5	Термопласт тип 4 _{сух} (6 %)	4,1
Каменный уголь	ЛСТ _{сух} (5 %)	2,8	Термопласт 2СВ _{сух} (3 %)	3,2
Ферромарганец	Портландцемент (10 %)	6,0	Термопласт № 258 _{жид} (7 %)	16,7
Хромовый концентрат	Жидкое стекло _{жид} (6 %)	13,4	Термопласт 2СВ _{сух} (2 %)	18,7

*ЛСТ – лигносульфонаты технические

Проведенные на производственной технологической линии ОА «ТНК «Казхром» (г. Хромтау, Казахстан) промышленные испытания показали эффективность использования сухого связующего «Термопласт 2СВ» при брикетировании хромсодержащих материалов. На рисунке 2 представлено сравнение полученных прочностных характеристик брикетов, сформованных на жидком стекле (существующая в настоящее время технология) и связующих «Термопласт СВ».

В результате испытаний установлено, что применение связующего «Термопласт 2СВ» позволяет получить более прочные брикеты при сокращении расхода связующего в 2 раза (по сухому веществу). Также в испытании продемонстрирована возможность и целесообразность изменения техно-

логии подачи связующего – применение сухого связующего для брикетирования взамен жидкого стекла, что исключает производственные затраты на подготовку, разогрев и дозирование жидкого связующего.

По результатам проведенных промышленных испытаний связующее «Термопласт 2СВ» получило рекомендации по внедрению в производство для брикетирования хромового концентрата.

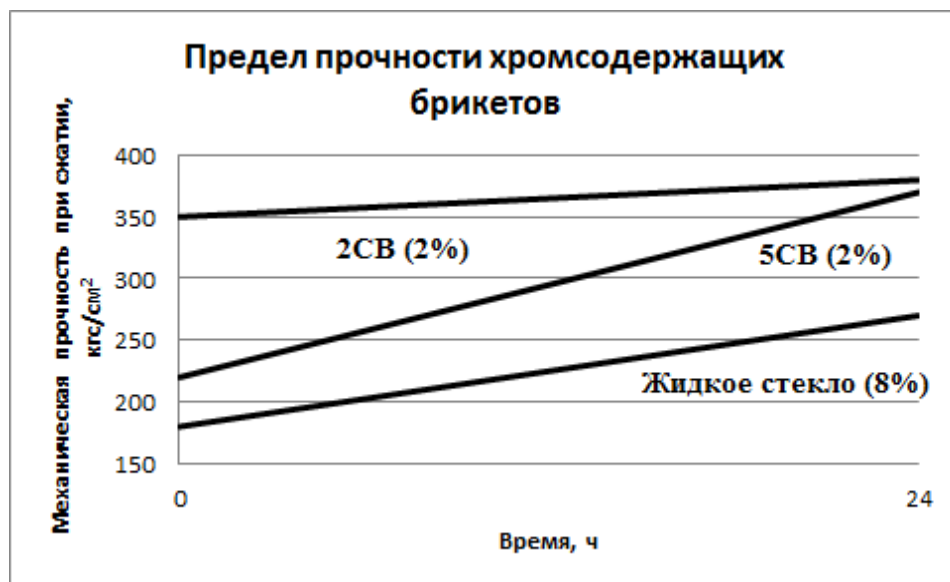


Рис. 2 – Результаты промышленных испытаний по брикетированию хромовых материалов

Также проведена апробация использования связующего «Термопласт СВ» при брикетировании коксовой мелочи в ОАО «Комбинат «Южуралникель» (г. Орск). Формованию подвергался коксовый отсев фракционного состава – 20 мм.

При испытании дозировка сухого связующего варьировалась в пределах от 6 до 12 % по отношению к отсеvu кокса. Контроль механической прочности образцов (рис. 3) осуществлялся при испытании на удар – определение фракции + 20 мм после 4-кратного сброса партии брикетов массой 1 кг и на истирание – определение фракции + 10 мм после 3-минутного вращения в испытательном барабане.

На основании полученных результатов связующее «Термопласт 5СВ» получило рекомендации к промышленному применению для брикетирования коксовой мелочи.

Опытно-промышленные испытания по брикетированию медьсодержащей шихты для ОАО «Кольская ГМК» (рис. 4) подтверждают целесообраз-

ность замены используемого лигносульфоната на полимерное связующее в силу увеличения механической прочности образцов при пониженном расходе связующего.

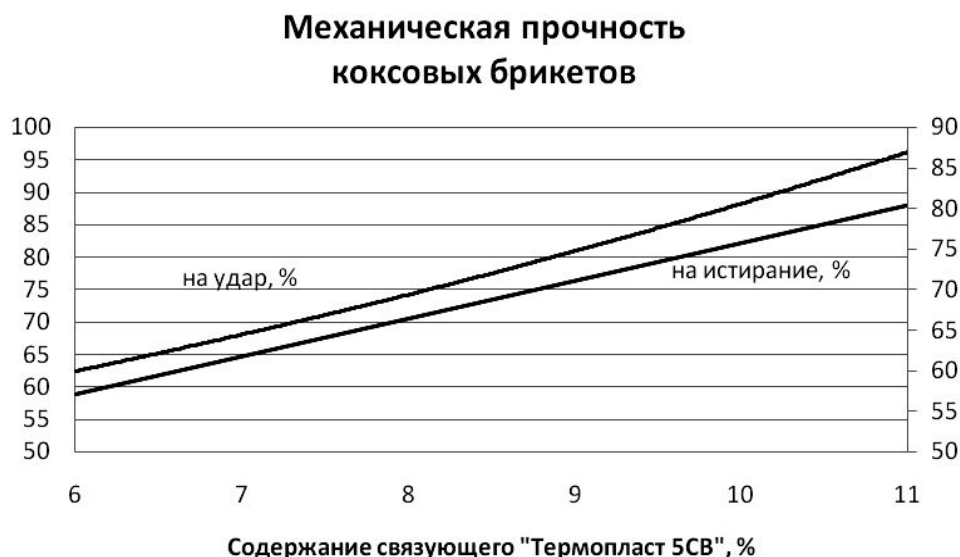


Рис. 3 – Результаты промышленных испытаний по брикетированию коксового отсева

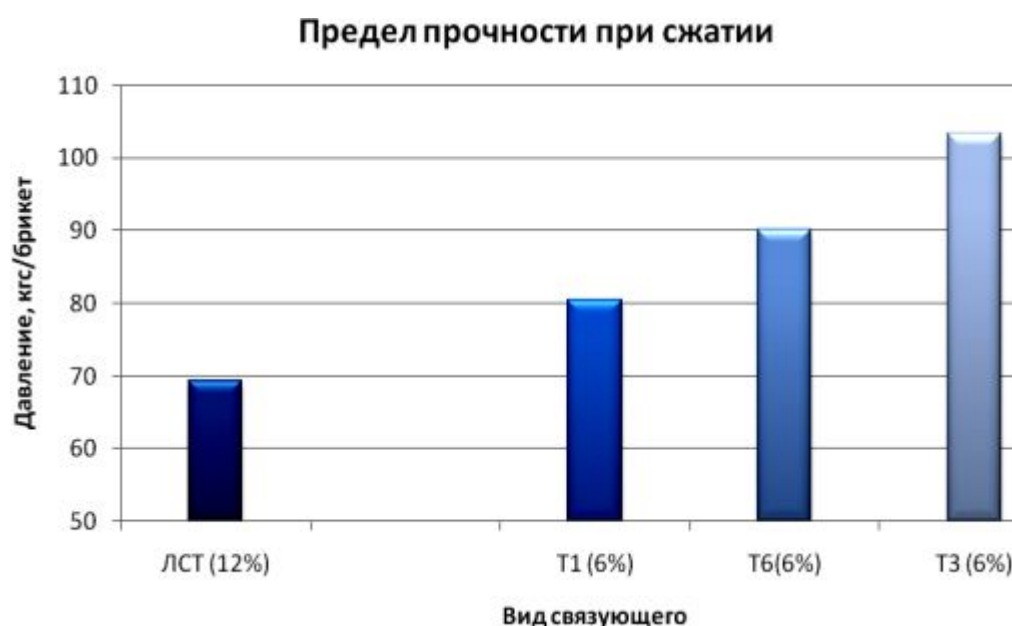


Рис. 4 – Результаты испытаний по брикетированию медно-никелевого сульфидного концентрата (Т – разновидность связующего «Термопласт СВ»).

Возможность брикетирования медьсодержащих концентратов также подтверждена результатами промышленных испытаний на технологических линиях ОАО «Уралэлектромедь», где внедрено в производство связующее

«Термопласт СВ» в количестве в 1,5 раза меньшем по сравнению с расходом ЛСТ.

Полимерное связующее успешно применяются на ОАО «Комбинат «Магнезит» в качестве добавок при брикетировании магнезиального материала. При замене лигносульфоната технического на «Термопласт СВ» расход связующего на предприятии сократился в 2 раза при производстве кондиционной продукции. Кроме того, по рекомендации предприятия специалистами компании ООО «Полипласт Новомосковск» разработано и внедрено в производство бессернистое связующее, что в ряде случаев является решающим обстоятельством для металлургического производства.

Сложившаяся в России обстановка по ужесточению экономической и экологической политики, а также тенденция к дефицитности некоторых связующих агентов побуждает предприятия к поиску альтернативных используемым в настоящее время связующих для брикетирования.

Приведенные практические данные отражают состоятельность и конкурентоспособность применения полимерных связующих в производстве металлургических брикетов.

Поступила в редколлегию 02.09.13

УДК 666.968:622.788

Внедрение полимерных связующих в производство металлургических брикетов / А.А. КИЙК, С.В. МАРКОВА, И.В. КОРМИНА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 31 – 37.

Розглянуті питання використання єднальних для брикетування і агломерації у металургійної промисловості. Приведені результати промислових випробувань сучасних вітчизняних полімерних зв'язуючих.

Ключові слова: брикетування, зв'язуюче, полімер, міцність, рециклінг, екологія, агломерація.

The problems of using binders for briquetting and sintering in the steel industry are considered. The results of industrial tests of modern domestic polymeric binders are given.

Keywords: briquetting, a binder, polymer, durability, recycling, ecology, agglomeration.

Ф. САЛИХ, асп., ОГАСА, Одесса,
С. КОВАЛЬ, докт. техн. наук, проф.,
Варминско-Мазурский Университет, Ольштын, Польша

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА ПРИ ПОЭТАПНОМ ВВЕДЕНИИ ДОБАВОК

Предложен и исследован способ сохранения технологических свойств самоуплотняющейся бетонной смеси в условиях сухого жаркого климата при поэтапном введении добавок.

Ключевые слова: самоуплотняющийся бетон, суперпластификатор, замедлитель твердения, ускоритель твердения, моделирование свойств.

Анализ проблемы. В последние годы множество масштабных строительных проектов в странах Ближнего Востока реализуются с использованием самоуплотняющихся бетонов (Self-compacting concrete, SCC), изготавливаемых на основе высокотехнологичных добавок – суперпластификаторов [1, 2]. Однако бетонные смеси типа SCC в условиях сухого жаркого климата Ирака способны достаточно быстро терять свои технологические свойства (в случае перерывов в работе, длительного транспортирования и т.п.). Поэтому важной задачей является обеспечение необходимых показателей качества таких смесей перед укладкой в конструкцию. Добавление воды перед укладкой в конструкцию не только не гарантирует восстановление всей гаммы специфических свойств SCC, но приводит к снижению эксплуатационных характеристик бетона. Необходимость обеспечения свойств бетонной смеси определяет целесообразность использования *поэтапного введения добавок* («two-step mixing method», TSMM), добавляя суперпластификатор порциями, в том числе непосредственно на стройплощадке перед укладкой бетонной смеси в конструкцию [3].

Целью работы является обоснование способа обеспечения заданных свойств самоуплотняющейся бетонной смеси и прочности твердеющего бетона при использовании трех типов добавок, вводимых в два этапа [4]. На начальном этапе при смешивании компонентов вместе с водой затворения вводится часть общей дозы суперпластификатора (СП₁) + замедлитель твердения.

© Ф. Салих, С. Коваль, 2013

Эта комплексная добавка позволяет увеличить период сохранности технологических свойств бетонной смеси, хотя и может привести к снижению прочности бетона в раннем возрасте твердения.

Перед укладкой бетонной смеси добавляется еще одна порция суперпластификатора (СП₂), но уже вместе с ускорителем твердения. Предполагается, что вторая порция суперпластификатора СП₂ позволит восстановить потерю технологической эффективности бетонной смеси, а ускоритель – компенсировать возможную потерю ранней прочности бетона от введения суперпластификатора и замедлителя.

Предварительный анализ, выполненный при исследовании кинетики роста пластической прочности цементных паст показал, во-первых, отличие индивидуального влияния добавок (рис. 1а), по сравнению с комплексным (рис. 1б), во-вторых, возможность резкого уменьшения структурной прочности в момент введения дополнительных порций добавок; во-третьих, возможность удлинения индукционного периода, что продлевает время сохранности текучести смеси. Добавочное введение ускорителя в составе «вторичной» комплексной добавки позволяет ускорить формирование структуры цементной матрицы бетона, что должно положительно сказаться на росте ранней прочности бетона в конструкции.

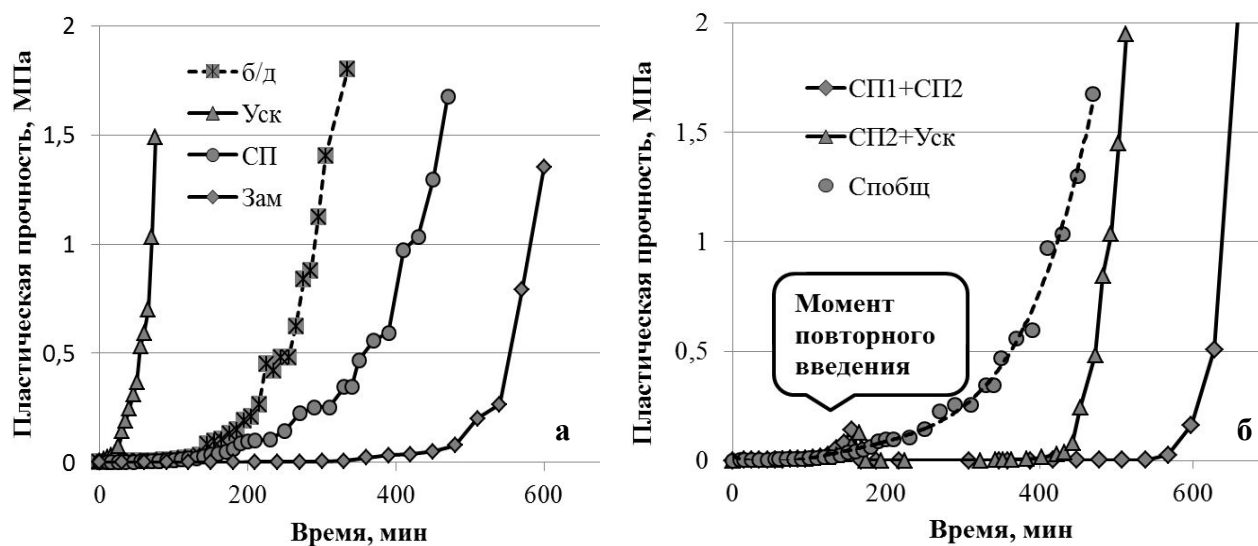


Рис. 1 – Кинетика роста пластической прочности: а – при обычном, б – поэтапном введении добавок.

Методика оценки качества бетонной смеси предусматривала использование тестов [5], рекомендованных европейской комиссией по самоуплотняющемуся бетону (EFRAКС). Определялись диаметр и время распыла ко-

нуса бетонной смеси (характеристики растекаемости), показатель вязкости как время истечения бетонной смеси из V-образной воронки (тест «V-funnel») и показатель самовыравнивания как отношение уровней H_2/H_1 до (H_1) и после (H_2) прохождения смеси между прутьями $d = 14$ мм в аппарате L-образном ящике (тест «L-box»). Последний тест имитирует распределение смеси в форме при заданном расстоянии между стержнями арматурного каркаса. Оценка бетонных смесей по степени расслоения велась визуально по методике Американского института по испытанию материалов (ASTM).

Базовый состав бетона был подобран таким образом, чтобы бетонная смесь отвечала требованиям самоуплотнения при обеспечении: класса SF2 по расплыву ($D = 75$ см), класса VS2/VF2 по вязкости (время расплыва 3 секунды и истечения из воронки Funnel – 12 секунд); класса по самовыравниванию RA2 (отношение уровней смеси в аппарате L-box – 0,87); класса сегрегации SRI = 1 (Upper Right) при хорошем распределении заполнителя допускается ободок цементного раствора на внешней границе.

Требуемые характеристики были получены при использовании цемента ПЦ II/A–III, состоящего из клинкерного цемента – 400 кг/м^3 и добавки молотого шлака – 160 кг/м^3 (40 % от массы цемента), песка в количестве 703 кг/м^3 , щебня фракции 5 – 10 мм – 793 кг/м^3 , суперпластификатора «Супер ПК» на базе поликарбоксилатов – 1,3 % раствора добавки от массы цемента.

В опытах с самоуплотняющимся бетоном, проведенных по плану эксперимента, изменялось в заданных диапазонах количество добавок (в процентах от массы цемента):

1 – замедлитель ($Z = X_1 = 0,01 \pm 0,01$), добавляемый вместе с первой порцией СП₁ (карбоксиметилцеллюлоза – КМЦ, одновременно снижающая степень расслоения смеси);

2 – суперпластификатор (СП₂ = $X_2 = 0,1 \pm 0,1$);

3 – ускоритель (УС = $X_3 = 1,0 \pm 1,0$), вводимые на заключительном этапе.

Измерение технологических параметров бетонной смеси проводили после 1 часа ее выдержки при температуре 30 ± 2 °С.

Обсуждение результатов. Дополнительное введение суперпластификатора приводит к восстановлению регламентируемых показателей качества самоуплотняющейся бетонной смеси (рис. 2), что подтверждает целесообразность введения этой и других добавок по методу TSMМ в случае необходимости длительного сохранения свойств самоуплотняющихся бетонных смесей.

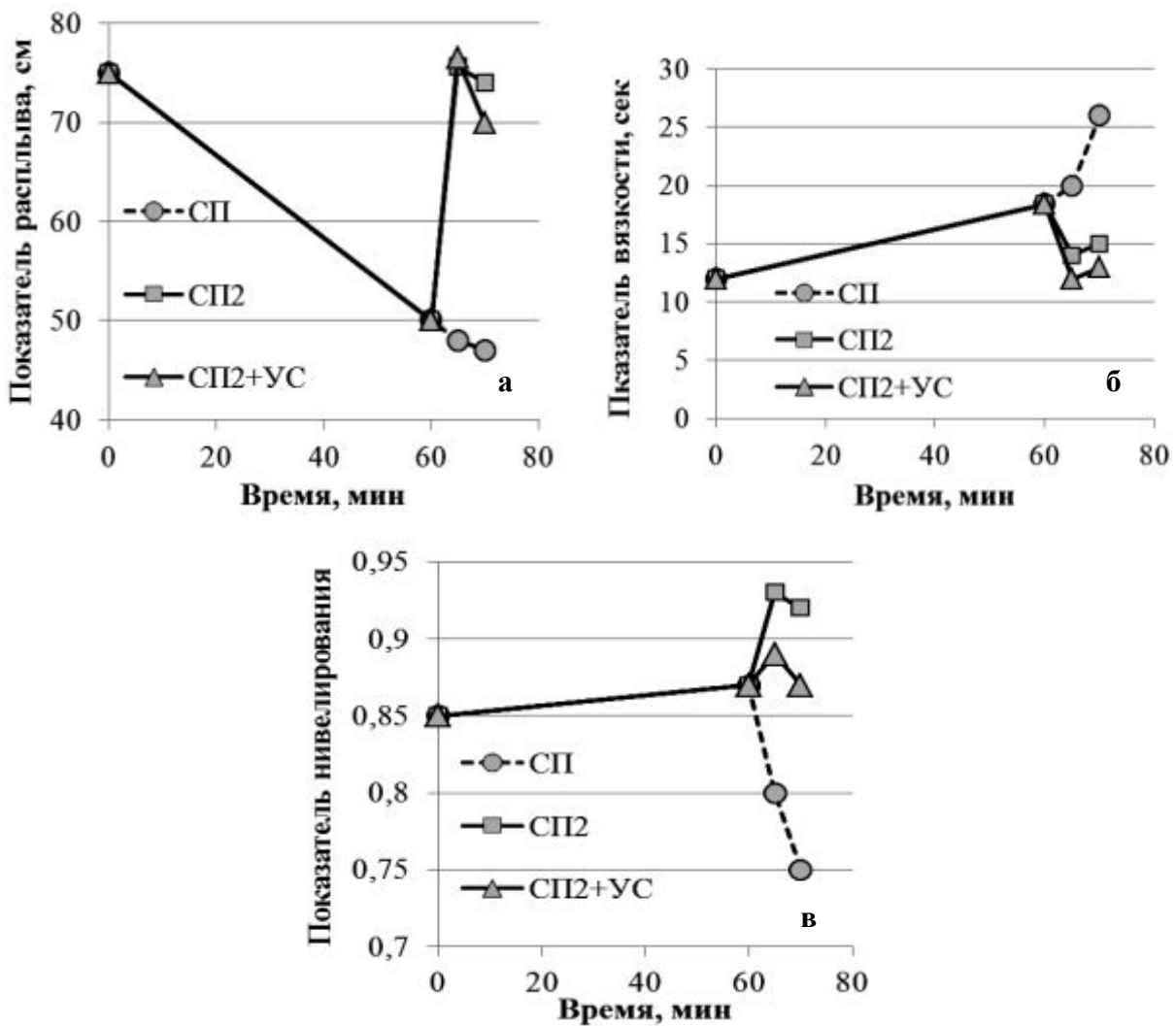


Рис. 2 – Изменение показателей качества бетонной смеси при использовании схемы комбинированного повторного введения добавок: а –показатель распыла; б –время истечения; в –показатель самонивелирования

Полученные экспериментально-статистические модели описывали влияние переменных дозировок добавок, введенной на первом (X_1) и заключительном этапе (X_2, X_3) после 1 часа выдержки при заданной температуре.

Зависимости свойств бетона представлены в виде полиномов второй степени:

$$Y = b_0 + bx_1 + bx_2 + bx_3 + bx_1^2 + bx_2^2 + bx_3^2 + bx_1x_2 + bx_1x_3 + bx_2x_3$$

с числовыми оценками коэффициентов, отражающими индивидуальное влияние добавок (bx_1, bx_2, bx_3), скорость этого влияния (bx_1^2, bx_2^2, bx_3^2) и эффекты взаимодействий ($bx_1x_2, bx_1x_3, bx_2x_3$).

При исследовании способа двустадийного введения добавок ЭС-модели-

рование добавок имеет ряд особенностей, в частности, коэффициенты характеризуют как начальные, так и «поздние» эффекты добавок [6].

Анализ графических образов моделей свойств бетонной смеси (рис. За-в) показывает, в частности, что ускоритель способствует усилению действия второй дозы суперпластификатора. В то же время карбометилцеллюлоза не оказывает практически значимого эффекта на изменение этих характеристик. Может быть отмечено отдельное понижение времени истечения бетонной смеси (снижение вязкости) при введении КМЦ в сочетании с повышенными дозировками суперпластификатора или ухудшение показателя самонивелирования в случае введения этой добавки без повторного дозирования суперпластификатора.

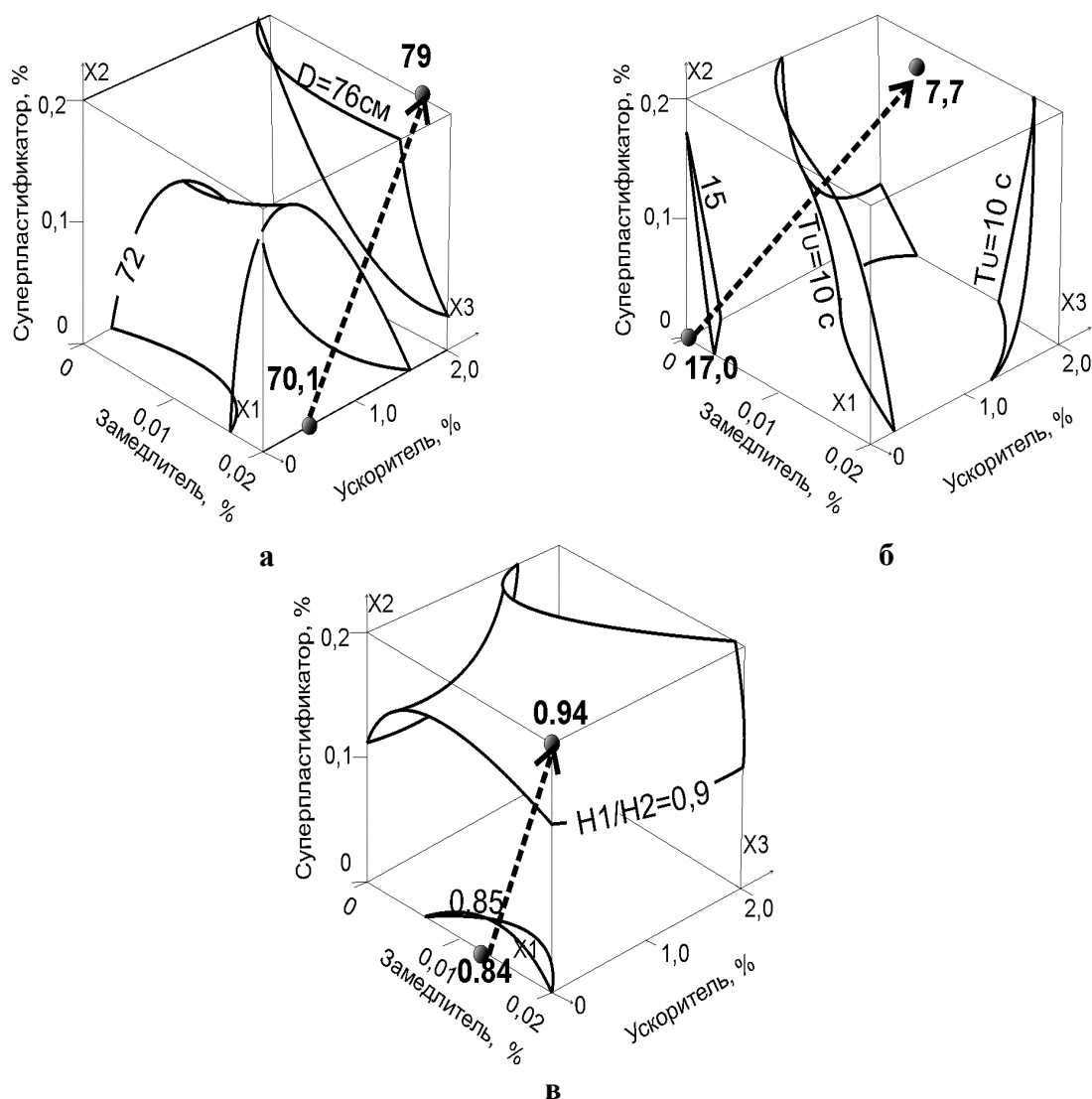


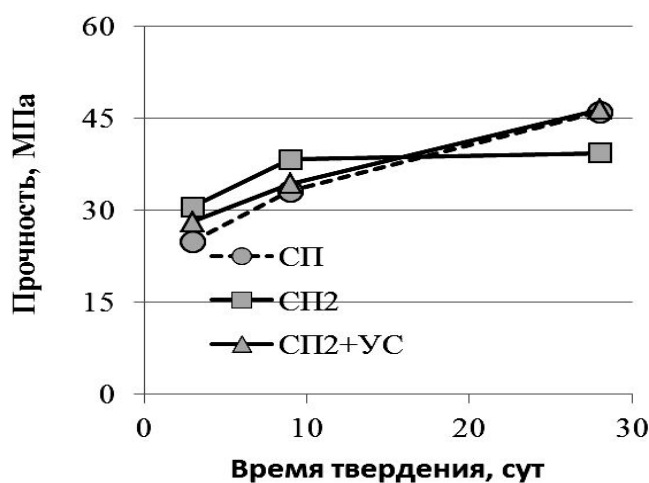
Рис. 3 – Изоповерхности моделей, описывающих влияние добавок, введенных на разных этапах, на показатели бетонной смеси: а – распыла, б – истечения из воронки, в – самонивелирования.

Рост прочности бетона характеризуется положительной динамикой в случае повторного модифицирования добавками (рис. 4а).

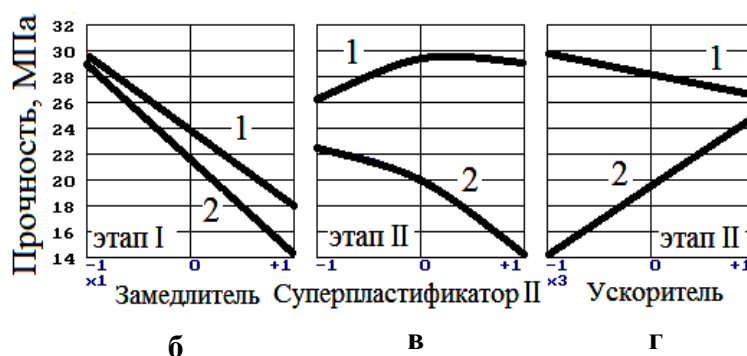
Повышение количества карбоксиметилцеллюлозы приводит к замедлению твердения, что отражается на ранней прочности бетона (рис. 4б).

Анализ моделей показал, что добавка ускорителя введенного на заключительном этапе хотя и позволяет частично компенсировать снижение ранней прочности (рис. 4г) в случае повышения вторичной дозировки суперпластификатора (рис. 4в), но только в отсутствие и при малом количестве замедлителя.

Его эффективность на этом этапе зависит от преобладания процессов ионного обмена над процессами адсорбции ПАВ. Дальнейший анализ показал, что бетоны с рациональными концентрациями добавок имеют незначительное водопоглощение, что вероятно связано с благоприятным действием добавки на формирование поровой структуры цементного камня.



а



б

в

г

Рис. 4 – Кинетика прочности бетона при комбинированных способах повторного введения добавок (а) и влияние первоначальной дозировки замедлителя (а), вторичной дозы суперпластификатора (б) и ускорителя (в), введенного на последнем этапе, на прочность бетона в возрасте 3 суток.

Выводы.

Экспериментально обоснована многоступенчатая схема введения добавок с учетом требований технологии изготовления конструкций. Разработан способ поэтапного модифицирования бетона за счет введения в бетонную смесь перед укладкой в конструкцию ускорителя для компенсации замедляющего действия повторной дозы суперпластификатора, которая обеспечивает восстановление технологических свойств самоуплотняющейся смеси после длительного транспортирования или консервации. В зависимости от требований к бетону какая-либо добавка может быть из схемы исключена или добавлена. При этом повторное модифицирование не противоречит идеи получения готовых комплексных добавок, а лишь развивает ее.

Список литературы. 1. Okamura H. Mix Design for Self-Compacting Concrete / H. Okamura, K. Ozawa // Concrete Library of JSCE. – 1995. – № 25. – P. 107 – 120. 2. Koval S. Searching of self-compacting concrete composition with the statistical models / S. Koval, M. Ciak, M. Sitarski // Cement, wapno, beton. – 2013. – № 4. – S. 197 – 206. 3. Neville A.M. Właściwości betonu / A.M. Neville. – [Wydanie czwarte]. – Kraków: Wydawnictwo Polski Cement, 2010. – 829 s. 4. Коваль С.В. Повышение сохранности бетонной смеси при поэтапном введении добавок / С.В. Коваль, Ф.И. Салих // Вісник ДонДАБА. – 2013. – №1 (99). – С. 21 – 25. 5. The European Guidelines for Self Compacting Concrete. Specification, Production and Use: SCC 028. – UK: BIBM, CEMBUREAU, ERMCO, EFCA, EFNARC, 2005. – 63 p. (The Self-Compacting Concrete European Project Group). 6. Ostryzhniuk M. Quality Assurance of Self-Compacting Concrete Mix in the Hot Climates / M. Ostryzhniuk, F.I. Salih // XLII Miedzynarodowe Seminarium Kól Naukowych, 21-22 maja 2013 r.: Streszczenia. – Olsztyn, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, 2013. – S. 691 – 692.

Поступила в редколлегию 21.10.13

УДК 691.175:519

Моделирование свойств самоуплотняющегося бетона при поэтапном введении добавок / Ф. САЛИХ, С. КОВАЛЬ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 38 – 44. – Бібліогр.: 6 назв.

Запропоновано і досліджено спосіб збереження технологічних властивостей самоущільнюючої бетонної суміші в умовах сухого жаркого клімату при поетапному введенні добавок.

Ключові слова: самоущільнюючий бетон, суперпластифікатор, уповільнювач тверднення, прискорювач тверднення, моделювання властивостей.

The method of maintenance of technological properties of self-compacting concrete mixture offers and investigational in the conditions of dry roast of climate at stage-by-stage introduction of additions.

Keywords: self-compacting concrete, superplasticizer, retarder hardening, hardening accelerator, simulation properties.

В.П. КРАВЧЕНКО, инж., ПАО «ММК им. Ильича», Мариуполь,
В.Ф. ГАНКЕВИЧ, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ «НГУ», Днепропетровск

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ПРОЧНОСТНЫЕ (ВЯЖУЩИЕ) СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

На основании анализа процессов, возникновения под воздействием на кристалл внешней разрушающей нагрузки, валентно-ненасыщенных связей (химически активных, например, у оксидов ион-радикалов O^-), сделан вывод о тождественности при диспергировании повышения поверхностной активности и прочностных (вяжущих) свойств доменных шлаков.

Ключевые слова: поверхностная активность, валентно-насыщенные связи, диспергирование, доменные шлаки, прочность.

Были исследованы взаимосвязь между результатами измельчения (гранулометрический состав, средний размер частиц – d_{cp} , удельная поверхность – S) и поверхностной активностью (σ) дисперсных порошков доменного шлака. Активация путем измельчения доменных шлаков проводилась в струйном аппарате лабораторного типа УСИ-20.

В результате проведенных исследований установлены параметры тонкодисперсного измельчения ($d_{cp} = 6 - 12$ мкм, $S = 9,2$ м²/г) – заштрихованная зона на рис. 1 [1].

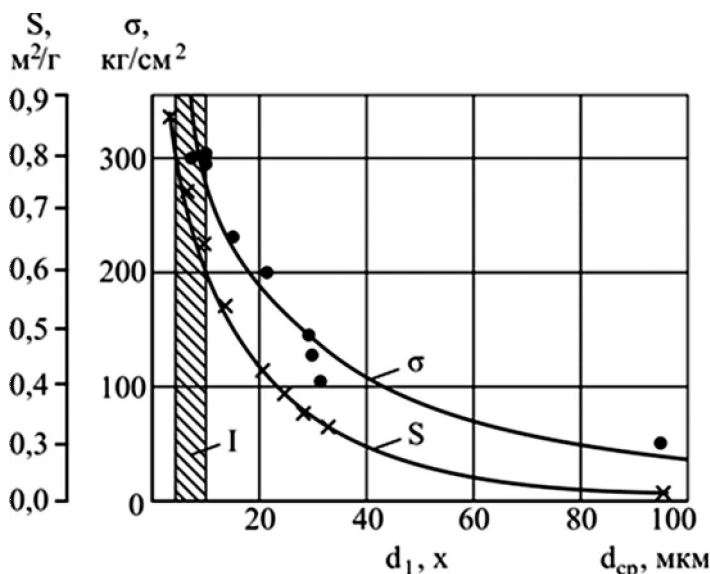


Рис. 1 – Зависимость активности шлаков σ и удельной поверхности S от размера частиц d_{cp}

При указанных значениях d_{cp} и S прочностные характеристики (показатели активности) измельченных доменных шлаков повышаются до $\sigma = 300 - 400$ кг/с² (рис. 2) кривые 1, 2, [2]. Для характеристики способности доменных шлаков усиливать прочностные (вяжущие) свойства в данной работе используется термин – поверхностная активность.

© В.П. Кравченко, В.Ф. Ганкевич, 2013

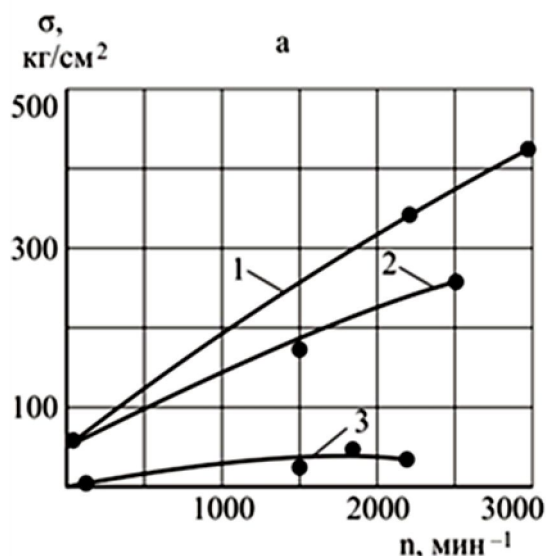


Рис. 2 – Изменение активности (прочности) в результате обработки в струйной установке доменных шлаков, 1, 2 свежие граншлаки; 3 – отвальные (лежалые 10 лет) шлаки.

Для обоснования целесообразности такого использования термина поверхностная активность или просто активность, рассмотрим следующее:

1. Процессы, протекающие в кристалле при его разрушении

Как известно, разрушение и пластическая деформация твердого тела сопровождается рядом неравновесных процессов: эмиссией электронов и ионов, триболюминесценцией, различного рода излучениями и т.д. [3]. Согласно теории активных поверхностных состояний, при разрушении твердого тела под воздействием внешней нагрузки изменяются свойства атомов на поверхности в отличие от свойств атомов, находящихся в объеме кристалла [3].

С точки зрения зонной теории твердого тела возникновение поверхностных состояний электронов вызвано нарушением периодичности взаимодействия при переходе от регулярного объема к его границе, т.е. поверхности.

Появляются особые состояния, когда образуются свободные валентности на поверхности – разорванные связи (*dangling bonds*). Появляются валентно-ненасыщенные атомы, которые обуславливают высокую реакционную способность новой поверхности [3].

На рис. 3 представлена идеализированная модель дефектной структуры частицы, формирующейся в процессе механической обработки порошков [4].

Образование под влиянием внешней разрушающей нагрузки химически активной разупорядоченной поверхности, например, у оксида MgO, объясняется тем, что число соседей у каждого иона становится меньше, а межатомное расстояние больше, чем в регулярной решетке. В таких разупорядоченных областях ослаблено электростатическое взаимодействие, обеспечивающее устойчивость ионов. Потеря устойчивости приводит к потере электрона, т.е. к превращению иона O^{2-} в химически активный ион-радикал $O^{\cdot-}$. Появляются валентно-ненасыщенные атомы, которые обеспечивают высокий показатель поверхностной активности у образовавшихся при измельчении новых частиц [4]. Рассмотрим происходящее под влиянием внешней разрушающей

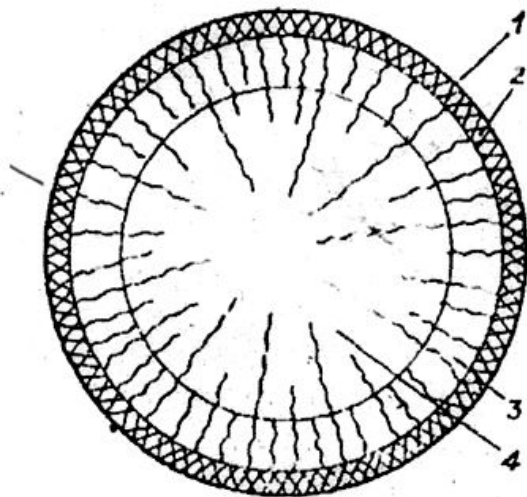


Рис. 3 – Модель дефектной структуры частицы, формирующейся в процессе механической обработки порошков: 1 – поверхностный слой, содержащий сорбированные газы; 2 – поверхностный, сильно разупорядоченный слой; 3 – приповерхностный пластически деформированный слой, содержащий микротрещины; 4 – слабо искаженное ядро частицы.

нагрузки изменения, например, в кристалле MgO. В исходном кристалле MgO ширина запрещенной зоны близка к 8эВ [5]. Для разупорядоченного кристалла край полосы поглощения на спектре диффузионного отражения смещается на 3 – 4 эВ, т.е. энергия ионизации снижается до 4 эВ. Происходит электронный переход от аниона к катиону и возникает активное возбужденное поверхностное состояние $Mg^{+}O^{-}$ [5]. В этом случае при механическом разрушении – активации происходит образование кислородной вакансии, электрон переходит на вакансию и образуется F-центр (вакансия, захватывающая по одному электрону).

Аналогичные эффекты при образовании под воздействием внешней

разрушающей нагрузки новой поверхности с высокой реакционной способностью за счет появления валентно – ненасыщенных атомов, т.е. ион – радикалов, наблюдается и у других оксидов.

Поэтому такие же эффекты образования реакционно-активных поверхностных состояний должны наблюдаться при измельчении – активации доменных шлаков, представляющих собой по химическому составу целый комплекс оксидов Ca, Mg, Si, Fe и др.

Из выше изложенного следует, что валентно-ненасыщенные атомы обеспечивают высокий показатель поверхностной активности у образовавшихся при измельчении новых частиц.

Можно предположить, что наибольший показатель поверхностной активности достигается при образовании валентно-ненасыщенных связей на всей поверхности новых частиц, что достигается при высокой степени измельчения – диспергировании. Этот процесс имеет место при активации доменных шлаков тонкодисперсным измельчением в струйной установке.

2. Влияние на поверхностную активность среды

Большое влияние на процесс диспергирования оказывают добавки по-

верхностно-активных веществ (ПАВ).

Согласно Ребиндеру [6], изменение свойств материала под влиянием ПАВ обусловлено снижением свободной поверхностной энергии и как следствие, уменьшением работы необходимой для увеличения поверхности.

При адсорбции ПАВ происходит ослабление связей поверхностных атомов с другими атомами, возникают индуцированные адсорбцией поверхностные заряды и поверхностные структуры.

Результатом этого является более легкое образование зародышевых микротрещин.

ПАВ, попадая в область микротрещин, вследствие снижения поверхностной энергии, облегчает развитие в трещину разрушения.

Этот эффект тем сильнее, чем выше дефектность структуры.

Диспергирование твердых тел в адсорбционно-активной среде (40 – 80 % от массы материала) приводит к многократному увеличению удельной поверхности по сравнению с диспергированием на воздухе.

Интенсивность диспергирования с содержанием 40 % воды достигает максимальных значений [7].

Вода выступает как поверхностно-активное вещество и удельная поверхность при диспергировании в воде значительно превосходит таковые, полученные на воздухе, следовательно, влияние ПАВ на поверхностную активность проявляется в интенсивном образовании новых поверхностей путем снижения потребной энергии для разрушения твердого тела.

3. Взаимосвязь поверхностной активности и прочностных (вяжущих) свойств доменных шлаков

Как известно, вяжущие свойства доменные шлаки проявляют при реакции гидратации и как установлено исследованием [1, 2], тем выше, чем выше степень измельчения, т.е. высокие вяжущие свойства, проявляют шлаки, приобретающие при измельчении новые активные поверхностные состояния с валентно-ненасыщенными атомами.

Появление на образовавшейся новой поверхности у оксидов химически активного иона-радикала O^- повышает реакционную способность новой поверхности которая проявляется при гидратации повышением прочностных (вяжущих) свойств тонкодисперсных шлаков, т.е. повышение поверхностной активности тождественно повышению вяжущих свойств дисперсных (активированных) доменных шлаков.

Выводы

В проведенной исследовательской работе автором не ставилась задача установления взаимосвязи поверхностной активности и вяжущих (прочностных) характеристик в аналитическом выражении.

Известно, что с ростом степени измельчения растет и число образующихся новых поверхностей, содержащих химически активный ион-радикал O^- , придающий новой поверхности высокую реакционную способность.

Можно предположить, что поверхностная активность достигает максимального значения, когда вся поверхность содержит валентно-ненасыщенные атомы, потерявшие под влиянием внешней нагрузки по одному электрону. Но с увеличением степени измельчения возрастают и вяжущие характеристики шлаков, достигая наибольшего значения, как установлено исследованием, определенных размерных параметров частиц ($d_{cp} = 6 \div 12$ мкм, (рис.1)) и соответствующих вяжущих характеристик ($\sigma = 300 - 400$ кг/см², (рис. 2)).

В данном случае рост вяжущих свойств дисперсных порошков доменных шлаков можно объяснить тем, что при данных параметрах измельчения имеет место образование на новых поверхностях наибольшего числа валентно-ненасыщенных связей, которые обеспечивают высокую реакционную способность – поверхностную активность и высокие вяжущие свойства, т.е. повышение поверхностной активности, тождественно повышению прочностных (вяжущих) свойств дисперсных порошков доменного шлака.

Следовательно, поверхностная активность может употребляться и для характеристики прочностных (вяжущих) характеристик при реакциях гидратации измельченных доменных шлаков или употреблять термин – активность шлаков.

Список литературы: 1. *Кравченко В.П.* Влияние гранулометрических характеристик на гидравлическую активность доменных шлаков / *В.П. Кравченко* // Збагачення корисних копалин. – 2012. – № 50 (91). – С. 56 – 60. 2. *Кравченко В.П.* Активация доменных шлаков / *В.П. Кравченко* // Вісник ПДТУ. – 2010. – Вип. 21. – С. 17 – 20. 3. *Авакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов / *Е.Г. Авакумов*. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение АН СССР, 1986. – 305 с. 4. *Власова М.В.* Изучение процесса механического активирования твердых тел методом ЭПР / *М.В. Власова, П.Г. Каказей* // Изв. СО АН СССР. – 1983. – № 12, Вып. 5. – (Серия: химические науки). – С. 40 – 45. 5. *Берестецкая И.В.* Реакционная способность поверхности трения MgO / *И.В. Берестецкая, П.Ю. Бутягин, И.В. Колбанов* // Кинетика и катализ. – 1983. – Т. 24, № 2. – С. 441 - 448. 6. *Ребиндер П.А.* Понижение прочности поверхностного слоя твердых тел при адсорбции поверхностно-активных веществ / *П.А. Ребиндер* // Журнал техн. физики. – 1992. – Т. 2. – С. 726 – 755. 7. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения / *Г.С. Ходаков*. – М.: Наука, 1972. – 302 с.

Поступила в редколлегию 17.08.13

Поверхностная активность и прочностные (вяжущие) свойства активированных доменных шлаков / В.П. КРАВЧЕНКО, В.Ф. ГАНКЕВИЧ // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 45 – 50. – Бібліогр.: 7 назв.

На підставі аналізу процесів, виникнення під дією на кристал зовнішнього навантаження, валентно-ненасичених зв'язків (хімічно активних, наприклад, у оксидів іон-радикалів O^-), зроблений висновок про тотожність при диспергуванні підвищення поверхневої активності і міцнісних (в'язучих) властивостей доменних шлаків.

Ключові слова: поверхнева активність, валентно-насичені зв'язки, диспергування, доменні шлаки, міцність.

Based on analysis of the processes under the influence of an external crystal at breaking load valence unsaturation (reactive, for example, ion oxide radicals O^-) concluded identity by dispersing increasing of the surface activity and strength (binding) properties blast-furnace slag.

Key words: surface activity, valence-saturated bonds, dispersion, blast furnace slag, strength.

С.Г. МАМОНТОВА, канд. геол.-мин. наук, науч. сотрудник,
М.А. МИХАЙЛОВ, канд. геол.-мин. наук, вед. науч. сотрудник,
Л.А. БОГДАНОВА, вед. спец. ИГХ СО РАН, Иркутск, Россия

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ НА ФАЗОВЫЙ ПОРТРЕТ СИНТЕЗА БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ

Установлено, что керамическая и золь-гель методики получения бериллиевого индиалита твердофазным способом отличаются как на фазовом, так и на локальном уровнях организации кристаллообразующей среды. Это подчеркнуто своеобразием поведения суммарных показателей сложности ассоциаций фаз, возникающих по каждой из методик.

Ключевые слова: бериллиевый индиалит, структурный тип берилла, золь-гель синтез.

Разработка новых способов синтеза бериллиевого индиалита (БИ, идеальный состав $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$), относящегося к перспективным для применения в качестве лазерных сред материалам [1], подразумевает получение однородных монокристаллов. Поиск способов улучшения параметров твердофазного синтеза (ТФС) БИ имеет самостоятельное, и не только прикладное, но и фундаментальное значение, поскольку выявляет разные пути самоорганизации структурных элементов I главы кристаллохимии, два из которых

© С.Г. Мамонтова, М.А. Михайлов, Л.А. Богданова, 2013

(Mg и Al) могут образовывать как тетраэдры, так и октаэдры в субсолидусной области. Известно [2], что БИ структурно подобен кордиериту $(\text{Mg, Fe})_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$, для которого разработано множество способов ТФС [3]. По аналогии с кордиеритом показано, что увеличение дисперсности частиц исходных компонентов БИ в ряду: механическое измельчение смесей сухих оксидов \rightarrow механоактивация смесей сухих оксидов \rightarrow использование золь-гель методики пробоподготовки – позволило не только значительно ускорить ТФС БИ, но и добиться монофазности конечного продукта, избавившись от примеси кристобалита (характерной для спекания сухих оксидов) [4, 5]. Особо подчеркнём, что золь-гель синтез кардинально меняет механизм фазовых преобразований при кристаллизации БИ по отношению к керамической технологии (спеканию оксидов). При синтезе БИ из стехиосмеси оксидов, он образуется выше 1175 °С несколькими путями: как результат взаимодействия форстерита и энстатита с хризобериллом и кристобалитом, а также путём непосредственного преобразования фазы со структурой петалита (ФСР) [6]. В золь-гель варианте из ксерогеля состава $\text{Mg}_{1,81}\text{Be}_{1,09}\text{Al}_{2,27}\text{Si}_{5,84}\text{O}_{18}$ в условиях повышения температуры образуется сначала фаза со структурой β -кварца (ФСР) состава $(\text{Mg}_{0,19}\text{Be}_{0,12}\text{Al}_{0,24}\text{Si}_{0,67})\text{O}_2$ с примесью фаз, максимально развившихся при более высоких температурах: двух видов ФСР $(\text{Mg}_{0,95}\text{Be}_{0,60}\text{Al}_{1,22}\text{Si}_{3,32})\text{O}_{10}$, $(\text{Mg}_{1,01}\text{Be}_{0,60}\text{Al}_{1,27}\text{Si}_{3,25})\text{O}_{10}$ и нестехиометричного БИ, отвечающего формуле $\text{Mg}_{1,84}\text{Be}_{1,09}\text{Al}_{2,19}\text{Si}_{5,89}\text{O}_{18}$ [5]. Подчеркнём, что БИ в последнем случае кристаллизуется уже с 900 °С. Отметим, что данные по керамической и золь-гель методикам относятся к шихтам БИ разного состава.

Цель настоящей работы – получение и описание фазовых портретов [7] стехиометричного и нестехиометричного БИ в субсолидусной области по обоим методикам (керамической и золь-гельной) на локальном и фазовом уровнях и оценка эволюции структурной сложности систем.

Методика. Для выполнения цели работы были приготовлены композиции $\text{KPI}^{\text{окс}}$ и $\text{MnO}^{3\text{T}}$ и проведена температурная развёртка процессов их твердофазного синтеза, а также уточнены соотношения фаз в ТФС состава $\text{KPI}^{3\text{T}}$.

Для синтеза по керамической технологии шихта состава $\text{Mg}_{1,81}\text{Be}_{1,09}\text{Al}_{2,27}\text{Si}_{5,84}\text{O}_{18}$ ($\text{KPI}^{\text{окс}}$) готовилась измельчением смеси сухих оксидов MgO (чда), BeO (ч), Al_2O_3 (ч), SiO_2 (осч) в шаровой центробежной мельнице «Пульверизетте-6» в течение 120 минут; SiO_2 – рентгеноаморфный реактив.

Шихта состава $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ($\text{MnO}^{3\text{T}}$) предварительно синтезировалась

золь-гель способом: в водный раствор $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (хч), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (чда) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (чда) добавлялся этанол и тетраэтоксисилан (осч). Золь $\text{MnO}^{3\text{T}}$ образовывался при перемешивании раствора магнитной мешалкой в условиях нагрева до $\sim 70^\circ\text{C}$, далее происходило гелирование при комнатной температуре, затем аквагель высушивался при $T \sim 200^\circ\text{C}$. Отметим, что по данным дифференциально-термического анализа, все летучие компоненты (H_2O , CO , CO_2 , NO_x) удаляются из аквагеля состава КП1 при нагреве до $T \leq 700^\circ\text{C}$ [8]. Температурная развёртка ТФС обеих композиций осуществлялась в едином режиме: нагрев шихты в алундовом тигле, изотермическая выдержка (1 час), закалка образца на воздухе, отбор пробы, повторная постановка тигля в печь, вывод температуры на следующую полку и т.д. Закалки проводились от 800 до 1300°C через пятьдесят градусов и завершились при 1340 (для $\text{MnO}^{3\text{T}}$) или 1350°C (для КП1^{окс}). Продукты синтеза анализировались методом рентгеноструктурного фазового анализа (дифрактометр D8-ADVANCE, количественная оценка содержания фаз в спёке по программе TOPAZ). Сопоставление величин суммарной структурной сложности ассоциаций фаз ($\text{IG}_{\Sigma\text{total}}$, бит), возникающих на каждом температурном этапе, проводилось по методике [9]. $\text{IG}_{\Sigma\text{total}}$ представляет собой сумму величин IG_{total} каждой фазы; IG_{total} рентгеноаморфных фаз принята равной нулю.

Результаты исследования и обсуждение. При сопоставлении результатов ТФС стехиометричного и нестехиометричного БИ, подтверждено кардинальное различие твердофазных процессов, проведённых по разным методикам, установленное в [5]. Так, на первой стадии спекания композиций $\text{MnO}^{3\text{T}}$ и КП1^{3Т}, ксерогель *полностью* раскристаллизовывается, превращаясь, в основном, в ФСКВ (рисунок а, б) – фазу, отсутствующую в твердофазных спёках оксидов $\text{MnO}^{\text{окс}}$ и КП1^{окс} (рисунок в, г).

Область проявления ФСП, непосредственно преобразующейся в БИ, при золь-гель технологии значительно более широкая, чем в керамической. Важно подчеркнуть, что БИ начинает формироваться из ФСП уже на первых стадиях преобразования ксерогеля путём реконструктивного полиморфизма [5]. При этом происходит последовательное постадийное избавление промежуточных структур (ФСКВ, а следом и ФСП) от избыточных катионов, (предположительно от магния), расположенных в полостях их кристаллических решёток. Этот механизм соответствует образованию «начинённых производных структур» (stuffed derivatives of silica structure) по Бюргеру [10]. Отметим также, что кристобалит при синтезе КП1^{окс} имеет более широкое распростра-

нение по отношению к $MgO^{окс}$ (рисунок в, г). Кроме того выявлено, что одним из элементов подобия процессов ТФС по обеим методикам является участие примеси метастабильного энстатита (рисунок).

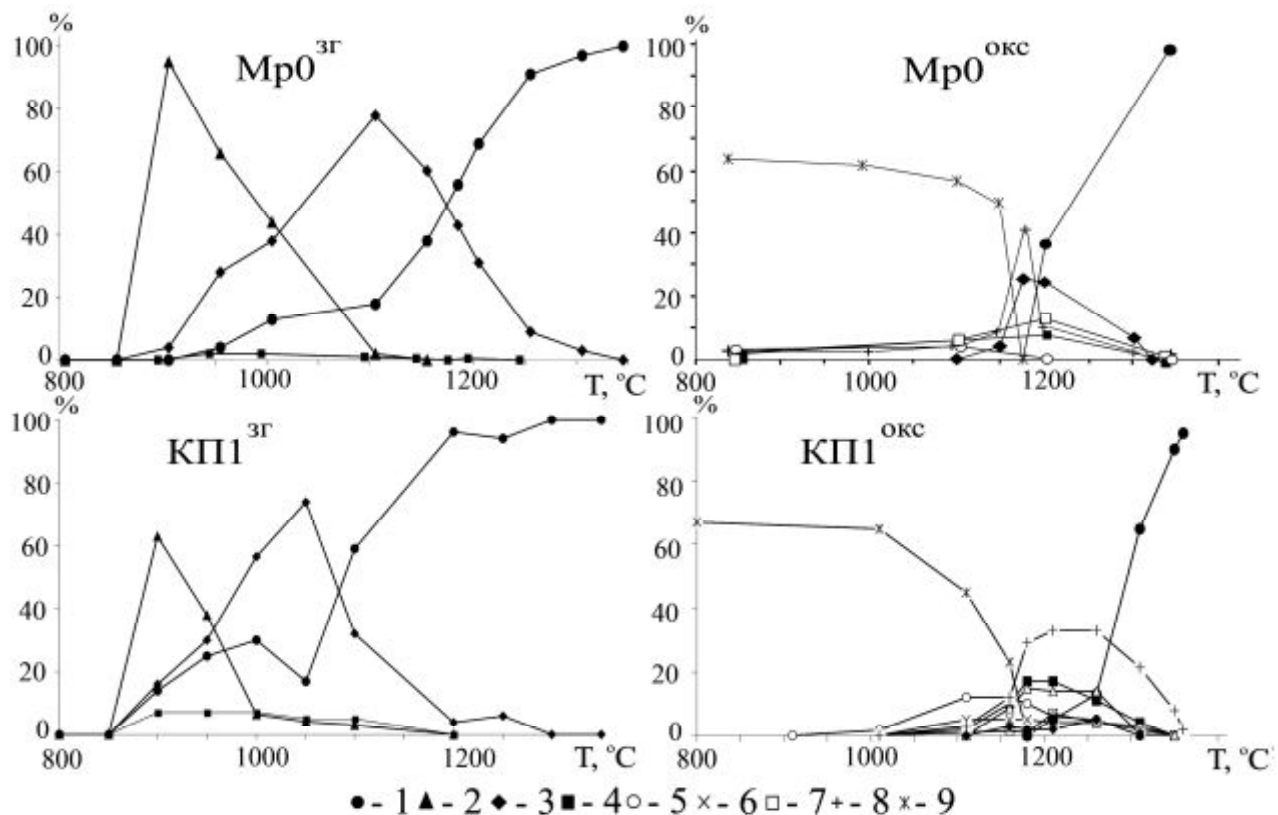
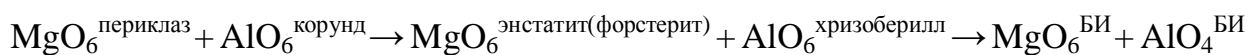


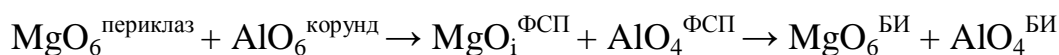
Рисунок – Соотношение фаз в слитках, полученных по золь-гель (а, б) и керамической (в [7], г) методике: 1 – БИ, 2 – ФСКВ, 3 – ФСП, 4 – энстатит, 5 – форстерит, 6 – шпинель, 7 – хризоберилл, 8 – кристобалит, 9 – рентгеноаморфная фаза.

На локальном уровне твердофазное преобразование смеси оксидов реализуется по двум механизмам изменения координационного числа:

1) «векторному»



2) «маятниковому» для магния и «векторному» для алюминия



При использовании же золь-гель технологии для магния реализуется «векторный» механизм:



Порядок изменения фазовых портретов ТФС по обеим методикам можно представить и в виде эволюции величин показателей структурной сложности ассоциаций фаз, возникающих на каждом температурном этапе.

Представим расчёт $IG_{\Sigma total}$ на примере состава MgO^{3T} .

900 °C: $IG_{\Sigma total} = IG_{total}^{\Phi_{СКВ}} \cdot K1 + IG_{\Sigma total}^{\Phi_{СП}} \cdot K2 = 8,265 \cdot 0,96 + 104 \cdot 0,04 = 12,094$ бит (здесь K_i – содержание i -фазы в ТФС-ассоциации);

950 °C: $IG_{\Sigma total} = IG_{total}^{\Phi_{СКВ}} \cdot K1 + IG_{\Sigma total}^{\Phi_{СП}} \cdot K2 + IG_{\Sigma total}^{БИ} \cdot K3 + IG_{\Sigma total}^{энстатит} \cdot K4 = 8,265 \cdot 0,66 + 104 \cdot 0,28 + 120,175 \cdot 0,04 + 265,754 \cdot 0,02 = 44,697$ бит; и т.д.

1000 °C: $IG_{\Sigma total} = 64,095$ бит; **1100 °C:** $IG_{\Sigma total} = 105,574$ бит;

1150 °C: $IG_{\Sigma total} = 109,915$ бит; **1175 °C:** $IG_{\Sigma total} = 112,018$ бит;

1200 °C: $IG_{\Sigma total} = 115,161$ бит; **1250 °C:** $IG_{\Sigma total} = 118,719$ бит;

1300 °C: $IG_{\Sigma total} = 119,69$ бит; **1340 °C:** $IG_{\Sigma total} = 120,175$ бит.

С повышением температуры при ТФС, $IG_{\Sigma total}$ увеличивается для всех композиций, однако режимы изменения $IG_{\Sigma total}$ в каждой из методик различаются. В случае керамической технологии, величина $IG_{\Sigma total}$, изменяясь по экспоненциальному закону, слабо увеличивается на начальных этапах синтеза (800 – 1100 °C), резко возрастая в интервале 1100 – 1200 °C. При использовании золь-гель прекурсоров, наблюдается резкое возрастание величины $IG_{\Sigma total}$ в интервале 900 – 1000 °C (для $KP1^{3T}$) и 900 – 1100 °C (для MgO^{3T}), в дальнейшем изменяясь незначительно для обоих составов.

Выводы.

Показано, что фазовые портреты ТФС БИ по керамической и золь-гель технологии на фазовом и локальном уровнях имеют характерные отличия.

Суммарный показатель сложности возникающих ассоциаций фаз увеличивается с ростом температуры в процессе ТФС по обеим методикам, однако режим изменения $IG_{\Sigma total}$ имеет свои особенности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №11-05-00712).

Список литературы: 1. *Mikhailov M.A.* Crystallization of beryllian indialite from its own melt under oxidizing conditions / *M.A. Mikhailov, T.V. Demina* // Crystallography Reports. – 2010. – Vol. 55, № 4. – P. 695 – 702. 2. *Mikhailov M.A.* Structural features and isomorphous substitutions in chromium- and magnesium-containing beryls and chromium-containing beryllian indialite grown by the flux method / [*M.A. Mikhailov, I.V. Rozhdestvenskaya, I.I. Bannova et al*] // Crystallography Reports. – 2009. – Vol. 4, № 2. – P. 203 – 210. 3. *Аввакумов Е.Г.* Кордиерит – перспективный керамический материал / *Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев.* – Новосибирск: изд-во СО РАН, 1999. – 166 с. 4. *Печерская С.Г.* Применение механической активации для твердофазного синтеза бериллиевого индиалита / [*С.Г. Пе-*

черская, М.А. Михайлов, Л.А. Богданова, А.Г. Пройдаков] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 313 – 316. **5.** Мамонтова С.Г. О структурных переходах от ксерогеля к бериллиевому индиалиту при твердофазном синтезе / [С.Г. Мамонтова, М.А. Михайлов, Т.В. Дёмина и др.] // Кристаллическое и твёрдое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы текстурирования, упорядочения и эволюции структуры: семинар с междунар. участ., 4-7 июня 2012 г.: тезисы докл. – Сыктывкар, 2012. – С. 284 – 286. **6.** М.А. Михайлов О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы MgO-BeO-Al₂O₃-SiO₂ / [М.А. Михайлов, Т.В. Демина, С.Г. Мамонтова, Л.А. Богданова] // ЗРМО. – 2007. – С. 199 – 213. **7.** М.А. Михайлов О создании фазовых портретов вещества / М.А. Михайлов // Современные проблемы геохимии: Всерос. совещ., 22-26 октября 2012 г.: тезисы докл. – Иркутск, 2012. – С. 288 – 291. **8.** Мамонтова С.Г. Формирование бериллиевых индиалитов в субсолидусной области при золь-гель методе подготовки прекурсора / [С.Г. Мамонтова, М.А. Михайлов, Т.В. Дёмина, Л.А. Богданова] // Изв. Сиб отд-ия секц. наук о Земле РАЕН. – 2010. – № 2(37). – (Серия: Геология, поиски и разведка месторождений рудных полезных ископаемых). – С. 77 – 82. **9.** Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world / [S.V. Krivovichev] // Mineral. Mag. – 2013. – Vol. 25. – P. 275 – 326. **10.** Дэна Дж. Система минералогии: в 11 т. / Дж. Дэна, Э.С. Дэна, К. Фрондель. – М.: Мир, 1966. – Т. III. Минералы кремнезема. – 430 с.

Поступила в редколлегию 21.08.13

УДК 548.3

Влияние способа подготовки шихты на фазовый портрет синтеза бериллиевых индиалитов в субсолидусной области / С.Г. МАМОНТОВА, М.А. МИХАЙЛОВ, Л.А. БОГДАНОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 50 – 55. – Бібліогр.: 10 назв.

Встановлено, що керамічна та золь-гель методики отримання берилієвого індиаліту твердофазним способом відрізняються як на фазовому, так і на локальному рівнях організації кристалотворюючого середовища. Це підкреслено своєрідністю поведінки сумарних показників складності асоціації фаз, що виникають по кожній з методик.

Ключові слова: берилієвий індиаліт, структурний тип берилу, золь-гель синтез.

It is established that the ceramic and sol-gel technique to obtain beryllian indialite by solid-state method differ both on the phase, and local levels of the crystallogenic medium organization. It emphasized the originality of conduct totals complexity associations phases arising under each of the techniques.

Keywords: beryllian indialite, beryl type structure, sol-gel synthesis.

А.А. ЛЫСЕНКО, асп., ГВУЗ «Национальный горный университет»,
Днепропетровск

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТОЧНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В зависимости от точности процесса и требуемых точностей контроля исходной руды и концентрата определяется точность контроля в заданной точке технологической линии обогащения.

Ключевые слова: точность измерений, технологический процесс, планирование измерений, модель объекта, представление результатов.

Особенностью современных требований к измерениям является необходимость правильной оценки точности измерений. Важно не только, а иногда даже не столько повысить точность измерений, сколько уметь правильно ее оценить.

При рассмотрении вопросов планирования измерений целесообразно учитывать уже давно принятое разделение всего множества разнообразных измерений на две группы. Одна из этих групп условно была названа "техническими" измерениями, другая – "лабораторными". Однако даже в те годы (1949 г), когда эти названия были приняты, они фактически соответствовали группам измерений, разделенным не по области использования, а по другим определенным признакам, в настоящее время приобретающим еще большее значение, чем прежде.

К "техническим" обычно относят измерения, проводимые в типовых технологических процессах. Характерной особенностью этих измерений является то, что оценку или контроль их точности в процессе измерений или после их окончания не производят. Точность технических измерений устанавливается заранее, до выполнения измерений, на основе предварительных исследований. Задачи обеспечения необходимой точности измерений (разработка методик, выбор средств измерений и др.) решаются до выполнения измерений. В этом главное отличие технических измерений от "лабораторных", уникальных. также прорабатываются, планируются.

Планирование технических измерений в силу того, что при этом определяют окончательную оценку погрешности будущих измерений, имеет и свою специфику, и неизмеримо более важное значение.

© А.А. Лысенко, 2013

На условность этих терминов указывает также и то, что и при научных исследованиях часто приходится проводить рутинные и заранее планируемые измерения, которые подпадают под определение "технических". В то же время в технической практике не исключены непредвиденные ситуации, когда нельзя заранее определить точность проводимых измерений.

Указанная специфика технических измерений, а также общая тенденция к повышению точности вынуждают более тщательно проводить подготовку к измерениям, комплексно решать все вопросы обеспечения необходимой точности измерений. Большое значение приобретает планирование технических измерений. Целью планирования измерений является создание всех необходимых предпосылок для выполнения измерений с требуемой точностью.

Рассмотрим основные задачи, характерные для планирования измерений.

Прежде всего – это формирование представления о модели объекта, параметры или характеристики которого количественно оценивают с помощью измерений. Полученное представление о модели объекта и характеристиках, подлежащих количественному определению, позволяет перейти к установлению в определенном смысле оптимальной номенклатуры измеряемых величин.

Другой основной задачей является установление требований к точности измерений. При этом определяют также способ (форму) представления результатов измерений и выражения показателей точности. Эти требования формулируют на основе анализа задач, для решения которых используют результаты измерений и сведения об их точности. Разработка перечня измеряемых величин и требований к точности измерений является, обязательным этапом при создании объекта.

Результаты измерений, выполняемых при контроле показателей обогащения, должны дать ответ по существу на один вопрос: находятся ли значения контролируемых параметров в заданных пределах. При этом условия измерений во многом определяются, как правило, жестко нормированными условиями контроля и испытаний параметров, а возможные значения измеряемых величин – допусками на параметры. Таким образом, для планирования измерений имеется весьма конкретная априорная информация об объекте и условиях измерений.

Анализ объекта измерений Измерения выполняют с целью изучения или оценки каких-либо свойств некоторых объектов или процессов. Для получе-

ния результатов измерений, адекватных представляемым интерес свойствам, необходимо установить, какие параметры объекта или процесса отражают в необходимой степени эти свойства и, следовательно, должны быть приняты в качестве измеряемых величин. Для этого необходимо установить (выбрать) модель объекта (процесса) и ее параметры. Анализ может показать, что в качестве измеряемой величины надо выбрать производный параметр, представляющий собой некоторую функцию параметров модели, например, среднее значение качества или дисперсию его. Прежде всего, необходимо составить модель объекта, адекватную интересующим свойствам объекта и условия, в которых он находится, установить ее параметры, принимаемые в качестве измеряемых величин, и дать им четкое определение.

Подход к установлению требуемой точности измерений. Как указывалось выше, установление требований к точности измерений следует основывать на анализе задач, для решения которых используют результаты измерений.

Задачи управления. Прежде всего, необходимо проанализировать задачи управления с целью установить, какой показатель точности измерения необходимо нормировать. Надо иметь в виду, что довольно часто измерения выполняют для расчета показателей работы того или иного оборудования, показателей - критериев эффективности управления. В таких случаях необходимо выявить характер связи измеряемых величин с показателями эффективности управления. Так, при определении технико-экономических показателей (ТЭП) обогатительного производства проводят измерения ряда параметров в течение достаточно длительного времени, а результаты измерений усредняют при расчете ТЭП. Естественно, что в таких случаях точность определения ТЭП в большей степени зависит от систематических погрешностей измерений и несущественно зависит от случайных погрешностей, имеющих малое время корреляции.

Рассмотрим теперь вопрос установления требований к погрешности измерений (нормирование точности измерений).

Исходя из общих положений об экономической эффективности в сфере материального производства, оптимальная норма точности измерений должна соответствовать минимуму суммарных приведенных затрат.

Суммарные затраты, в основном, определяются двумя группами затрат:

во-первых, различного рода потерями при проектировании, изготовлении и эксплуатации (применении) продукции, вызваны погрешностью изме-

рений, во-вторых, затратами на разработку и реализацию методики выполнения измерений с заданной точностью (так называемые метрологические затраты).

Как правило, увеличение погрешности измерений соответствует повышению затрат первой группы и уменьшению затрат второй группы ("метрологических" затрат). Для нахождения связи затрат с погрешностью измерений используют зависимости потерь от изменений параметров, полученных из литературных источников, на основе результатов моделирования технологических процессов и режимов оборудования. Принимается такая точность, которая соответствует минимуму приведенных затрат.

Таким образом, для определения числовых показателей требуемого измерения необходимо определиться со средними значениями предполагаемых показателей измерения, их дисперсиями (средними квадратическими отклонениями), затем выбрать подходящую точность измерения этих показателей, что обычно связывается с дисперсией источника измерения.

Эксплуатация любой обогатительной технологии показывает, что дисперсия показателей качества входного потока полезного ископаемого постепенно снижается по мере прохождения его через технологический процесс. Наименьшая дисперсия этих показателей в концентрате. И это уменьшение тем существеннее, чем длиннее технологическая линия.

Дисперсия показателей качества влияет на выбор способа их измерения, чем меньше дисперсия технологического процесса, тем точнее должно быть измерение или тем выше точность измерительного устройства.

Таким образом, возникает задача оценить дисперсии технологических показателей, которая может быть решена таким образом.

Обогатительные процессы имеют большую долю случайной составляющей и поэтому являются полигармоническими, в которых неслучайная составляющая в значительной степени подавлена помехами. С целью выделения такой неслучайной составляющей пользуются спектральным разложением случайного процесса. По одной, достаточно длинной реализации стационарного случайного процесса спектральная функция вычисляется с помощью соотношения [1]:

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} K_{xx}(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau \quad (1)$$

где: $K_{xx}(\tau)$ – корреляционная функция случайного процесса; ω – частота.

Таким образом, задаваясь частотой ω и производя интегрирование (1) находим значение спектральной функции. Задаваясь множеством значений ω определяем всю функцию $S(\omega)$.

Любой динамический объект преобразует спектр входного процесса $S_x(\omega)$ в спектр выходного процесса $S_y(\omega)$ в соответствие со своей частотной характеристикой $\Phi(j\omega)$ ($j=\sqrt{-1}$), согласно выражения [2]:

$$S_y(\omega) = |\Phi(j\omega)|^2 S_x(\omega). \quad (2)$$

Таким образом, если известна частотная характеристика технологической линии, то, находя квадрат ее модуля, определим спектр выходного процесса. А так как дисперсия процесса D_x есть:

$$D_x = \int_0^{\infty} S(\omega) d\omega, \quad (3)$$

то будет найдена и дисперсия выходного процесса.

Определимся с частотной характеристикой. Она является динамическим показателем объекта и находится на основании передаточных функций этих объектов $W(p)$, которые представляют собой дифференциальные уравнения объектов, записанных в символической форме [3]. Если известна передаточная функция объекта $W(p)$, то частотная характеристика находится путем формальной замены аргумента p на аргумент $j\omega$ - $p \rightarrow j\omega$, с дальнейшими тождественными преобразованиями, направленными на выделение действительной $A(\omega)$ и мнимой $jB(\omega)$ частей.

Передаточная функция всей технологической линии обогащения складывается из передаточных функций отдельных аппаратов. Большинство аппаратов имеют одну емкость и поэтому могут быть представлены математическими в виде соотношения [4].

$$W(p) = \frac{Y}{T p + 1}, \quad (4)$$

где γ – выход продукта, T – постоянная времени переходного процесса $T = \frac{V}{Q}$, V -объем аппарата [M^3], Q – объемная производительность аппарата [M^3/c].

В зависимости от схемы соединения аппаратов и в соответствии с законами этих соединений [5] получают передаточную функцию технологической линии обогащения.

Рассмотрим пример. Имеется обогатительная технология, представленная схемой на рисунке.

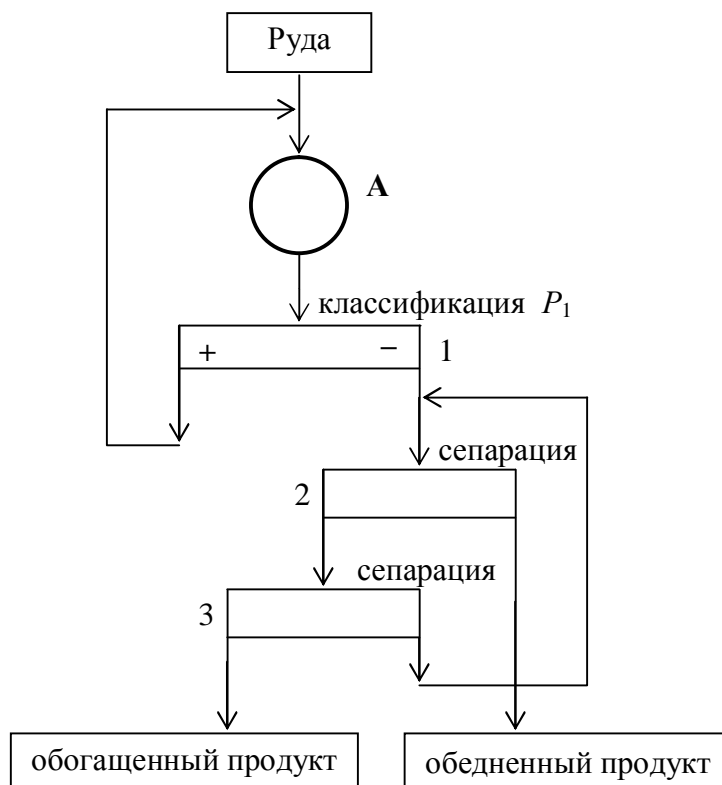


Рисунок – Схема обогатительного технологического блока

Каждый аппарат имеет системную характеристику, в соответствии которой осуществляется преобразование показателей качества входного потока.

Для измельчения это измельчительная характеристика A , а для разделительных аппаратов – это сепарационные характеристики P_i .

В соответствии с законами соединения аппаратов получаем характеристику соединения

$$P_c = \frac{AP_1P_2P_3}{(1-A(1-P_1))(1-P_2(1-P_3))}. \quad (5)$$

Передаточные функции аппаратов имеют вид:

$$W_A = \frac{1}{T_{np+1}}; W_1 = \frac{Y_1}{T_{1p+1}}; W_2 = \frac{Y_2}{T_{2p+1}}; W_3 = \frac{Y_3}{T_{3p+1}}; T_M = \frac{V_M}{Q_M}; T_1 = \frac{V_1}{Q_1}; T_2 = \frac{V_2}{Q_2}; T_3 = \frac{V_3}{Q_3}.$$

Подставляем в выражение (5) вместо P_i передаточные функции, получаем:

$$W_1(p) = \frac{W_A W_1 W_2 W_3}{1 - W_2(1 - W_3) - W_A(1 - W_1) + W_A W_2(1 - W_3)(1 - W_1)}. \quad (6)$$

После подстановки в (6) выражений для передаточных функций и некоторых тождественных преобразований имеем:

$$W_1(p) = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3}{(\Gamma_1 p + 1 - \gamma_1)(\Gamma_2 p + 1 - \gamma_2)(\Gamma_M p + 1)(\Gamma_1 p + 1) - (\Gamma_1 p + 1 - \gamma_1)(\Gamma_1 p + 1)(\Gamma_2 p + 1) + \gamma_2(\Gamma_2 p + 1 - \gamma_2)(\Gamma_1 p + 1 - \gamma_1)}.$$

Раскрывая скобки в знаменателе и приводя подобные члены, получаем выражение

$$W_1(p) = \frac{a_0}{a_1 p^4 + a_2 p^3 + a_3 p^2 + a_4 p + a_5}, \quad (7)$$

где: $a_0 = \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3$; $a_1 = \Gamma_1^2 \Gamma_3 \Gamma_M$; $a_2 = \Gamma_1 \Gamma_3 \Gamma_M + \Gamma_1^2 \Gamma_M + \Gamma_1^2 \Gamma_M \gamma_3 + \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_M - \Gamma_1 \Gamma_3 \Gamma_M + 2\Gamma_1^2 \Gamma_3$; $a_3 = 2\Gamma_1 \Gamma_3 + \Gamma_1 \Gamma_M(1 + \gamma_1 + \gamma_1 \gamma_3) + \Gamma_1^2 \Gamma_M(1 + \gamma_3) + \Gamma_3 \Gamma_M + \Gamma_1 \Gamma_M - 2\Gamma_3 \Gamma_M \gamma_1 + \Gamma_1^2 + 2\Gamma_1 \Gamma_3 - \Gamma_1 \Gamma_3(\gamma_2 - \gamma_1)$;

$$a_4 = \Gamma_1(4 + 2\gamma_3 + \gamma_1 \gamma_3 + \gamma_2 - \gamma_2 \gamma_3) + \Gamma_M(1 + 2\gamma_1 + \gamma_3) + \Gamma_3(1 + \gamma_1);$$

$$a_5 = 2 + \gamma_3 + \gamma_1 + \gamma_1 \gamma_3 + 2\gamma_2 + \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 - \gamma_1 \gamma_2.$$

Теперь для получения частотной характеристики вместо p подставляем $j\omega$ в (7). Имеем:

$$\Phi_1(j\omega) = \frac{a_0}{a_1(j\omega)^4 + a_2(j\omega)^3 + a_3(j\omega)^2 + a_4 j\omega + a_5}. \quad (8)$$

После возведения в степень аргумента $j\omega$ получаем комплексное число в знаменателе

$$\Phi_1(j\omega) = \frac{a_0}{a_1(j\omega)^4 + a_2(j\omega)^3 + a_3(j\omega)^2 + a_4 j\omega + a_5} = \frac{a_0}{a_1 \omega^4 - a_2 \omega^3 + a_3 \omega^2 + j(-a_2 \omega^3 + a_4 \omega)}.$$

Избавляемся от комплексности в знаменателе, получаем:

$$\Phi_1(j\omega) = \frac{a_0(a_1\omega^4 - a_3\omega^2 + a_2 + j(-a_2\omega^3 + a_4\omega))}{(a_1\omega^4 - a_2\omega^2 + a_5)^2 + (-a_2\omega^3 + a_4\omega)^2} - \frac{a_0a_1\omega^4 - a_0a_3\omega^2 + a_2a_0}{(a_1\omega^4 - a_2\omega^2 + a_5)^2 + (-a_2\omega^3 + a_4\omega)^2} - j \frac{-a_2\omega^3 + a_4\omega}{(a_1\omega^4 - a_2\omega^2 + a_5)^2 + (-a_2\omega^3 + a_4\omega)^2} = A(\omega) - jB(\omega).$$

Таким образом, имеем частотную характеристику для точки 1 технологической схемы. Для других точек необходимо составить соответствующие передаточные функции и перейти к частотным характеристикам. Так для точки 3 передаточная функция будет:

$$W_3(p) = \frac{w_A w_1}{1 - w_A(1 - w_1)};$$

Для точки 2:

$$W_2(p) = \frac{w_A w_1 w_2}{(1 - w_A(1 - w_1))(1 - w_2(1 - w_3))}$$

Модуль частотной характеристики представляет собой :

$$|\Phi(j\omega)| = \sqrt{A^2(\omega) + B^2(\omega)};$$

следовательно: $|\Phi(j\omega)|^2 = A^2(\omega) + B^2(\omega)$.

Вычислив выходной спектр дисперсии процесса измельчения $S_y(\omega)$ определим дисперсию.

Среднее значение показателей качества известны на основании технологических опробований или с помощью математической модели, составленной на основании системных моделей технологических аппаратов. Итак, мы располагаем объективными показателями качества обогатительного процесса в каждой его точке \bar{x}_T и σ_{xT} . На основании этих величин введем понятие точности технологического процесса

$$\tau_{\Pi} = \frac{1}{|\delta|} = \frac{\bar{x}_T}{\sigma_{xT}}.$$

Чем больше точность технологического процесса, тем больше должна быть точность измерения $\frac{x_H}{\sigma_H}$ качественных показателей в данной точке, т.е.

$$\frac{x_{и}}{\sigma_{и}} = k \frac{\bar{x}_{т}}{\sigma_{хт}}$$

Известно также, что относительная погрешность измерения тем меньше, если измеряемая величина находится ближе к концу шкалы измерения $x_{махи}$ устройства контроля. Цена деления шкалы $\Delta x_{и}$ определяет погрешность измерения. Тогда относительная погрешность измерения составляет

$$\delta_{и} = \frac{\Delta x_{и}}{x_{махи}}$$

В результате требуется искать два параметра $\Delta x_{и}$ и $x_{махи}$.

Качественные показатели в обогащении полезных ископаемых измеряют химическими или рентгеновскими методами. И получают погрешность в абсолютном отклонении: если два соседних измерения не отличаются друг от друга на Δx_3 , то оценка качества проведена удовлетворительно, т.е. соответствует стандарту. Таким образом, объектом поиска служит Δx_3 .

Кроме того, перед проведением анализа ориентировочно имеют оценку среднего значения показателя качества $\bar{x}_т$. В результате искать достаточно одну величину Δx_3 , т. к. $\bar{x}_{и} = \bar{x}_т$.

Для поиска зависимости необходимо какое-либо известное граничное условие. Это может быть заданная точность измерения качества концентрата – σ_k и исходного продукта σ_a .

$$\frac{\sigma_a - \sigma_k}{\sigma_a (\Delta x_k - \Delta x_a)} = \frac{\sigma - \sigma_k}{\sigma (\Delta x_k - \Delta x_a)}$$

откуда требуемая точность измерения

$$\Delta x = \Delta x_K - \frac{\sigma_a (\Delta x_k - \Delta x_a)}{\sigma_a - \sigma_k} \left(1 - \frac{\sigma_a}{\sigma}\right).$$

Таким образом, в зависимости от точности процесса: σ и требуемых точностей контроля исходной руды и концентрата определяется точность контроля в заданной точке технологической линии обогащения.

Список литературы: 1. *Вентцель Е.С.* Теория вероятностей / *Е.С. Вентцель*. – М.: Наука, 1969. – 576 с. 2. *Росин М.Ф.* Статистическая динамика и теория эффективности систем управления /

М.Ф. Росин. – М.: Машиностроение, 1981. – 312 с. **3.** *Бесекерский В.А.* Теория систем автоматического регулирования / *В.А. Бесекерский, Е.П. Попов.* – М.: Наука, 1975. – 767 с. **4.** *Младецкий И.К.* Динамические характеристики объектов технологии обогащения полезных ископаемых / *И.К. Младецкий, П.И. Пилов, В.А. Святошенко* // Горн. Информ.-аналит. бюллетень. – 2003. – № 8. – С. 178 – 179.

Поступила в редколлегию 21.08.13

УДК 622

Определение характеристик точности технологических процессов / А.А. ЛЫСЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 56 – 65. – Бібліогр.: 4 назв.

У залежності від точності процесу та необхідних точностей контролю вихідної руди та концентрату визначається точність контролю у заданій точці технологічної лінії збагачення.

Ключові слова: точність вимірювання, технологічний процес, планування вимірювань, модель об'єкту, представлення результатів.

Depending on the accuracy of the process and the required precision control of the original ore and concentrate control accuracy is determined by a given point in the production line enrichment.

Key words: accuracy, process, planning, measurement, object model, representation of the results.

УДК 661.842: 678.5

А.Н. РАССОХА, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,

С.П. КРИВИЛЕВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»

ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ СТРУКТУРИРОВАНИИ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

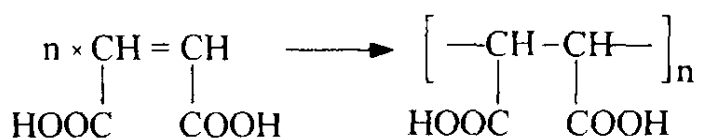
В статье проведен анализ областей использования и механизмов структурирования существующих композиционных материалов медико-технического назначения, проанализированы их недостатки. Разработан перспективный гибридный полимеркерамический материал на основе фосфата кальция, изучен механизм его структурирования.

Ключевые слова: гибридный композит, полимеркерамический материал, структурирование, фосфат кальция, сополимер.

© А.Н. Рассоха, С.П. Кривилева, 2013

В реконструктивно-восстановительной хирургии костно-суставной системы, стоматологии и хирургии часто возникают проблемы, как фиксации костных обломков, так и заполнения больших полостей в крупных костях скелета (образующихся, например, после удаления опухолей). Используемые в качестве костных цементов и предназначенные для внутрикостной фиксации эндопротезов материалы на основе полиметилметакрилата (ПММА) и его сополимеров представляют собой в исходном состоянии двухупаковочные системы «порошок-жидкость» [1 – 2]. При их смешении в результате действия иницилирующей системы происходит полимеризация метилметакрилата с формированием трехмерной структуры материала, прочно фиксирующего эндопротез во внутрикостном канале. Однако вследствие экзотермической реакции радикальной полимеризации метилметакрилата температура в зоне контакта «композиционный материал – костная ткань» повышается до 70 – 110 °С, что приводит к термическому повреждению костной ткани в зоне контакта и развитию некроза. Кроме того, в ряде случаев возникает цитотоксическое действие – как непосредственное проявление химической травмы, вызываемой преимущественно непрореагировавшим, резидуальным мономером.

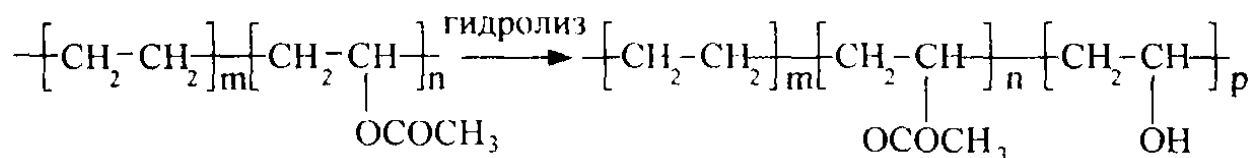
Применяется также костные цементы на основе сополимера этилметакрилата и бутилметакрилата, а также на основе полимеров и сополимеров акриловой кислоты (эфиров), содержащих пролонгировано высвобождаемые составляющие диагностического (соли бария, циркония) или терапевтического назначения. Перспективным связующим костных цементов является также полималеиновая кислота, в исходном состоянии находящаяся в виде мономера. Реакция структурирования композита в этом случае идет с образованием олигомерного продукта линейного строения термопластичности:



Однако эксплуатационные характеристики имеющихся материалов не позволяют использовать их в стоматологии и хирургии скелета для фиксации костных обломков и заполнения полостей. Это обуславливает необходимость разработки гибридных полимеркерамических материалов нового поколения [3]. В качестве полимерного связующего гибридных полимеркерамических материалов для пластики дефектов костно-суставной системы был

выбран сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) в виде стабилизированной водной дисперсии. Адгезивы на основе СЭВА обладают повышенной адгезией к металлам эндопротезов, устойчивы к действию физических и химических агрессивных сред и могут быть структурированы за счет плавного протекающих реакций с участием ацетатных групп. Стабилизация водной дисперсии СЭВА осуществляется с помощью коллоида – поливинилового спирта.

Было установлено, что в процессе длительной экспозиции такого гибридного материала в физиологическом растворе или биологической среде организма теплокровных животных возможен частичный гидролиз СЭВА с образованием тройного сополимера этилена, винилацетата и винилового спирта:



(где $m > n > p$), обладающего большей прочностью и жесткостью за счет введения в состав макромолекул меньших по объему гидроксильных групп. Стойкость к действию водных систем у тройного сополимера по сравнению с сополимером этилена с винилацетатом практически не изменяется.

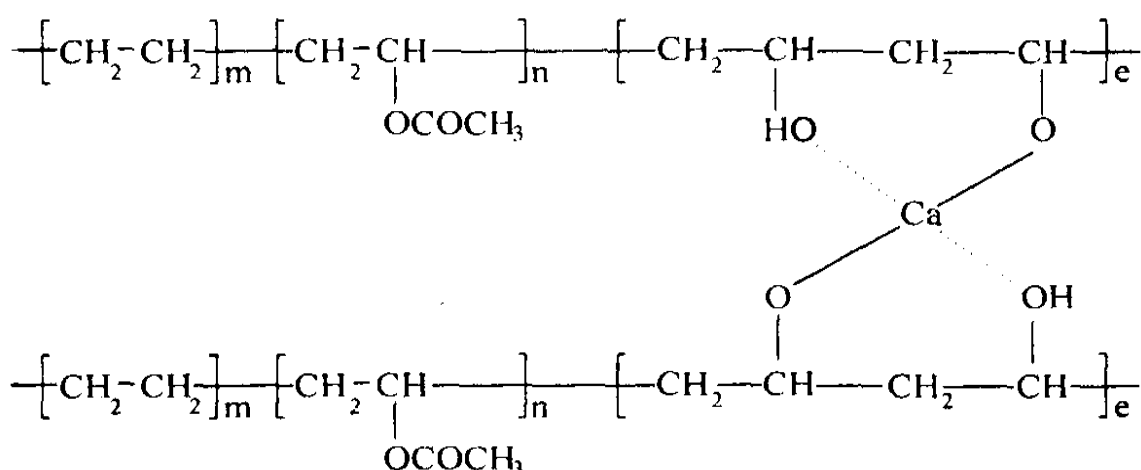
На следующем этапе производилось обоснование выбора керамического наполнителя на основе изучения влияния его минералогического и фракционного состава, структуры и режима термообработки, а также соотношения исходных компонентов на комплекс физико-механических, технологических и эксплуатационных характеристик композита. Наиболее перспективным является использование трехкальциевого фосфата, зерна которого состоят во внутренней части из негидратируемой β -модификации $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а во внешней части – из гидратируемой α -модификации этого же соединения. Применение такого наполнителя позволяет формировать (при его введении в водный раствор полимерного материала) прочный каркас трехмерной структуры, обладающий высокой механической прочностью за счет образования гидроксилapatита нестехиометрической $\text{Ca}_9\Box(\text{PO}_4)_5 \cdot (\text{HPO}_4)\text{OH}\Box$ или стехиометрической структуры; образование гидроксилapatита происходит, очевидно, в результате протекания реакций:





Синтез кальцийфосфатных материалов биомедицинского назначения осуществляли твердофазовым спеканием при температурах 1000 – 1300 °С (сухой способ) с последующей обработкой по керамической технологии (обжиг суспензий, отпрессованных аморфных или кристаллических порошков горячим прессованием). Это позволило получить пористые (спеченные) материалы с регулируемой микроструктурой (управляемым размером кристаллов и их ориентированным положением) и макроструктурой (пористостью).

Установлено, что введение наполнителя на основе фосфата кальция способствует частичному сшиванию спиртовых фрагментов тройного сополимера с образованием межмолекулярного хелатного соединения, в результате чего жесткость композита и его стойкость к действию водных, в том числе биологических сред значительно увеличивается:



Процессы, происходящие при формировании композитов предлагаемых составов, имеют физико-химический характер и их теплотворная способность незначительна по сравнению с экзотермическими химическими процессами, поэтому температура в зоне контакта «композиционный материал – костная ткань» не превышает 20 – 22 °С.

Таким образом, в ходе формирования и эксплуатации полимерного композита со связующим на основе сополимера этилена с винилацетатом и тонкодисперсным неорганическим наполнителем на основе фосфата кальция одновременно с различной скоростью протекают несколько процессов, приводящих к стабилизации прочностных свойств материала, а именно: частичная гидратация кальцийфосфатного наполнителя, частичный гидролиз СЭВА с образованием тройного сополимера этилена, винилацетата и винилового

спирта, а также межмолекулярное структурирование за счет образования хелатных комплексов. Скорость протекания и степень завершенности каждого из этих процессов зависит от соотношения ингредиентов в композиционном материале, структуры наполнителя и свойств связующего, температурного и других факторов. Однако полная стабилизация прочностных и эксплуатационных свойств, как правило, наступает только через 15 – 20 суток.

Сочетание двух уровней оценки проведения разрабатываемых гибридных полимеркерамических материалов позволило оценить влияние определяющих факторов (природы ингредиентов, их соотношение и т.д.) на физико-механические характеристики этих материалов в биологической среде организма теплокровного животного и человека при внутрикостном применении.

Исследованы фазовые составы, микроструктуры, физико-механические и медико-биологические свойства синтезированных материалов и гибридных органо-неорганических композитов на их основе.

Полученным материалам присущ уникальный комплекс свойств (обеспечивающий срастание кости с новообразованной костной тканью за счет регулируемого фазового состава и регулирования структуры на наноразмерном уровне, а также структурная стойкость в биологических средах, в том числе под нагрузкой).

Список литературы: 1. *Bajpai Praphulla*. Development of tricalcium phosphate ceramic cement / *Bajpai Praphulla, Fuchs Cathy M., Mc. Cullum Dale M.* // Quant. Charact. and Perform. Porous Implants Hard Tissue Appl.: Sump., Nashville, Term., 18-19 Nov., 1985. – Philadelphia (Pa), 1987. – P. 377 – 388. 2. *Currey John D.* Biological ceramics / *John D. Currey* // World Biotech. Rept. – 1986. – Vol. 1. – P. 159 – 164 3. Пат. 95073571 Україна, МПК⁷ C08L 33/02. Композиційний матеріал / *Кривильова С.П., Рассоха О.М., Жуков В.І.*, заявник і патентовласник ТОВ «МЕНАТЕП-РЦП», заявл. 31.07.95; опубл. 01.04.97, Бюл. № 23.

Поступила в редколлегию 15.08.13

УДК 661.842: 678.5

Процессы, происходящие при структурировании гибридных полимер-керамических композитов на основе фосфатов кальция / А.Н. РАССОХА, С.П. КРИВИЛЕВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030).– (Серія: Хімія, хімічна технологія і екологія). – С. 66 – 70. – Бібліогр.: 3 назв.

У статті проведено аналіз областей використання і механізмів структування існуючих композиційних матеріалів медико-технічного призначення, проаналізовані їх недоліки. Розробле-

но перспективний гібридний полімер-керамічний матеріал на основі фосфату кальцію, вивчено механізм його структурування

Ключові слова: гібридний композит, полімер-керамічний матеріал, структурування, фосфат кальцію, сополімер.

In the article all areas of the use and mechanisms of structurization of composition materials for medical-technical use and its defects were analyzed. A perspective hybrid polymer-ceramic material on the basis of calcium phosphate was elaborated, the mechanism its structurization was learned.

Keywords: hybrid composite, polymer-ceramic material, structurization, calcium phosphate, copolymer.

УДК 621.762

Д.А. СТРАТИЙЧУК, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудн., ИСМ НАНУ, Киев,

В.З. ТУРКЕВИЧ, д-р хим. наук, проф., ИСМ НАНУ, Киев,

Т.В. КОЛАБЫЛИНА, асп., ИСМ НАНУ, Киев,

А.С. ОСИПОВ, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудн., ИСМ НАНУ, Киев,

Т.И. СМЕРНОВА, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудн., ИСМ НАНУ, Киев

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $C_{алм.} - Ti - Si$

Представленная работа посвящена изучению фазового взаимодействия в тройной системе $C_{алм.} - Ti - Si$ с целью определения оптимальных условий формирования высокопрочных алмазо-содержащих композитов. Используя высокие статические давления (7,7 ГПа), было показано, что начиная с 1500 °С связующий компонент – Ti_3SiC_2 – распадается с образованием мелкозернистого TiC и фазы высокого давления $\beta-SiC$. Полученный композит на основе $C_{алм.}$ характеризуется высокими физико-механическими характеристиками и может быть использован при камнеобработке.

Ключевые слова: высокие давления, сверхтвёрдая керамика, алмаз, двойные карбиды.

В 80-годах прошлого столетия широкое распространение получили термостойкие композиты, получаемые путём пропитки или спекания синтетических алмазных микропорошков с кремнием [1].

Данные композиты были получены путём жидкофазного спекания в условиях высоких давлений (5,0 – 8,0 ГПа) и температур 1700 – 2100 К [2]. Среди материалов с похожими физико-механическими свойствами, но полученными путём твёрдофазного спекания, следует выделить материалы систем $C_{алм.} - Ti_3SiC_2$ и $C_{алм.} - Cr_2AlC$ (20 масс. %) [3, 4].

© Д.А. Стратийчук, В.З. Туркевич, Т.В. Колабылина, А.С. Осипов, Т.И. Смирнова, 2013

Структура данных композитов характеризуется наличием алмазного каркаса с прочными межзёренными границами.

Многие работы в данном направлении указывают на перспективность создания термостойких алмазосодержащих композитов в этих тройных системах.

В представленной работе было изучено формирование высокопрочного композита в системе $C_{алм.} - Ti - Si$ в условиях высоких давлений и температур. Источником углерода и основой будущего композита в данной системе была выбрана полидисперсная смесь алмазных микропорошков.

Одна её часть (30 об. %) состояла из высококачественного алмазного микропорошка Якутского месторождения с размером частиц от 7 до 10 мкм, а другая – из синтетического микропорошка, полученного традиционным спонтанным синтезом, с размером частиц от 40 до 60 мкм. В качестве связующей фазы для образования прочных межчастичных контактов был выбран микропорошок двойного карбида титана/кремния – МАХ-фаза Ti_3SiC_2 с размером частиц менее 10 мкм.

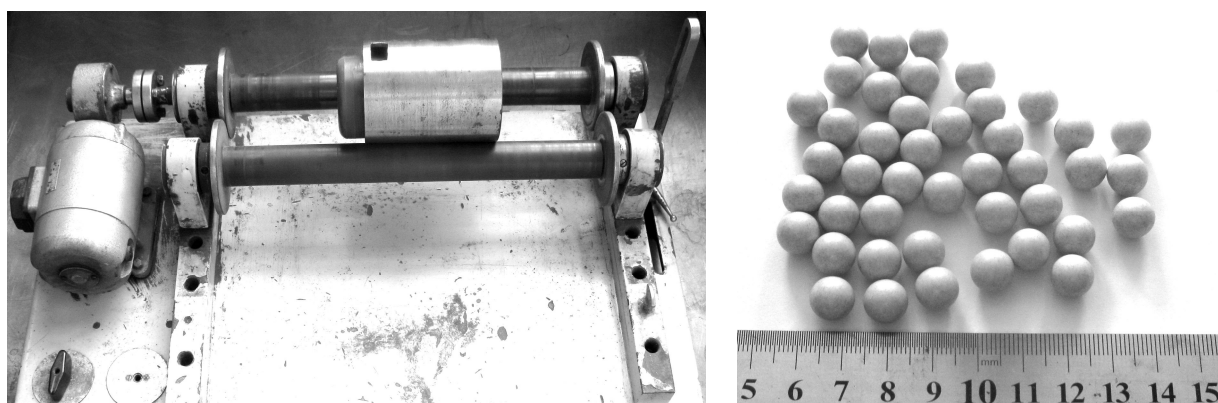


Рис. 1 – Внешний вид шарового смесителя и керамических шаров из Si_3N_4

Однородные смеси алмазных микропорошков и микропорошков Ti_3SiC_2 (от 3 до 10 масс. %) приготавливали в 2 этапа. На первом этапе микропорошки несколько раз протирались через медные сита для более гомогенного распределения всех компонентов во всём объёме смеси. Затем полученная смесь загружалась в цилиндрический шаровой смеситель (рис. 1) и подвергалась гомогенизации в среде безводного ацетона на протяжении 24 ч. Рабочими телами служили керамические шары из Si_3N_4 (диаметр 0,5 – 1 см), а смешивание происходило в тефлоновом барабане при постоянной скорости вращения 2 об/с. В дальнейшем полученная смесь извлекалась из барабана, а ацетон отгонялся путём нагревания в открытых условиях.

Эксперименты по формированию высокопрочных композитов проводили в аппарате высокого давления типа тороид-30, который предварительно был проградуирован по давлению и температуре. Непосредственного контроля температуры и давления в процессе спекания не проводилось.

Экспериментальным путём было установлено, что наиболее оптимальными условиями для получения данных композитов является давление 7,7 ГПа, температура 2100 К и продолжительность термобарического воздействия 90 с. После проведения экспериментов были получены хорошо сформированные цилиндрические образцы высотой 4 мм и диаметром 9,5 мм.

С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что после спекания в условиях высоких давлений и температур композит состоит из $S_{алм.}$, нестехиометрического карбида титана ($Ti_{1-x}C_x$) и фазы высокого давления β -SiC.

Также было зафиксировано небольшое количество графита, который образовался в межчастичном пространстве (порах) и является следствием частичной графитизации алмаза; данный процесс всегда имеет место при твёрдофазных спеканиях.

Дальнейшее изучение композита методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) (рис. 2) показало однородность микроструктуры.

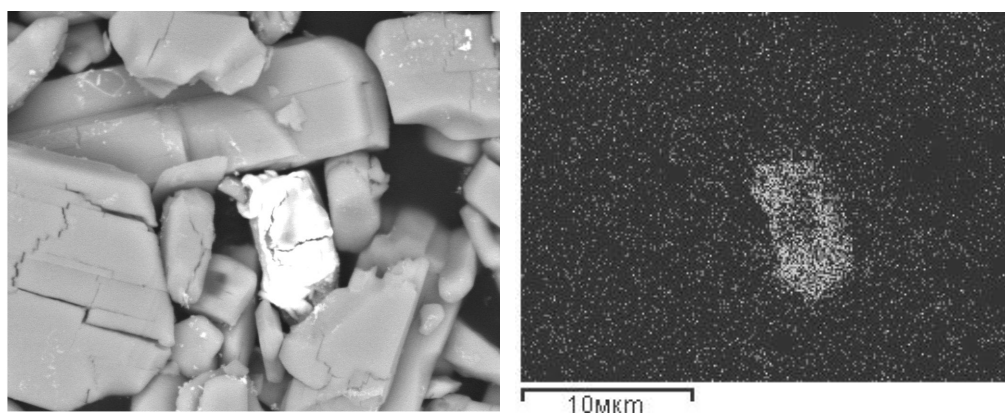


Рис. 2 – SEM-изображение композита и общий вид в характеристическом излучении кремния

Детально анализируя межчастичные контакты, были подтверждены данные рентгенофазового анализа о распаде исходной фазы Ti_3SiC_2 с последующим взаимодействием продуктов распада с алмазными зёрнами.

Таким образом, удалось достичь формирования прочных связей алмаз-связка-алмаз и получить высокопрочный композит.

Следует отметить, что в представленном методе получения имеют место (мультиплицируются) одновременно несколько подходов, приводящих к упрочнению керамического материала.

Во-первых, это использование крупной фракции (60/40 мкм) алмазного микропорошка, который, как известно, в условиях статического сжатия самоиндентируется и формирует систему полидисперсных зёрен со свежими (ювенильными) поверхностями. При этом также значительно уменьшается доля крупной фракции.

Во-вторых, во время термического воздействия за счёт химического распада двойного карбида Ti_3SiC_2 удаётся получить мелкодисперсные фазы карбида титана и β -SiC, сформировав тем самым прочные связи $C_{алм.}$ -связка- $C_{алм.}$. Некоторые характеристики полученного материала приведены в таблице.

Для определения функциональных параметров полученных композитов путём алмазной шлифовки были изготовлены режущие пластины диаметром 9,52 мм и высотой 3,18 мм.

Испытания проводили при непрерывном точении заготовки из твёрдого сплава ВК6. При скорости резания 17 м/мин и глубине резания 0,2 мм (подача 0,1 мм/об) самые лучшие результаты показали пластины, в которых массовая доля двойного карбида Ti_3SiC_2 в исходной смеси составляла 10 %. Такой композит может быть рекомендован для применения в качестве режущих вставок для обработки твёрдосплавных валков.

Таблица – Некоторые физические характеристики композита, полученного при 8,0 ГПа и 2100 К

HV10, ГПа	51,2
K_{1C} , МПа · м ^{1/2}	7,1
Плотность, г/см ³	3,1
Модуль Юнга, ГПа	920,7
Термостойкость, °С	~ 1200
Средний размер частиц, мкм	20

В результате проведённых исследований можно сделать следующие выводы: спекание в системе $C_{алм.}$ – Ti_3SiC_2 в условиях высоких давлений и температур приводит к формированию полидисперсного состояния алмазных частиц, а термохимический распад Ti_3SiC_2 приводит к формированию мелкодисперсных карбидов титана и кремния.

Данные карбиды в виду своей высокой реакционной активности в момент диссоциации образуют прочные границы алмаз-связка-алмаз. В дальнейшем планируется разработка технологий получения подобных материалов для применения в буровых инструментах.

Список литературы: 1. Zhao J. Enhancement of fracture toughness in nanostructured diamond-SiC composites / [J. Zhao, L. Qian, C. Daemen et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2004. – № 84 (8). – P. 1356 – 1361. 2. Mlungwane K. The development of a diamond-silicon carbide composite material / K. Mlungwane, I.J. Sigalas, M. Hermann // Industrial diamond Review. – 2005. – № 4. – P. 62 – 65. 3. Sambasivan S. Phase relationships in the Ti-Si-C system at high pressures / S. Sambasivan, W.T. Petuskey // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7, № 6. – P. 1473 – 1479. 4. Wang Haikuo Nanostructured diamond-TiC composites with high fracture toughness / [Haikuo Wang, Duanwei He, Chao Xu et al.] // J. of Appl. Physics. – 2013. – Vol. 113, Iss. 4. – P. 043505 (1) – 043505 (4). – Режим доступа к журн.: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4789004>.

Поступила в редколлегию 02.08.13

УДК 621.762

Получение мелкодисперсных композитов в системе $C_{алм.} - Ti - Si$ / [Д.А. СТРАТИЙЧУК, В.З. ТУРКЕВИЧ, Т.В. КОЛАБЫЛИНА и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 70 – 74. – Бібліогр.: 4 назв.

Представлена робота присвячена дослідженню фазової взаємодії в потрійній системі $C_{алм.} - Ti - Si$ з метою виявлення оптимальних умов формування високоміцних алмазовмісних композитів. Використовуючи високі статичні тиски (7,7 ГПа), було показано, що починаючи з 1500 °С зв'язуючий компонент – Ti_3SiC_2 – розкладається з утворенням дрібнозернистого TiC та фази високого тиску β -SiC. Отриманий композит на основі $C_{алм.}$ характеризується високими фізико-механічними характеристиками та може бути використаний при каменеобробці.

Ключові слова: високі тиски, надтверда кераміка, алмаз, подвійні карбід.

This work is devoted to the study of phase interaction in the ternary $C_{diamond.} - Ti - Si$ system and was conducted to determine the optimum conditions for the formation of high-strength diamond-containing composites. By using high static pressure (7.7 GPa), it was shown that starting from 1500 °C the binder component Ti_3SiC_2 decomposes to form the fine dispersed TiC and high-pressure β -SiC phases. Obtained diamond based composite is characterized by high physic and mechanical characteristics and can be used for stone processing.

Keywords: high pressure, superhard ceramic, diamond, binary carbides.

О.А. МИРШАВКА, инж., ГВУЗ «УГХТУ»

Е.С. ХОМЕНКО, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ «УГХТУ»

В.В. КОЛЕДА, канд. техн. наук, вед. науч. сотруду., ГВУЗ «УГХТУ»

В.Ю. СКАКУН, студ., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск

КЛИНКЕРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ ОБЛИЦОВКИ ЗДАНИЙ И ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ПОЛОГОВСКОГО РЕГИОНА

В статье показана возможность, расширения ассортимента выпускаемых керамических изделий на предприятии «Чапаевский кирпичный завод» (Запорожская обл.). При использовании модифицирующих и структурирующих добавок на основе местных сырьевых материалов, возможно получить керамические изделия со свойствами, приближающимися к клинкерным материалам: прочностью при сжатии 50 – 70 МПа, водопоглощением 3 – 5 %. Кроме того, изделия отличаются насыщенной однородной темной красно-коричневой окраской и высокими эстетическими показателями.

Ключевые слова: клинкерный кирпич, глинистое сырье, силикатный модуль, гранитная пыль, водопоглощение.

Введение. Расширение ассортимента выпускаемых отечественными заводами строительных керамических изделий в настоящее время является весьма актуальным и неразрывно связано с освоением производства клинкерной керамики. Сегодня такие изделия на рынке Украине представлены, в основном, польскими, германскими, голландскими производителями, отличаются высоким качеством, но вместе с тем, и высокой стоимостью.

Продукция производства отечественных предприятий более доступна покупателю, так как изготавливается на базе местных сырьевых материалов [1], однако с целью привлечения более широкого круга потребителей, необходимо, чтобы при невысокой стоимости изделий, качество их не только отвечало стандартам и техническим нормам, но и имело высокие эстетические показатели.

Одним из перспективных отечественных предприятий, на котором возможно было бы реализовать производство клинкерных изделий, является Чапаевский кирпичный завод (Запорожская обл.).

Предприятие имеет собственный карьер глинистого сырья и выпускает рядовой керамический кирпич с маркой не ниже М150.

© О.А. Миршавка, Е.С. Хоменко, В.В. Коледа, В.Ю. Скакун, 2013

Однако, производство клинкерного кирпича, связано как с разработкой новых составов керамических масс, имеющих необходимый комплекс свойств, так и возможностями тепловых агрегатов обеспечить необходимый температурный режим.

В связи с отмеченным, целью работы явилась разработка составов керамических масс на базе местных сырьевых материалов, и отработка температурного режима обжига изделий для получения клинкерной керамики.

Экспериментальная часть и анализ результатов. Химический состав базового глинистого сырья представлен в таблице 1. Суглинок бурый является основным глинистым материалом на действующем предприятии, а каолин рассматривается как модифицирующий компонент шихты для производства кирпича.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых глинистых материалов

Материал	$M_{кр}^*$	Содержание оксидов, масс. %								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	П.п.п.
Суглинок бурый	2,58	58,93	12,91	3,75	7,26	1,99	1,91	1,75	0,64	10,86
Каолин запесоченный	2,22	63,00	26,64	1,70	0,70	2,70	0,40		0,66	4,20

$M_{кр}$ – силикатный модуль

Анализ химического состава суглинка бурого показал наличие нем достаточно большого количества оксида железа (3,75 масс. %), а также оксидов щелочных и щелочноземельных металлов (суммарно 12,91 масс. %), что свидетельствует о легкоплавкости и предполагает довольно узкий интервал спекания данного материала.

Указанное сочетание является нежелательным при производстве клинкерного кирпича [2], поскольку, по сравнению с рядовыми изделиями, их обжигают при более высоких температурах для получения высокой прочности и минимального водопоглощения черепка [1].

В химическом составе каолина запесоченного присутствует достаточно большое количество оксида алюминия, что, наряду с относительно низким содержанием флюсующих примесей, предполагает его тугоплавкость.

Одним из важных показателей качества глинистого сырья является силикатный модуль [2]:

$$M_{кр} = \frac{SiO_2(\%)}{R_2O_3 + RO + RO_2(\%)} \quad (1)$$

Для производства клинкерного кирпича необходимо сырье с модулем 3 – 4,5 [2], тогда как рассчитанный по формуле (1) показатель для бурого суглинка имеет значение 2,58 и является несколько пониженным, что свидетельствует о необходимости корректировки шихты кремнеземсодержащими добавками.

Представленные термографические исследования показали, что на кривой ДТА суглинка бурого (рис. 1а) присутствует несколько эндотермических эффектов, характерных для различных глинистых минералов.

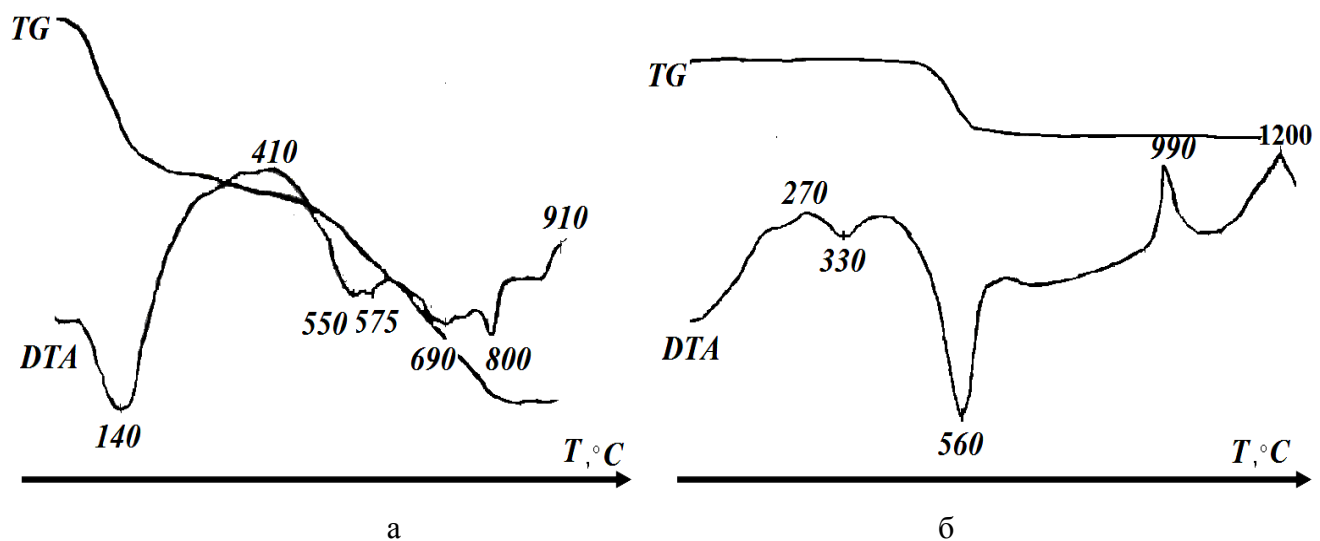


Рис. 1 – Дифференциально-термические кривые: а – суглинка бурого, б – каолина запесоченного.

Так, интенсивный эндотермический эффект с максимумом при температуре 140 °С характерен при удалении физически связанной воды, особенно при наличии в глинистых материалах гидрослюдистого минерала иллита [3 – 5]. Эндоэффектом при 800 °С характеризуется минерал монотермит. Последний эндоэффект свидетельствует также о разложении карбонатсодержащих минералов (в основном, кальцита), количество которых, согласно данным химического анализа, может составлять 5 – 8 %. Экзотермический эффект в интервале 300 – 400 °С свидетельствует о выгорании органических примесей и разложении пирита; а в интервале 800 – 1000 °С происходит перекристаллизация аморфных продуктов разложения [3].

Термограмма каолина запесоченного (рис. 1б) является типичной для минерала каолинита [4].

Эндоэффект в интервале температур 550 – 600 °С связан с дегидратацией и разрушением кристаллической решетки глинистого минерала, экзоэф-

фekt с максимумом при 955 °C отвечает кристаллизации первичного муллита из продуктов разложения каолинита, а при 1200 °C – кристаллизации кристобаллита и формированию вторичного муллита. На термограмме имеется также небольшой экзоэффект в интервале 300 – 400 °C, который свидетельствует о выгорании органических примесей [3 – 5].

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 2) глинистых материалов подтвердили полиминеральный состав суглинка бурого, что также согласуется с данными дифференциально-термического анализа. При этом основными минералами в нем являются каолинит, иллит, монотермит и β -кварц; в меньшей мере выявлен кальцит [6, 7]. Каолин содержит основной минерал каолинит и довольно большое количество β -кварца, о чем свидетельствует достаточно высокая интенсивность соответствующих дифракционных максимумов.

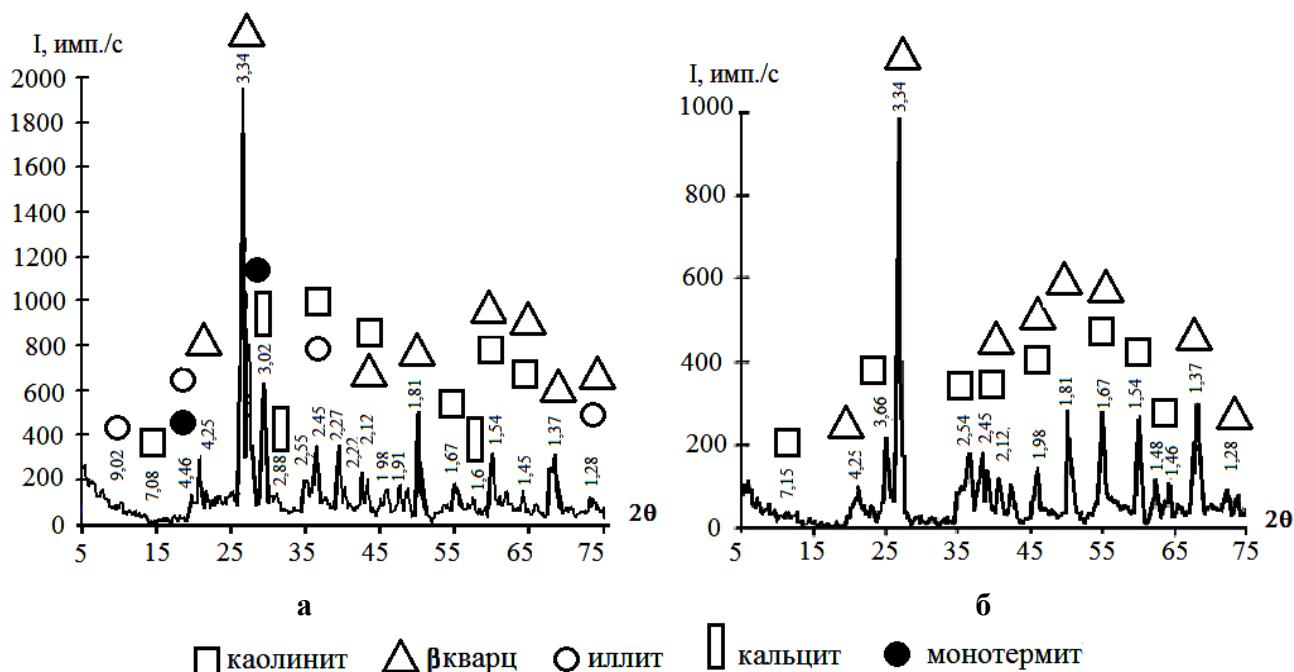


Рис. 2 – Рентгенограммы: а – суглинка бурого, б – каолина запесоченного.

Также в работе были исследованы технологические и физико-керамические характеристики базового суглинка. Число пластичности данного материала составляет 13 – 15, что позволяет отнести его к умереннопластичным [8, 9], а время появления первых трещин по методике определения чувствительности глинистых материалов к сушке с помощью прибора Чижского, составляет 48 – 51с, что свидетельствует о высокой чувствительности суглинка к нагреву. Для определения спекаемости суглинка пластическим

формованием готовили образцы кубики размером $30 \times 30 \times 30$ мм, затем сушили в лабораторных условиях при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и обжигали в электрической печи в интервале температур $950 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Из представленных результатов (табл. 3) видно, что до температуры $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ включительно огневая усадка и водопоглощение образцов практически не меняются, тогда как при повышении температуры до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ резко увеличивается огневая усадка и уменьшается водопоглощение черепка. При $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ опытные образцы начинают деформироваться и оплавляться.

Таблица 2 – Физико-керамические свойства керамических образцов из бурого суглинка, обожженных при различных температурах

Температура обжига, $^{\circ}\text{C}$	Исследуемые свойства			
	$L_{\text{возд}}$, %	$L_{\text{пол}}$, %	V , %	$G_{\text{сжат}}$, $\text{кг}/\text{см}^2$
950	13,0	14,64	11,69	267,3
1000		14,76	11,06	371,6
1050		14,94	10,13	387,4
1100		18,28	1,99	583,0
1150	Деформация и оплавление			

Указанное свидетельствует о довольно узком интервале спекания суглинка, что согласуется с данными химического анализа. В качестве основного компонента шихты для производства керамического клинкерного кирпича такой глинистый материал пригоден, поскольку наличие легкоплавких соединений приводит к образованию жидкой фазы уже при низких температурах, что, в свою очередь, способствует формированию плотной структуры, необходимой для обеспечения заданных эксплуатационных характеристик изделиям. Однако высокая чувствительность к сушке и узкий интервал спекания базового сырья обуславливают необходимость введения в составы массы корректирующих добавок.

Одной из таких добавок, способствующих расширению температурного интервала спекания, может быть местный каолин запесоченный, который содержит достаточно большое количества тугоплавких $\text{Al}_2\text{O}_3 - 26,64$ масс.% и $\text{SiO}_2 - 63,0$ масс. % (табл. 1). Однако, ввиду повышенного содержания нежелательного при формовании керамического черепка свободного кварца в данном каолине, его количество должно быть ограничено.

Для повышения значения силикатного модуля керамической массы и уменьшения воздушной усадки изделий в шихту также вводили гранитную

пыль Янцевского карьера (Запорожская обл.) и тонкомолотый шлак гранулированный ПАО «Запорожский металлургический комбинат».

Эксперимент планировали с использованием симплекс-решетчатого метода, опытные составы керамических масс приведены на рис. 3.

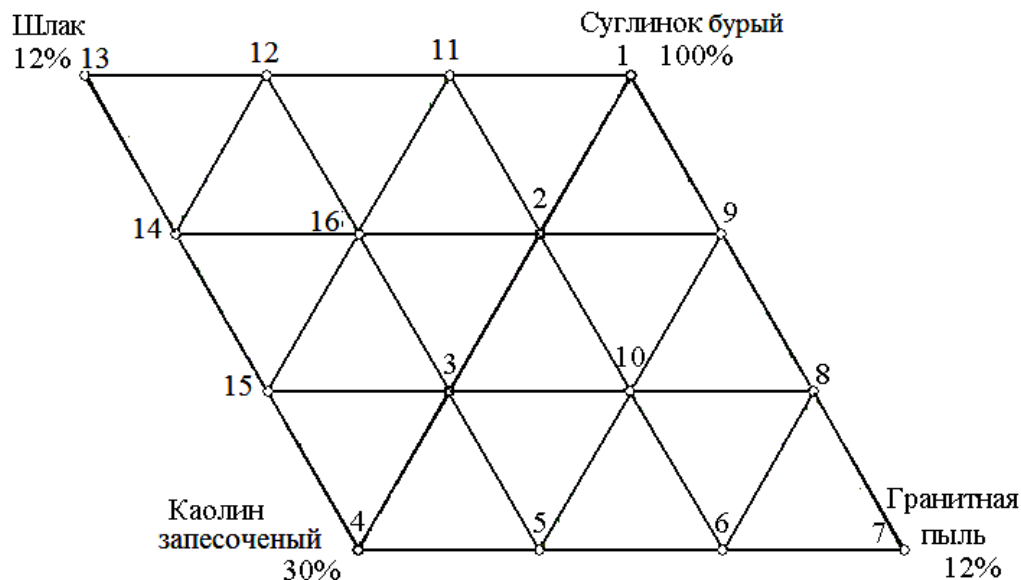


Рис. 3 – Опытные составы керамических масс

Образцы из указанных масс формовали пластическим способом, сушили в условиях лаборатории и обжигали при 1100 °С. Для обожженных образцов измеряли воздушную усадку, водопоглощение, полную усадку и механическую прочность на сжатие. Анализ полученных результатов (рис. 4) показал, что введение в базовый состав массы каждой из исследуемых добавок способствует уменьшению показателей воздушной усадки, однако указанные компоненты влияют с разной интенсивностью.

Так, в наименьшей степени влияние оказывает добавка гранитной пыли – введение ее в количестве до 12 масс. % приводит к снижению воздушной усадки лишь на 0,5 %. При этом, введение аналогичного количества шлака обуславливает снижение воздушной усадки от 11,5 до 8,5 %. Это связано с более грубой дисперсностью шлака, так как его крупность в результате предварительного измельчения была предварительно доведена до полного прохождения через сито № 02 (гранитная пыль полностью проходит через сито № 008), а более тонкий помол шлака удорожает себестоимость изделий. Введение грубодисперсных компонентов в исследуемые шихты, как правило, создает более жесткий каркас в керамической массе и препятствует усадке изделий.

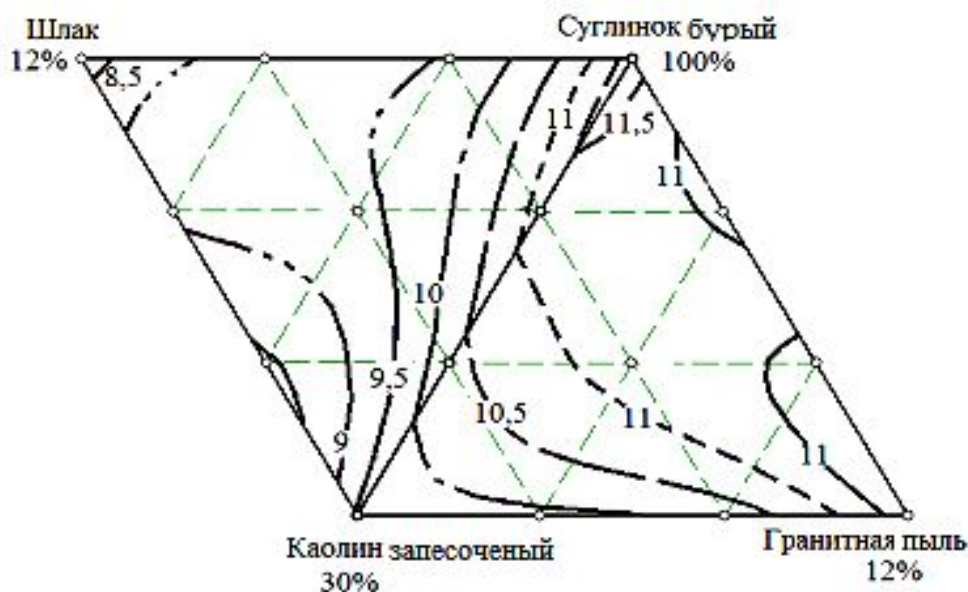


Рис. 4 – Зависимость воздушной усадки (%) опытных образцов от состава масс

Результаты измерения основных физико-керамических свойств образцов после обжига при 1100 °С приведены на рис. 5.

Анализ влияния исследуемых добавок на полную усадку образцов (рис. 5а) после обжига показал, что введение в опытные составы гранитной пыли в количестве 12 масс. % способствует увеличению полной усадки до 17 %, по сравнению с уже достаточно высокой усадкой образцов на основе суглинка (16 %). Это связано с тем, что при указанной температуре обжига частицы гранитной пыли начинают постепенно оплавляться, образуя жидкую фазу и способствуя дополнительному уплотнению структуры.

Введение остальных добавок влияет на показатели полной усадки приблизительно одинаково и зависит лишь от их количества: введение шлака до 12 масс. %, и каолина до 30 масс. % позволяет снизить полную усадку масс до 11 – 12 %. Показатели полной усадки согласовываются с результатами определения водопоглощения (рис. 5б) опытных образцов: наименьшие значения (2 – 4 %) характерны для образцов, содержащих гранитную пыль, для которых, по сравнению образцами из базового суглинка, показатели полной усадки практически не изменились.

То есть, введение гранитной пыли способствует формированию плотной структуры керамического черепка и, таким образом, не приводит ни к снижению огневой усадки образцов, ни – воздушной усадки.

Водопоглощение обожженных образцов после введения добавок шлака и каолина повышается. Наибольшие значения водопоглощения образцов (12 –

13 %) наблюдаются при введении до 30 масс. % каолина, что свидетельствует о необходимости повышения температуры обжига.

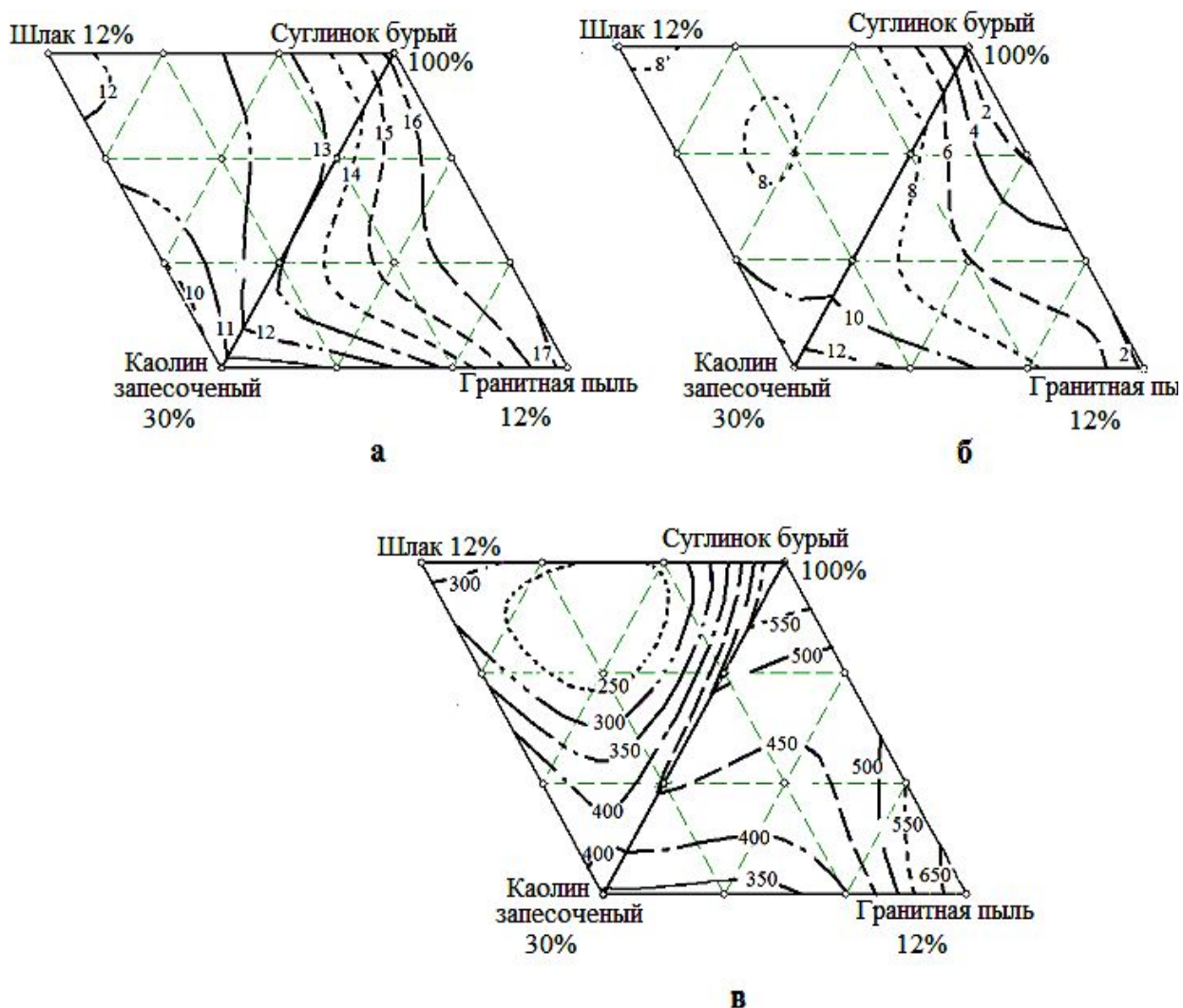


Рис. 5 – Зависимость полной усадки, % (а), водопоглощения, % (б) и механической прочности керамических образцов, кгс/см² (в) от состава массы после обжига при температуре 1100 °С.

Анализ результатов определения механической прочности образцов на сжатие (рис. 5в) показал, что она повышается до 650 кгс/см² (по сравнению с 550 кгс/см² для образцов на из чистого суглинка) только в результате введения гранитной пыли (до 12 масс. %) за счет формирования более плотной структуры. Для остальных образцов механическая прочность снижается до значений 350 кгс/см² при введении максимального количества каолина и до 300 кгс/см² при введении шлака. Даже совместное введение добавок гранитной пыли и каолина, а также каолина и шлака не позволяют получить об-

разцы с высокой механической прочностью после обжига при температуре 1100 °С. При повышении температуры до 1130 °С большинство образцов оплавившись, за исключением образцов с максимальным количеством добавок в составах масс. Близкими по свойствам к клинкерному кирпичу являются образцы состава № 5: водопоглощение составляет 4,5 % , а механическая прочность на сжатие 750 кг/см², однако недостатком данной массы является ее узкий интервал спекания. Поэтому для расширения интервала спекания на следующем этапе работы необходим был подбор наиболее рационального соотношения количества каолина и гранитной пыли. Составы масс и основные свойства образцов представлены в таблице 4 и таблице 5.

Таблица 4 – Опытные составы керамических масс, масс. %

Материал	№ состава			
	Базовый (№ 5)	5.1	5.2	5.3
Суглинок бурый	76	60	70	50
Каолин запесоченный	20	30	20	40
Гранитная пыль	4	10	10	10

Таблица 5 – Физико-керамические свойства опытных образцов

№ состава	T, °C	B, %	G _{сжат} , кг/см ²	L _{полн} , %	L _{огнев} , %	L _{возд} , %
Базовый (№ 5)	1100	11,6	328,6	11,1	1,2	9,9
	1130	4,49	540,2	14,8	4,9	
	1160	3,9	Начали оплавляться			
5.1	1130	5,5	390,6	11,7	3,8	7,9
	1160	4,6	450,8	11,8	3,9	
	1180	3,2	680,1	12,5	4,6	
5.2	1130	8,8	282,7	10,8	3,7	7,1
	1160	4,65	555,1	10,9	3,8	
	1180	4,7	580,0	11,3	4,2	
5.3	1130	8,91	220,1	10,1	3,4	6,7
	1160	5,94	500,7	10,2	3,5	
	1180	4,76	548,8	11,47	4,0	

Анализ приведенных результатов показал, что образцы состава № 5.1 имеют водопоглощение 5,5 – 3,2 % и механическую прочность на сжатие 390 – 680 кг/см² и относятся к клинкерному кирпичу [1].

При этом необходимый результат достигается в достаточно широком интервале температур (1130 – 1180 °С).

Выводы.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность производства керамического клинкерного кирпича на предприятии «Чапаевский кирпичный завод» с максимальным введением в составы масс местных глинистых сырьевых материалов – суглинка бурого (до 60 масс. %) и каолина запесоченного (до 30 масс. %). Как модифицирующую добавку рекомендуется вводить в массу до 10 масс. % гранитной пыли, которая, являясь отходом разработки Янцевского гранитного карьера, значительного повышения себестоимости массы не вызовет, однако позволит значительно улучшить качество производимой Чапаевским кирпичным заводом продукции.

Список литературы: 1. Сучасні Українські будівельні матеріали, вироби та конструкції: науково-практичний довідник / [За ред. *К.К. Пушкарьова*]. – К: Асоціація «ВСВБМВ», 2012 – 664 с. 2. *Августиник А.И.* Керамика / *А.И. Августиник*. – Л.: Стройиздат, – 1975. – 592с. 3. *Иванова В.П.* Термический анализ минералов и горных пород / [*В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина*]. – Л.: Недра, 1974. – 399с. 4. Исследование и использование глин / [Под ред. *Д.П. Бобровник*]. – Л.: Изд-во Львовского ун-та, 1958. – 673с. 5. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин / [Под ред. *П.М. Татарина*]. – М.: Гос. науч.-тех. изд-во лит-ры по геологии и строит-ву, 1957. – 450с. 6. *Ковба Л.М.* Рентгенофазовый анализ / *Л.М. Ковба, В.К. Трунов*. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 18 с. 7. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. – Philadelphia, 1977. – 880 p. 8. *Иванова А.В.* Технологические испытания глин: Методические указания к лабораторным работам / *А.В. Иванова, Н.А. Михайлова*. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005. – 41с. 9. Будівельні матеріали. Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація: ДСТУ Б В. 2.7-60-97. – [Чинний від 1997-01-01]. – К.: Держстандарт України. – 15 с.

Поступила в редколлегию 21.08.13

У ДК 666.72

Клинкерные керамические изделия для облицовки зданий и дорожных покрытий на основе глинистого сырья Пологовского региона / *О.А. МИРШАВКА, Е.С. ХОМЕНКО, В.В. КОЛЕДА, В.Ю. СКАКУН* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013.– № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 75 – 85. – Бібліогр.: 9 назв.

У статті показана можливість розширення асортименту керамічних виробів, що випускаються на підприємстві «Чапаєвський цегельний завод» (Запорізька обл.). При використанні модифікуючих та структуруючих добавок на основі місцевих сировинних матеріалів, можливо отримати керамічні вироби з властивостями, що наближаються до клинкерних матеріалів: міцністю

на стиск 50 – 70 МПа, водопоглинанням 3 – 5 %. Крім того, вироби вирізняються насиченим однорідним темним червоно-коричневим забарвленням та високими естетичними показниками.

Ключові слова: клінкерна цегла, глиниста сировина, силікатний модуль, гранитна пил, водопоглинання.

The article shows the possibility of expanding the assortment of ceramic products in the enterprise "Chapraevsky brickyard" (Zaporozhye.). When using the structuring and modifying additives based on local raw materials is possible to obtain ceramics with properties approaching those of clinker materials: compressive strength of 50 – 70 МПа, water absorption of 5 – 3 %. In addition, the products are of a uniform dark rich red-brown color and high aesthetic values.

Keywords: clinker bricks, clay raw materials, silicate unit, granite dust, water absorption.

УДК 621.926

Ю.С. МОСТЫКА, д-р техн. наук, проф., НГУ, Днепропетровск,
К.Л. ШПИЛЕВОЙ, инж., ПАО «ММК им. Ильича», Мариуполь,
Л.В. ШПИЛЕВОЙ, канд. техн. наук, ООО ИИ «НПФ Минералтехника»,
Днепропетровск

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РУДОПОДГОТОВКИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПИРОХЛОРА

Выполнено исследование относительно усовершенствования технологии обогащения нефелиновых сиенитов Мазуровского месторождения на базе селективного измельчения минералов перед гравитационным разделением в центробежном поле.

Ключевые слова: Рудоподготовка, обогащение, нефелиновые сиениты, пироксид, измельчение, концентрация, центробежное поле

Актуальность проблемы. Обогащение бедных тонковкрапленных руд редких металлов, в частности ниобиевых, сопряжено с преодолением ряда технологических трудностей и характеризуется низким извлечением основного ценного компонента в кондиционный концентрат.

Для обеспечения приемлемого извлечения редких металлов и снижения их потерь на стадии механического обогащения иногда ограничиваются получением черновых концентратов или промпродуктов, содержащих 2 – 3 % оксида ниобия. Далее такие продукты перерабатывают известными химическими или пирометаллургическими методами, обеспечивающими более вы-

© Ю.С. Мостыка, К.Л. Шпилевой, Л.В. Шпилевой, 2013

сокое извлечение [1, 2]. Изучение причин низкого извлечения ниобия на стадии механического обогащения и совершенствование рудоподготовки для повышения этого показателя при получении черновых концентратов является актуальной проблемой.

Анализ последних исследований. Многочисленные исследования обогатимости комплексных ниобийсодержащих руд – нефелиновых сиенитов Мазуровского месторождения (Приазовье), выполненные в разные годы институтами Гиредмет (г. Москва), Механобрчермет (г. Кривой Рог), Институтом минеральных ресурсов (г. Симферополь), не привели еще к достижению высоких показателей извлечения пирохлора – основного ниобийсодержащего минерала. Сквозное извлечение пентоксида ниобия даже в некондиционный 8 %-й концентрат не превышало 28 % [3 – 5].

Низкие показатели извлечения пирохлора независимо от принятых методов обогащения обусловлены тонкой вкрапленностью руды и, как следствие, необходимостью её измельчения до крупности – 0,1 мм. В работах [5, 6] показано, что для достижения достаточно полного раскрытия минералов (хотя бы 80 – 85 %) необходимо измельчать руду до содержания класса – 0,071 мм на уровне 90 – 95 %. Вследствие высокой хрупкости пирохлора и меньшей твердости в сравнении с другими минералами комплексной руды происходит его переизмельчение и образование «примазок» на поверхности порообразующих минералов, втирание частичек пирохлора в поверхностный слой зерен альбита, микроклина, нефелина. Свойства поверхности этих минералов изменяются, снижается их контрастность и, как следствие, эффективность обогащения. Отмечая причины низкого извлечения пирохлора, авторы названных работ не дают рекомендаций, позволяющих решить указанную проблему.

Выделение нерешенной части проблемы. Отсутствуют работы, в которых изучались бы способы измельчения нефелиновых сиенитов и их влияние на извлечение пирохлора при дальнейшем обогащении руды,

Постановка задачи. Целью настоящих исследований явилось изучение влияния способа измельчения нефелиновых сиенитов Мазуровского месторождения (Приазовье) на результаты последующего разделения минералов в центробежном классификаторе Nelson.

Изложение основного материала и результатов исследования. Исследовался процесс измельчения нефелиновых сиенитов, являющихся комплексной ниобий-тантал-цирконий-полевошпатовой рудой, в традиционно

используемой шаровой мельнице, и центробежной мельнице метательного типа, как аппарате, обеспечивающем более селективное разрушение минералов. Работа являлась продолжением более ранних наших исследований [7].

Исходная проба руды, химический состав которой приведен в табл. 1, была разделена на две части, одна из которых измельчалась в шаровой мельнице, другая – в центробежной мельнице метательного типа, работающей в замкнутом цикле с центробежным сепаратором.

Исследовался характер раскрытия зерен пироклора при выбранных способах измельчения, характер распределения зерен пироклора по крупности, и содержание пентоксида ниобия в разных классах крупности, а также влияние разупрочняющего действия центробежной мельницы на процесс последующего извлечения пироклора при гравитационном обогащении руды в концентраторе Нельсона. Основным методом определения содержания химических элементов в продуктах измельчения и обогащения был рентгеноспектральный анализ. Минералогический состав проб контролировался оптическим методом при помощи микроскопа. Гранулометрический состав продуктов определялся ситовым и седиментационным анализом.

Результаты исследований приведены в табл.1, табл. 2.

Таблица 1 – Распределение $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$ по классам крупности в отходах обогащения, измельченных до 0,1 мм

Классы крупности, мм	Измельчение в шаровой мельнице			Измельчение в центробежной мельнице		
	Выход, %	Масс. доля $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$, %	Распределение $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$, %	Выход, %	Масс. доля $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$, %	Распределение $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$, %
+0,074	6,4	0,060	3,84	16,3	0,052	8,48
-0,071+0,063	19,3	0,070	13,51	27,2	0,066	17,95
-0,063+0,050	29,5	0,080	23,60	20,1	0,095	19,00
-0,050+0,040	15,0	0,090	13,50	17,7	0,150	26,55
-0,040+0,020	10,5	0,101	11,36	8,9	0,170	15,13
-0,020+0,010	6,2	0,150	9,30	4,1	0,126	5,20
-0,01	13,1	0,190	24,89	5,7	0,135	7,69
Исходный материал	100,0	0,100	100,00	100,0	0,100	100,00

Анализ результатов исследований показывает, что применение селективного измельчения руды Мазуровского месторождения в центробежной мельнице метательного типа позволяет достичь более полного раскрытия пи-

рохлора в более грубых классах крупности. Как следствие, концентратор Нельсона позволяет повысить при таком измельчении массовую долю пентоксида ниобия в черновом концентрате до 2,03 % при извлечении 65,37 %.

Таблица 2 – Показатели обогащения отходов в концентраторе Нельсона

Продукты обогащ.	Измельчение в шаровой мельнице			Измельчение в центробежной мельнице		
	Выход, %	Масс. доля (Nb,Ta) ₂ O ₅ %	Извлечение (Nb,Ta) ₂ O ₅ %	Выход, %	Масс. доля (Nb,Ta) ₂ O ₅ %	Извлечение (Nb,Ta) ₂ O ₅ %
Тяжёлая фракция	4,39	1,110	48,52	3,22	2,030	65,37
Лёгкая фракция	95,61	0,054	51,48	96,78	0,036	34,63
ВСЕГО:	100,0	0,1000	100,00	100,0	0,100	100,0

Выводы.

В результате проведенных исследований установлено, что измельчение нефелиновых сиенитов в центробежной мельнице позволяет уменьшить переизмельчение пироклора, образование «примазок» пироклора на поверхности породообразующих минералов, втирание частичек пироклора в поверхностный слой зерен альбита, микроклина, нефелина.

Подготовленная таким способом руда обогащается в центробежном гравитационном классификаторе Нельсона с высоким извлечением – на 35 % превышающем извлечение пироклора из руды, подготовленной в шаровой мельнице. При этом содержание пентоксида ниобия в черновом концентрате (2,03 %) почти в два раза превышает его значение при измельчении руды в шаровой мельнице (1,11 %).

Список литературы: 1. Черняк А.С. Химическое обогащение руд / А.С. Черняк. – М.: Недра, 1965. – 203 с. 2. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов / А.Н. Зеликман. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с. 3. Кашин С.А. Некоторые вопросы геологического строения Октябрьского массива щелочных пород и особенности его минерализации / С.А. Кашин // Труды ЦНИГРИ. – 1961. – Вып. 44. – 131 с. 4. Разработка технологии обогащения комплексных руд Мазуровского месторождения: Отчет о НИР / Механобрчермет. – № ГР 0193 017475; инв. № 086311/17-93. – Кривой Рог, 1994. – 100 с. 5. Результати мінералогічних та технологічних досліджень руд Мазурівського родовища та рідкісноземельних руд України: Звіт про НДР (заключний) / Кримське відділення УкрДРГІ. – № ДР 0197009822. – Сімферополь, 2002. – 171 с. 6. Технико-экономическое обоснование целесообразности переработки лежалых отходов ХМФ с целью получения редкометальных и нефелин-полевошпатовых концентратов: Отчет о НИР / Институт минеральных ресурсов. – № 827/392. – Симферополь, 2000. – 95 с. 7. Шпилевой К.Л. Разработка технологии извлече-

ния редких металлов из отходов обогащения мариуполитов / К.Л. Шпилевой, В.С. Белецкий, Р.Л. Попов, Л.А. Маклакова // Благородные и редкие металлы. БРМ-2003: IV Междунар. конф., 22-26 сент. 2003 г.: тезисы докл. – Донецк, 2003. – С. 257 – 259.

Поступила в редколлегию 13.06.13.

УДК 621.926

Совершенствование рудоподготовки при обогащении нефелиновых сиенитов для повышения извлечения пирохлора / Ю.С. МОСТЫКА, К.Л. ШПИЛЕВОЙ, Л.В. ШПИЛЕВОЙ // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 85 – 89. – Бібліогр.: 7 назв.

Виконано дослідження щодо удосконалення технології збагачення нефелінових сієнітів Мазуровського родовища на основі селективного подрібнення мінералів перед гравітаційним розділенням у відцентровому полі

Ключові слова: Рудопідготовка, збагачення, нефелінові сієніти, пирохлор, подрібнення, концентрація, відцентрове поле

These researches have been done with the purpose of ore-dressing technology perfection for nefelin-syenit ores of the Mazurovsky deposit on the basis of selective crushing of minerals before their gravitational separation in centrifugal field

Keywords: Ore preparation, perfection, nefelin-syenit, pyrochlore, milling, concentration, centrifugal field

УДК 622.517.519

В.П. НАДУТЫЙ, д-р техн. наук, ИГТМ НАН Украины, Днепропетровск,
А.И. ЕГУРНОВ, канд. техн. наук, КНУ, Кривой Рог,
И.В. ЯГНЮКОВА, асп., ИГТМ НАН Украины, Днепропетровск

МОДЕРНИЗАЦИЯ ВИБРАЦИОННОГО ВАЛКОВОГО КЛАССИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВИБРОУДАРНОГО РЕЖИМА

Предложена модернизированная схема рабочего органа валкового виброклассификатора. Определены условия виброударного режима его работы и представлены основные расчетные зависимости.

Ключевые слова: валковый классификатор, виброударный режим, вибровозбудитель, дебалансная масса, математическая модель.

© В.П. Надутый, А.И. Егурнов, И.В. Ягнюкова, 2013

Принципиальным отличием валкового вибрационного классификатора является отсутствие просеивающей поверхности в виде сетки, что характерно для всех вибрационных грохотов. Подробно конструкция валкового классификатора описана в ряде работ [1, 2]. Разделение сыпучей горной массы осуществляется между вращающимися в одну сторону параллельно установленными валками. Крупность разделения при классификации определяется размером щели между вращающимися валками.

Второй особенностью конструкции является отсутствие жесткой кинематической связи между вибровозбудителем и валками, которые представляют собой дебалансную массу, свободно вращающуюся вокруг оси между бортами классификатора за счет инерционной силы вибровозбудителя, установленного в начале или в конце рамы машины, либо двух вибровозбудителей – с обоих концов рамы.

Общий вид валкового вибрационного классификатора показан на рис. 1, где на жесткой раме в горизонтальной плоскости между бортами параллельно расположены оси круглого поперечного сечения. На эти оси свободно надеты отрезки труб, которые играют роль валков. При этом внутренний диаметр труб превышает диаметр осей валков. При работе вибровозбудителя рама приходит в колебательное движение, а вместе с ней – оси валков и сами валки. Поскольку оси валков жестко связаны с рамой, то они совершают те же движения, что и рама.

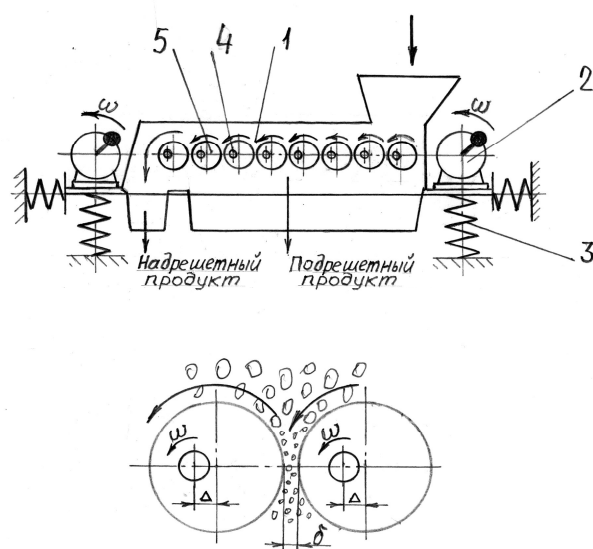


Рис. 1 – Схема валкового вибрационного грохота: 1 – корпус; 2 – инерционный вибровозбудитель; 3 – упругие связи; 4 – эксцентриситет валков; 5 – рабочие валки

Но валки осуществляют более сложное движение по круговой или эл-

липтической траектории относительно индивидуального для каждого валка центра Ω (рис. 2)

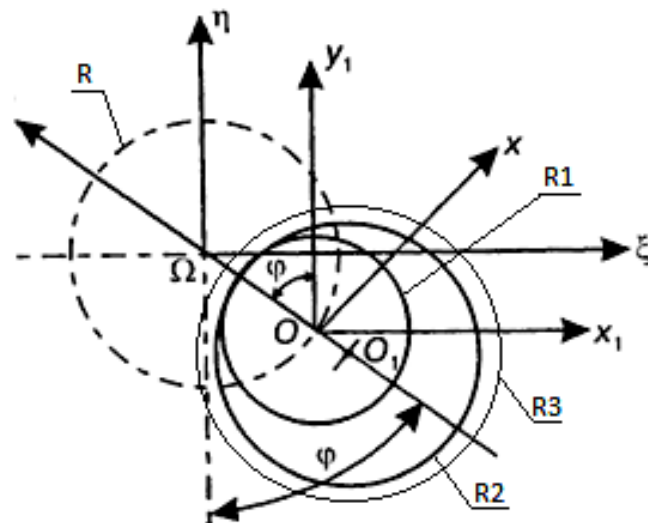


Рис. 2 – Расположение осей координат

В предыдущих работах рассмотрены случаи движения оси и валка, совершающих движение по круговой траектории радиусом R [3] при положении валка на оси с нулевым запаздыванием в процессе вращения оси по кругу радиусом R с центром в точке Ω .

Решалась задача определения устойчивости вращения валков классификатора [3] при движении кольца валка его внутренней поверхностью по внешней поверхности оси, совершающей колебательное движение [4]. Установлено, что устойчивый режим вращательного движения кольца валка можно создать за счет достаточной центробежной силы, возникающей при обкатывании оси валка радиуса R_1 с массой m по внутренней поверхности кольца радиуса R_2 и достаточного коэффициента контактного трения поверхностей оси и кольца валка, обеспечивающего режим обкатывания без проскальзывания. В результате рассмотрения всех действующих сил и моментов сил, приложенных к валку, выяснилось, что вращение валка обязательно должно происходить с некоторым запаздыванием сравнительно с вращением его оси.

Для определения этого угла запаздывания α получено уравнение ротационного движения

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -\frac{2R_2}{(3R_2^2 - R_3^2)} \left[-(R_2 - R_1 + R \cos \alpha) \frac{d\omega}{dt} + R\omega^2 \sin \alpha - g \sin(\varphi - \alpha) \right], \quad (1)$$

где R – радиус круговой траектории движения оси валка; R_1 – радиус оси валка; R_2 – внутренний радиус валка; R_3 – внешний радиус валка; ω – угловая скорость каждой точки валка относительно неподвижной системы отсчета; g – ускорение свободного падения; φ – угол поворота.

В результате выполненных исследований [4] установлено, что математическая модель движения валка состоит из уравнения (1) и двух формул: (2) и (3)

$$\begin{aligned}
 F_{\text{тр}} &= -R_2 \frac{d^2\alpha}{dt^2} + mg \sin(\varphi - \alpha) + m(R_2 - R_1 + R \cos \alpha) \frac{d\omega}{dt} + mR\omega \sin \alpha \frac{d\omega}{dt} = \\
 &= -\frac{2R_2}{(3R_2^2 - R_3^2)} \left[-(R_2 - R_1 + R \cos \alpha) \frac{d\omega}{dt} + R\omega^2 \sin \alpha - g \sin(\varphi - \alpha) \right] + \\
 &\quad + mg \sin(\varphi - \alpha) + m(R_2 - R_1 + R \cos \alpha) \frac{d\omega}{dt} + mR\omega \sin \alpha \frac{d\omega}{dt};
 \end{aligned} \quad (2)$$

$$N = mg \cos(\varphi - \alpha) + mR\omega^2 \sin \alpha + m(R_2 - R_1 + R \cos \alpha) \omega^2 - 2m\omega\omega_1 R_2, \quad (3)$$

где ω_1 – скорость поворота валка относительно мгновенного центра вращения; $F_{\text{тр}}$ – сила трения между поверхностями оси валка и валка; N – сила реакции оси валка на валок.

В дальнейшем при решении уравнения (1) путем интегрирования определяется усилие $F_{\text{тр}}$ и N по формулам (2) и (3). Значение усилий $F_{\text{тр}}$ и N позволяют контролировать возможность в конкретной конструкции валкового классификатора обкатывания валка по оси без проскальзывания. Если выполняется неравенство

$$F_{\text{тр}} < Nf,$$

где, в данном случае, f – коэффициент трения между валком и его осью, то проскальзывания не будет.

Кроме того, условие $N \geq 0$ определяет условие безотрывного контакта. Для практических целей интерес представляют решения уравнения (1) с периодом $\frac{2\pi}{\omega}$ или кратного ему, так как только такие периодические движения

обеспечивают постоянный зазор между валками классификатора, а значит, и высокое качество классификации по крупности сыпучего материала.

В соответствии с приведенными зависимостями были определены параметры валкового классификатора, изготовлены опытные образцы, успешно проведены промышленные испытания и начата их эксплуатация.

Актуальность создания таких машин заключается в решении вопросов снижения энергоемкости процесса классификации сыпучих материалов мелкой и средней крупности, металлоемкости оборудования и повышения эффективности классификации, особенно, горной массы повышенной влажности, склонной к комкованию и залипанию. Испытания созданных конструкций показали возможность решения проблемных вопросов [5]. Однако существуют технологии переработки горной массы, содержащей большое количество связующего в виде глинистых или известковых включений, масел, отходов продуктов нефтепереработки. В этом случае необходимы значительные центробежные ускорения и ударное воздействие на перерабатываемый материал для разрушения агломераций, предотвращения комкования. Поэтому для реализации виброударного режима в механической системе "валок – ось валка" классификатора была рассмотрена другая механическая модель.

Целью модернизации является создание виброударного режима работы валков на основании кинематического взаимодействия гладкого валка со специальной конструкцией его оси.

Предлагается модернизируемая конструкция отличается тем, что поперечное сечение оси валка представлено в виде круга радиусом R_1 , который имеет определенное количество выступов (n), называемых ударными элементами (рис. 3). Геометрический центр оси валка такого вида так же, как и в предыдущем случае, двигается по окружности под действием внешней силы вибровозбудителя $F = A \cdot \sin \omega t$.

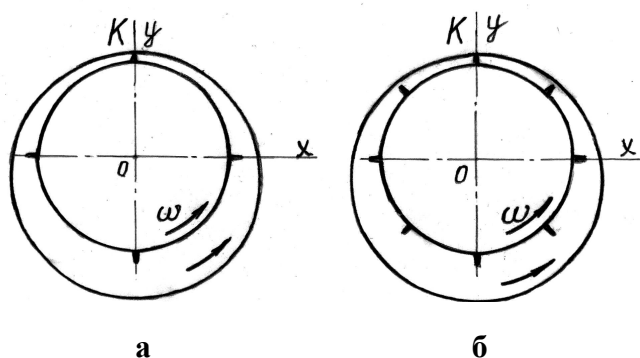


Рис. 3 – Конструкция валков с ударными выступами: а – 4 ударных выступа; б – 8 ударных выступов

На поверхности оси валка находится кольцо определенного радиуса R_2 , которое обкатывается вокруг оси валка. В данном случае рассматривается вращательный режим кольца с параметрическим импульсным возбуждением, обусловленным введением в систему ударных элементов в виде выступов. При движении кольца, когда точка контакта набегаёт на выступы, возникает виброударный импульс, который периодически повторяется в зависимости от периодичности расположения выступов. Все точки оси валка двигаются синхронно и одновременно синфазно. При этом, если раньше при обкатывании геометрический центр валка двигался по гладкой окружности или эллипсу, то в данном случае центр кольца будет двигаться по некоторой ломаной замкнутой кривой, которая будет иметь резкие локальные всплески в местах выступов. Поэтому в данной модернизированной системе смоделирован виброударный процесс, характеризующийся последовательностью коротких, повторяющихся во времени импульсов.

Распределение действующих сил входного воздействия аналогично результату предшествующих исследований за исключением появления новых возбуждающих сил в момент удара валка о выступ. Поэтому итоговое уравнение движения состоит из прежних действующих сил.

Однако в рассматриваемом случае различны выходное воздействие и переменный радиус оси валка, который ранее был константой R_1 , а во втором случае он является переменной величиной.

Вследствие этого для перехода от готовой зависимости (1) к новой учтем, что R_1 изменяется по следующему закону

$$R_1 \approx R_1 \cdot \left[1 + 0,08 \cdot \sin^{1000} 2(\omega t) \right]. \quad (4)$$

Формула переменного радиуса оси валка (4) описывает круг с четырьмя закругленными выступами.

Таким образом, движение геометрического центра кольца будет не в виде окружности, а в виде округлого четырехугольника определенного радиуса, в котором точки перегиба подтверждают наличие виброударного режима в нашей динамической схеме. При этом импульсное действие выступов на валок дополнительным радиальным ускорением точки контакта K , которое вызвано смещением (4) порождает дополнительную инерционную силу

$$F_{\ddot{a}in} = -m \cdot \ddot{R}_1, \quad (5)$$

создающую дополнительный импульсный момент с амплитудой G и частотой $\omega_1 = \frac{8\pi}{\omega n_*}$. Для количества выступов $n_1 = 4$ $\omega_1 = \frac{2\pi}{\omega}$, а для $n_1 = 8$ $\omega_1 = \frac{\pi}{\omega}$, что является основным расчетным вариантом.

Введение ударных элементов привело к появлению высокочастотных ударных импульсов, что и являлось целью модернизации конструкции.

Для определения амплитуд импульсных моментов в математическую модель задачи прибавим в моменты внешних сил импульсные моменты

$$G_0 = G \cdot \sum_{s=1}^{n_1} \delta(t - t_s).$$

При этом, если невозмущенное движение является равномерным вращением вала с периодом $T = \frac{8\pi}{\omega}$, то при мгновенном приложении импульсных моментов $t_s = \frac{8\pi}{\omega n_*}$. Поэтому, подставив в формулу (1) вместо константы R_1 ее переменное значение (4) и введя импульсные действия в моменты удара $t = t_s$, получим

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -\frac{2R_2}{(3R_2^2 - R_3^2)} \left[-\left(R_2 - R_1 \cdot \left(1 + 0,08 \cdot \sin^{1000} 2(\omega t) \right) + R \cos \alpha \right) \frac{d\omega}{dt} + R\omega^2 \sin \alpha - g \sin(\varphi - \alpha) \right] + \sum_{s=1}^{n_1} G\delta(t - t_s), \quad (6)$$

где G – амплитуда импульсных моментов, $\delta(t - t_*)$ – единичная импульсная функция (дельта-функция Дирака),

$$t_s = \frac{T}{n_1}, \quad T = \frac{8\pi}{\omega}.$$

Таким образом, в колебательную систему, которая была введена в периодический режим колебаний с периодом T , вводятся импульсные возмущения с более высокими частотами при кратном соотношении n_* между ними, что вызывает виброударный процесс, который расширяет частотный спектр входного воздействия и содействует разрушению слипшихся образо-

ваний в класифіцируемой горной массе.

Выводы. Наличие выступов на оси валка качественно влияет не только на поведение колебательной механической системы, но и на характер протекания рабочего процесса, при котором увеличивается его эффективность и производительность, на основе генерирования дополнительных механических высокочастотных импульсов, необходимых для разрушения слипшихся образований в класифіцируемом сыпучем материале. На основе введенных и проанализированных изменений в системе составлено дифференциальное уравнение движения для угла запаздывания угловой частоты вращения валка, которое совместимо с разработанной ранее механической моделью валкового виброкласификатора.

Список литературы: 1. *Надутый В.П.* Синтез параметров валковых вибрационных класификаторов: монография / *В.П. Надутый, В.А. Остапенко, В.Ф. Ягнюков.* – К.: Наук. думка, 2006. – 198 с. 2. Пат. № 71721А UA, МКИ 7В 07В 1/14 (2004.12). Валковый класифікатор / *В.П. Надутый, В.Ф. Ягнюков;* заявник і патентовласник ІГТМ НАН України; заявл. 29.09.03; опубл. 15.12.04, Бюл. № 12. 3. *Надутый В.П.* Определение ускорений и сил инерции при вращении валков вибрационного класификатора / *В.П. Надутый, В.Ф. Ягнюков* // Геотехническая механика. – 2012. – Вып. 107. – С. 99 – 104. 4. *Надутый В.П.* Определение условий устойчивости вращательного движения рабочих органов валкового класификатора / *В.П. Надутый, В.Ф. Ягнюков, И.В. Ягнюкова* // Геотехническая механика. – 2012. – Вып. 105. – С. 267 – 276. 5. *Надутый В.П.* Результаты промышленной апробации валкового вибрационного класификатора / *В.П. Надутый, В.Ф. Ягнюков* // Вібрації в техніці та технологіях. – 2012. – Вип. 1 (65). – С. 73 – 76.

Поступила в редколлегию 23.08.13

УДК 622.517.519

Модернизация вибрационного валкового класификатора на основе использования виброударного режима / *В.П. НАДУТЫЙ, А.И. ЕГУРНОВ, И.В. ЯГНЮКОВА* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 89 – 96. – Бібліогр.: 5 назв.

Запропоновано модернізовану схему робочого органа валкового віброкласифікатора. Визначено умови віброударного режиму його роботи і представлено основні розрахункові залежності.

Ключові слова: валковий класифікатор, віброударний режим, вібробуджувач, дебалансна маса, математична модель.

The modernized chart of executive device of roller vibroclassifier is offered. The conditions of its vibroimpact mode are determined and basic calculation dependencies are represented.

Keyword: roller classifier, vibro-impact mode, vibration exciter, unbalanced weight, the mathematical model.

Н.Д. ОРЛОВА, канд. техн. наук, доц., Одесская национальная морская академия

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ФРАКТАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ ДЛЯ РАСЧЕТА ДИСПЕРСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗМЕЛЬЧЕННОГО МАТЕРИАЛА

В статье предложены формулы для расчета удельной поверхности измельченного материала с использованием понятий фрактальной геометрии. Процесс разрушения рассмотрен с позиции эволюции поверхностей раздела отдельных структурных элементов с последующим развитием на этих поверхностях трещин. Зарождение и развитие трещин описывается с позиции фрактальной геометрии как формирование дробно-размерного слоя.

Ключевые слова: измельчаемый материал, удельная поверхность, фрактальная размерность.

Широкое применение порошкообразных материалов в производстве композиционных, керамических и строительных материалов требует более полного и точного учета физико-механических свойств порошков, в том числе их дисперсных характеристик. Используемый в дальнейшем измельченный материал должен удовлетворять определенным требованиям (иметь определенный гранулометрический состав, насыпной вес, обладать заданной текучестью и определенной формой частиц и т.п.). Как правило, заданные параметры достигаются в измельчительном оборудовании опытным путём [1, 2, 4], и количество опытов заранее не известно. Для быстреего достижения желаемого результата следует уметь прогнозировать результат опытов, а само прогнозирование не возможно без создания математической модели процесса.

Математические модели.

Существует несколько подходов, развиваемых достаточно давно, к математическому описанию процесса измельчения.

Первый подход, связан с математическим описанием кинетических кривых в функции среднего размера измельчаемых частиц и времени измельчения. В этом методе не представлен с нашей точки зрения [4, 7] процесс разрушения одной частицы, но такое описание, при имеющихся недостатках, дает возможность достаточно точно установить эффективность агрегатов для измельчения конкретных материалов.

© Н.Д. Орлова, 2013

Предлагаемая модель содержит два этапа разрушения - отдельной усредненной бездефектной (в смысле размера) частицы, а затем описание кинетических кривых измельчения. В модели выбирается бездефектная частица, поскольку её разрушение всегда более сложное, нежели частицы с дефектами.

Второй это, энергетический подход. При таком описании, рассчитанную энергию, идущую на изменение среднего размера измельчаемой частицы, связывают с подводимой к измельчительному агрегату энергией. Поскольку в разных аппаратах длина цепочки подводки энергии различна, а сама связь между расчетной энергией и средним размером частиц до сих пор является вообще говоря не установившейся, и практический эффект от такой модели невелик.

Третий подход связан с вероятностными оценками возможности попадания частиц в «рабочую зону» измельчительных агрегатов и с функцией плотности вероятности разрушения частиц, без учета физико-механических свойств измельчаемого материала. Этот метод в большинстве своём связан с оценкой экспериментальных данных.

Четвертый подход к изучению процесса измельчения связан с использованием понятий фрактальной геометрии. Следует отметить, что в этом случае идет речь об изменении некоторых общепринятых физических понятий, характеризующих процесс измельчения.

Согласно [1, 3, 7] процесс разрушения состоит в эволюции поверхностей раздела отдельных структурных элементов с последующим развитием из этих поверхностей трещин. Зарождение и развитие трещин можно описать с позиции фрактальной геометрии [3] как формирование дробно-размерного слоя.

Рассмотрим геометрическое построение «снежинки» Коха (рис. 1).

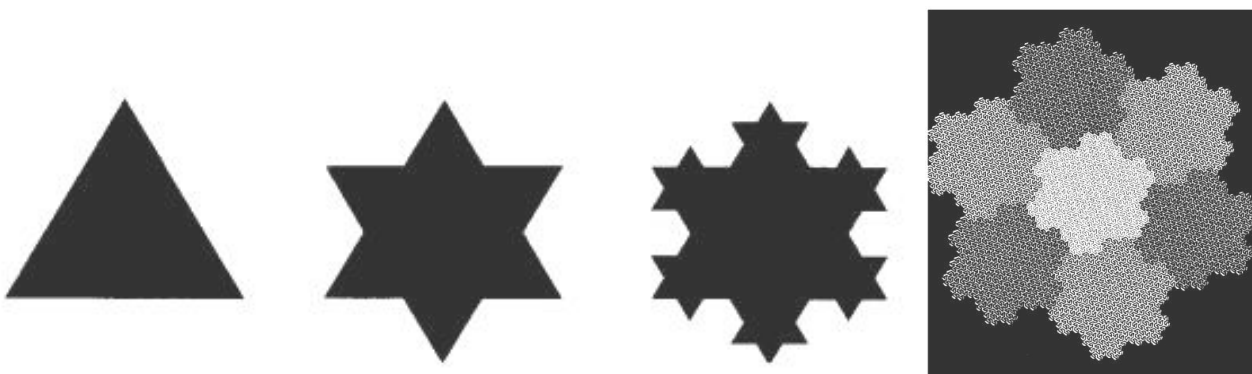


Рис. 1 – Геометрическое построение «снежинки» Коха

Начинается построение с «инициатора» (с черного равностороннего треугольника, длина стороны которого равна единице). Затем в средней трети каждой из сторон строим по равностороннему треугольнику с длиной сторон, равной $1/3$. На среднем отрезке снова строим равносторонний треугольник, мы как бы вытягиваем начальное ребро наружу. То же проделываем и с образовавшимися малыми ребрами. Процесс бесконечен и в пределе дает кривую Коха. На каждой стадии периметр фигуры увеличивается на $4/3$, а площадь ее только на $1/3$. Кривая бесконечна, но ограничивает конечную площадь. Она непрерывна, но вся состоит из четких углов.

Еще более реалистичные модели пористых систем можно образовать из модели фрактала под названием обобщенной губки Менгера (рис. 2). Этот фрактал получается следующим образом. Сторона ребра исходного куба размера A делится на k частей. Затем из центра куба изымается m кубиков со стороной ребра $\frac{A}{k}$. Подсчитывается доля оставшихся. Затем процедура изъятия m кубиков осуществляется уже для каждого оставшегося кубика размером $\frac{A}{k}$. Процедуру продолжаем n раз.

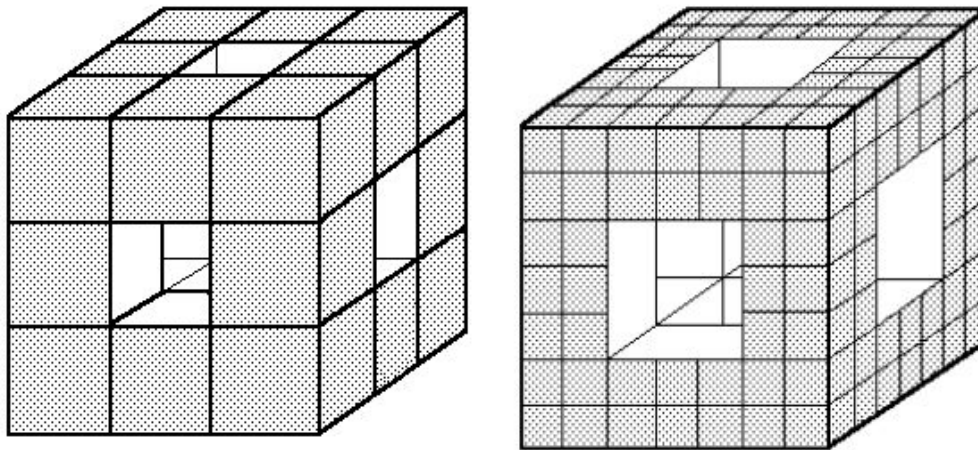


Рис. 2 – Модели фрактала (обобщенная губка Менгера).

Объем оставшейся части куба на каждом этапе построения можно определить по формулам:

$$V_1 = 20 \left(\frac{A}{3} \right)^3, \eta_1 = \frac{A}{3}; \quad \dots \quad V_n = 20 \left(\frac{A}{3^n} \right)^3, \eta_n = \frac{A}{3^n}$$

Исключая n , получим $V_{\mu} = \eta^3 \left(\frac{A}{\eta} \right)^{D_1}$, $D_1 = \frac{\ln 20}{\ln 3} \approx 2,726833$ – фрактальная

размерность.

Для характеристики дисперсности порошкообразных материалов используются понятие удельной поверхности материала, характеризующие весь ансамбль частиц, составляющих данный порошок. Составные элементы агрегата также называются частицами.

Наиболее распространенная формула для определения удельной поверхности имеет вид

$$S(t) = \frac{k(t)}{\gamma(t) \cdot \bar{x}(t)} \quad (1)$$

где k – коэффициент равный отношению площади поверхности к объёму частицы; $\gamma(t)$ – насыпной вес; $\bar{x}(t)$ – средний размер частиц в единице веса.

Для идеальных частиц порошка имеющих форму куба (шара) согласно [1] $k = \frac{6}{a}$, где a – длина ребра кубической частицы. Однако частицы порошка редко приближаются к форме куба (шара), поэтому значение коэффициента определяется экспериментально и зависит от размера частиц и измельчаемого материала.

Так согласно [1] для частиц размером $\bar{x}(t) > 1000$ мкм – $k = 4 \div 8$, для $\bar{x}(t) \leq 100$ мкм – $k = 1,5 \div 2$. При таком вычислении коэффициента [2, 3, 4] не учитывается наличие внутренних поверхностей в трещинах и изломах частиц, заметно влияющих на значение удельной поверхности.

Рассмотрим возможные случаи более точного подсчета коэффициента k .

Для пористых частиц линейный размер (a) может быть введен с помощью фрактальной геометрии (аналог кривой Коха) [6, 7]

$$a_{\eta} = a \cdot 3^{n(D-1)}, \quad D = \frac{\ln 4}{\ln 3} \approx 1,26$$

где n – количество пор, фрактальная размерность $D \approx 1,26$.

Тогда для расчета коэффициента k можно предложить формулу

$$k = \frac{6}{a \cdot 3^{n(D-1)}} \quad (2)$$

где n – количество пор, $D \approx 1,26$ – фрактальная размерность.

Значение коэффициента k можно ещё уточнить, используя понятие губки Менгера [6]. Для непористой частицы любой формы определение объёма вполне однозначно определяется $V = \frac{P}{\rho}$ (отношение веса к плотности материала). В качестве объёма агрегата принимают объём пространства, ограниченного внешней поверхностью. Для пористой частицы понятие объёма несколько видоизменяется. Пористая частица как агрегат непористых частиц моделируется губкой Менгера

Губка Менгера образуется следующим образом.

Предположим, что агрегированная пористая частица представляет собой куб с длиной стороны равной a . Сторону куба делим на три части и получаем, что в объёме куб состоит из $3 \cdot 3 \cdot 3 = 27$ меньших кубиков со стороной $a_1 = \frac{a}{3}$.

Из центральной части объёма исходного куба удаляются 7 меньших кубиков, а в каждом из оставшихся 20 повторяется процесс описанный выше.

Объём оставшейся части куба на каждом этапе построения можно определить по рекуррентным формулам:

$$V_1 = 20 \cdot (a_1)^3; \quad a_1 = \frac{a}{3}, \quad a_n = \frac{a}{3^n}$$

$$V_n = 20^n \cdot \left(\frac{a}{3^n}\right)^3; \quad n \in \mathbb{N}$$

где \mathbb{N} – множество натуральных чисел.

При $n \rightarrow \infty$ объём оставшейся части куба согласно фрактальной теории [3, 6].

$$V_{\eta} = a_{\eta}^3 \left(\frac{a}{n} \right)^{D_1}$$

где $D_1 = \frac{\ln 20}{\ln 3} = 2,7268$ – фрактальная размерность пространства, занимаемого пористой частицей (губка Менгера).

Если частица пористая, то понятие площади поверхности для неё также можно ввести с помощью фракталов

$$S_{\eta} = 6 \cdot a^2 \cdot 3^{2n(D-1)}$$

$D \approx 1,26$ – фрактальная размерность.

В этом случае величину коэффициента $k = \frac{S_{\eta}}{V_{\eta}}$ равного отношению площади поверхности к объёму частицы предлагается рассчитывать по формуле

$$k = \frac{2 \cdot 3^{2n(D-1)+1} \cdot n^{D_1}}{a^{D_1+1}}$$

где n – количество пор.

Если использовать фрактал под названием обобщенная губка Менгера, то можно построить ещё более реалистичные модели пористых систем. Обобщенная губка Менгера строится следующим образом.

Сторона исходного куба размером X делится на m частей, после этого из центра куба изымается p кубиков со стороной ребра $\frac{X}{m}$. Подсчитывается доля оставшихся и процедура изъятия продолжается n ($n \rightarrow \infty$) раз, число кубиков масштаба $\frac{X}{m^n}$ равно $N = (m^3 - 3mp^2 + 2p^3)^n$.

Объём обобщенной губки Менгера исключая n получим $V_n = n^3 \left(\frac{X}{n} \right)^{D_s}$,

где $D_s = \frac{\ln(m^3 - 3mp^2 + 2p^3)}{\ln m}$ – фрактальная размерность обобщенной губки

Менгера. Классической губке Менгера соответствует, $m = 3$, $p = 1$ т.е. случай малой доли пор с $2 < D < 3$. Отметим, что под пористостью в этом случае понимается суммарная доля изъятых кубов из исходного куба объёма X^3 .

Выводы.

Сейчас существует целый ряд экспериментальных методов измерения и наблюдения фрактальных структур.

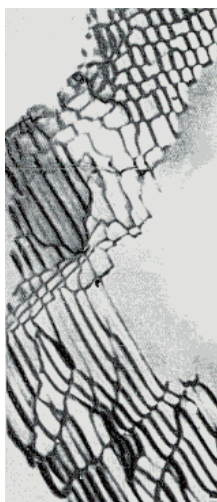


Рис. 3 – Граница блоков в германии, включая сидячие дислокации [6].

Одна из таких структур приведена на рис. 3

Границы блоков в германии, вследствие своей большой изрезанности обладают дробной фрактальной размерностью $D_1 \in [2, 3]$ ($D_1 \approx 2,7268$). Такая структура характерна для высокодеформированных границ.

Результаты наблюдений в каждом случае сопоставляются с различными математическими и компьютерными моделями. Аппарат фрактальной геометрии приведёт к уточнению и новому описанию явлений и расчету дисперсных характеристик измельчаемых материалов.

Список литературы: 1. *Ромадин В.П.* Пылеприготовление / *В.П.Ромадин.* – М.: ГЭИ, 1953. – 519 с. 2. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения / *Г.С.Ходаков.* – М.: Наука, 1972. – 307 с. 3. *Чмель А.Е.* Проявление в рамановском спектре фрактальной геометрии трещины в стекле / *А.Е. Чмель, А.Д. Семенов, А.Н. Смирнов* // ФТТ. – 1999. – Т. 41, Вып. 6. – С. 1030 – 1034. 4. *Овчинников П.Ф.* Общий подход к способам измельчения материалов / *П.Ф. Овчинников* // Технологическое проблемы измельчения и механоактивации: науч.-техн. семинар стран содружества, 21-23 окт. 1992 г.: сборник статей. – Могилев, 1992. – С. 135 – 146. 5. *Кафаров В.В.* Системный анализ процессов химической технологии / *В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов, С.Ю. Арютунов.* – М.: Наука, 1985. – 440 с. 6. *Куликов В.Д.* Физическая природа разрушения / *В.Д. Куликов, Н.В. Меркалова, М.М. Закриничная;* под общ. ред. *И.Р. Кузеева.* – Уфа: УГНТУ, 1999. – 207 с. 7. *Орлова Н.Д.* Геометрическое и физическое толкование некоторых математических понятий / *Н.Д.Орлова* // Теория и практика процессов измельчения и разделения: Междунар. науч.-техн. конф., 21-25 авг. 2001 г.: сборник статей. – Одесса, 2001. – С. 159 – 166.

Поступила в редколлегию 21.09.13

Использование элементов фрактальной геометрии для расчета дисперсных характеристик измельченного материала / Н.Д. ОРЛОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 97 – 104. – Бібліогр.: 7 назв.

У статті запропоновані формули для розрахунку питомої поверхні подрібненого матеріалу з використанням понять фрактальної геометрії. Процес руйнування розглянуто з позиції еволюції поверхонь розділу окремих структурних елементів з наступним розвитком на цих поверхнях тріщин. Зародження і розвиток тріщин описується з позиції фрактальної геометрії як формування дрібно-розмірного шару.

Ключові слова: подрібнюється матеріал, питома поверхня, фрактальна розмірність.

This article contains the formula for calculating the surface area of crushed material using the concepts of fractal geometry. The process of destruction examined from the perspective of the evolution of the interfaces of the individual structural elements and the subsequent development of cracks on these surfaces. Nucleation and propagation of cracks is described from the perspective of fractal geometry as the formation of a fractional-dimensional layer.

Keywords: ground material, the surface area, the fractal dimension.

В.В. ПЕСЧАНСКАЯ, канд. техн. наук., доц., НМетАУ, Днепропетровск,
А.С. МАКАРОВА, асп., НМетАУ, Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПОМОЛА ЭЛЕКТРОКОРУНДА НА СВОЙСТВА НИЗКОЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА

Проведены экспериментальные исследования по изучению влияния длительности помола электрокорунда на изменение его реакционной способности, процессы твердения матричного компонента, реологические характеристики бетонных масс и свойства низкоцементных огнеупорных корундовых бетонов.

Ключевые слова: электрокорунд, высокоглиноземистый цемент, матричный компонент, низкоцементный корундовый бетон, показатели свойств.

Постановка проблемы. Технология изготовления низкоцементных огнеупорных бетонов предусматривает использование в составе матричного компонента реакционно-активных ультрадисперсных порошков, оказывающих определяющее влияние на водопотребность и реологические свойства бетонных масс, процессы твердения, спекания, фазо- и структурообразования композита, физико-химические и эксплуатационные свойства бетона [1].

© В.В. Песчанская, А.С. Макарова, 2013

Исследования возможности управления процессами структурообразования и свойствами гетерогенных систем путем изменения параметров измельчения электрокорунда является актуальным для развития технологии бетонов.

Анализ литературы. К эффективным способам получения ультрадисперсных порошков при помоле относится механохимическая активация, инициирующая процессы прохождения твердофазных реакций и изменения реакционной способности материалов [2 – 4]. К активным компонентам матрицы низкоцементных корундовых бетонов относится тонкодисперсный электрокорунд, механическая активация которого интенсифицирует процессы спекания [5 – 7].

Недостаточная изученность проявления химических эффектов механоактивированного электрокорунда, определяет необходимость изучения и управления реакционной активностью материала, как фактора регулирования реотехнологических свойств бетонных масс, процессов структуро- и фазообразования при твердении бетонов и в условиях их термического нагрева.

Цель работы. Целью данной работы явилось исследование влияния длительности помола электрокорунда на изменение его физико-химических характеристик, реологические свойства бетонных масс и физико-механические свойства низкоцементного корундового бетона.

Материалы и методы исследования. Для проведения исследований использовали высокоглиноземистый цемент «Gorkal-70», электрокорунд химического состава, %: Al_2O_3 – 94,28, SiO_2 – 0,52, Fe_2O_3 – 0,7, TiO_2 – 3,0, Na_2O – 0,7, $CaO + MgO$ – 0,8. Помол электрокорунда (фр. < 0,5 мм) осуществляли в вибрационной мельнице в течение 45, 70, 90, 110 мин. при соотношении массы материала и мелющих тел 1 : 20. Плотность и площадь удельной поверхности материала определяли на приборе Ле-Шателье и Товарова Т-3, рН водных суспензий электрокорунда над осадком твердой части (водотвердое отношение В/Т = 2) измеряли на ионометре «И-130». Рентгенофазовый анализ порошков проводился на дифрактометре ДРОН-3. Сроки схватывания матриц, содержащих 71 % электрокорунда и 29 % цемента (В/Т = 0,2), определяли на приборе Вика. Бетонные массы с влажностью 5 – 5,5 % готовили из смесей, содержащих 75 % электрокорунда с максимальным размером зерна 6 мм и 25 % матричного компонента (электрокорунд фр. < 0,063 мм – 17,75 %, цемент – 7,25 %), увлажненных водным раствором триполифосфата натрия, вводимого в количестве 0,1 % от массы смеси. Индекс растекания

(ИР) бетонных масс определяли по ГОСТ Р 52541-2006. Образцы-кубы с размером ребра 50 мм изготавливали виброформованием (частота 50 Гц, амплитуда 0,5 мм), термообработывали при 110 °С (24 час.) и 1550 °С (5 час.), и определяли показатели свойств (кажущаяся плотность, открытая пористость и предел прочности при сжатии) согласно ГОСТ 2409-95 и ГОСТ 4071.1-94.

Экспериментальная часть. Результаты определения свойств электрокорунда показали, что с увеличением длительности помола с 45 до 90 мин. плотность материала возрастает с 4,49 г/см³ до 4,51 г/см³, прирост площади удельной поверхности составляет 38,8 % (табл. 1).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики электрокорунда

Материал	Длительность помола, мин	Плотность, г/см ³	Площадь удельной поверхности, см ² /г	pH
Электрокорунд (Э ₄₅)	45	4,49	1662	8,68
Электрокорунд (Э ₇₀)	70	4,50	2286	9,36
Электрокорунд (Э ₉₀)	90	4,51	2307	9,60
Электрокорунд (Э ₁₁₀)	110	4,41	3608	10,80

При длительности помола 110 мин. наблюдалось существенное увеличение площади поверхности на 56,4 %, снижение плотности материала с 4,51 г/см³ до 4,41 г/см³, как результат диспергирования и диффузии примесей из объема кристаллов на поверхность частиц, повышающих дефектность кристаллической решетки [4]. Последнее, подтверждается изменением дифракционной картины порошков электрокорунда (рис. 1), иллюстрирующее увеличение интенсивности и уширение дифракционных максимумов характерных рефлексов α -корунда. Повышение длительности помола электрокорунда сопровождается ускорением процессов диффундирования катионов примесей на поверхность частиц, что обуславливает увеличение величины pH суспензий с 8,68 до 10,80 (табл. 1) и изменяет характер процессов твердения матрицы (табл. 2). Увеличение длительности помола электрокорунда с 45 до 90 мин., сопровождается сокращением сроков начала и конца схватывания матрицы на 11 мин. и 2 час. 27 мин. соответственно, а более длительный помол электрокорунда – 110 мин. существенно замедляет процессы твердения. По результатам определения индекса растекания бетонных масс (рис. 2), содержащих матрицы составов № 1 – № 4, выявлено влияние реакционной активности электрокорунда на реотехнологические свойства масс, которые с повышением длительности помола электрокорунда ухудшаются.

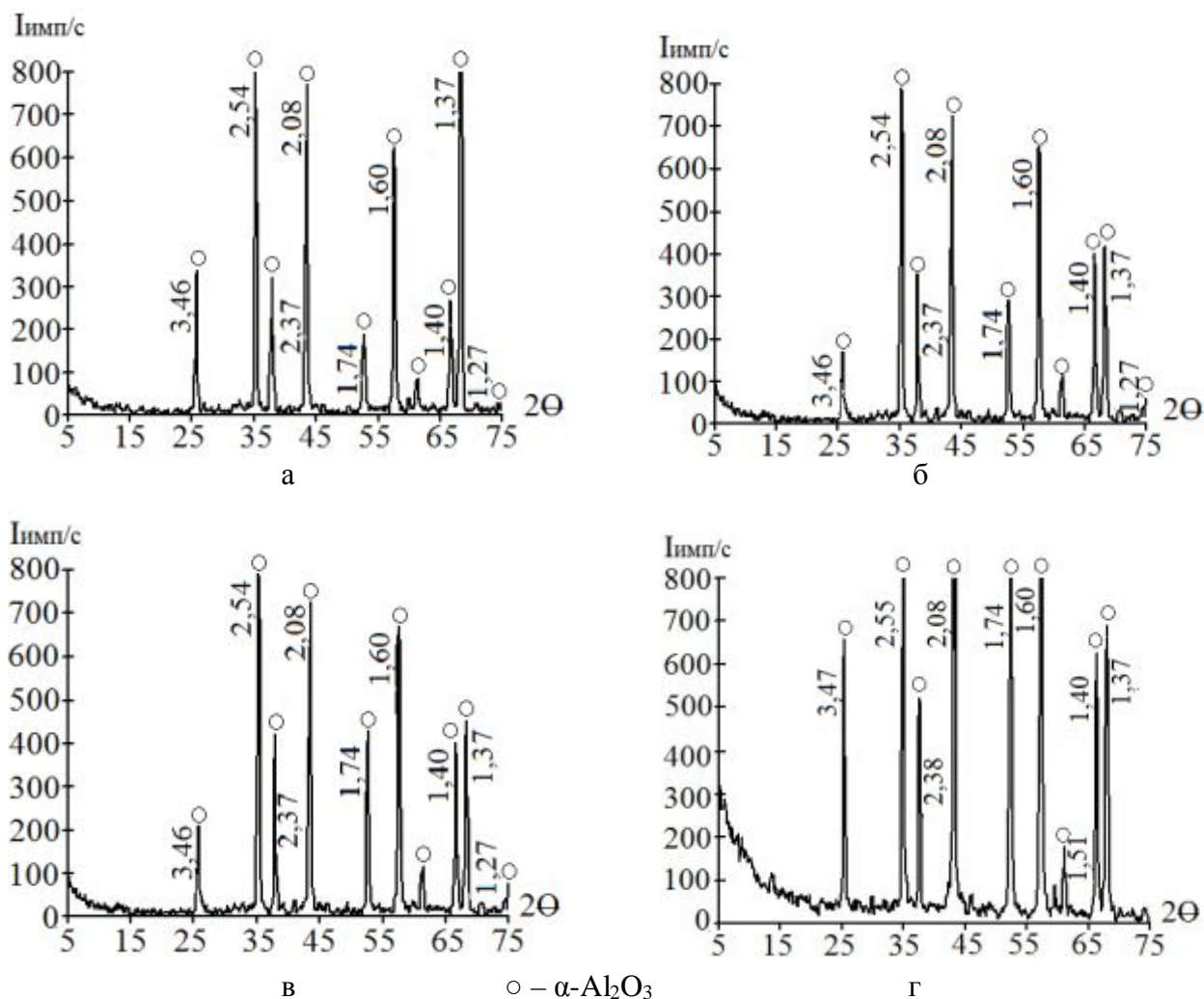


Рис. 1 – Дифрактограммы электрокорунда после помола в течение: а – 45 мин. (Э₄₅); б – 70 мин. (Э₇₀); в – 90 мин. (Э₉₀); г – 110 мин (Э₁₁₀)

Таблица 2 – Сроки схватывания матрицы

Номер состава	Состав матрицы		Сроки схватывания, час. – мин.	
			начало	конец
1	цемент	электрокорунд (Э ₄₅)	0 – 34	5 – 30
2	цемент	электрокорунд (Э ₇₀)	0 – 29	5 – 24
3	цемент	электрокорунд (Э ₉₀)	0 – 23	3 – 03
4	цемент	электрокорунд (Э ₁₁₀)	0 – 55	4 – 45

Данные определений свойств бетона (рис. 3) показали, что с увеличением длительности помола электрокорунда, кажущаяся плотность образцов повышается при закономерном снижении открытой пористости.

Помол электрокорунда в течение 45 – 110 мин. обеспечивает повышение предела прочности при сжатии образцов термообработанных при 110 °С с 13,6 Н/мм² до 56, 4 Н/мм², причем, существенное упрочнение образцов соответствовало времени помола электрокорунда 70 мин. и 90 мин. Однако, по-

сле обжига при 1550 °С максимальной прочностью обладали образцы с электрокорундом активированным в течение 90 мин.

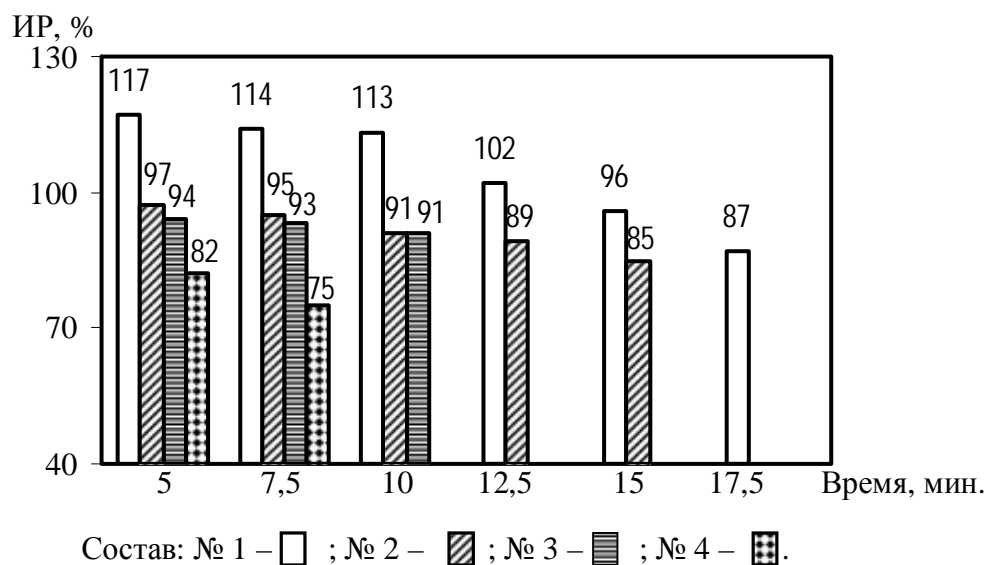


Рис. 2 – Влияние длительности помола электрокорунда на растекание бетонной массы от времени после затворения водой

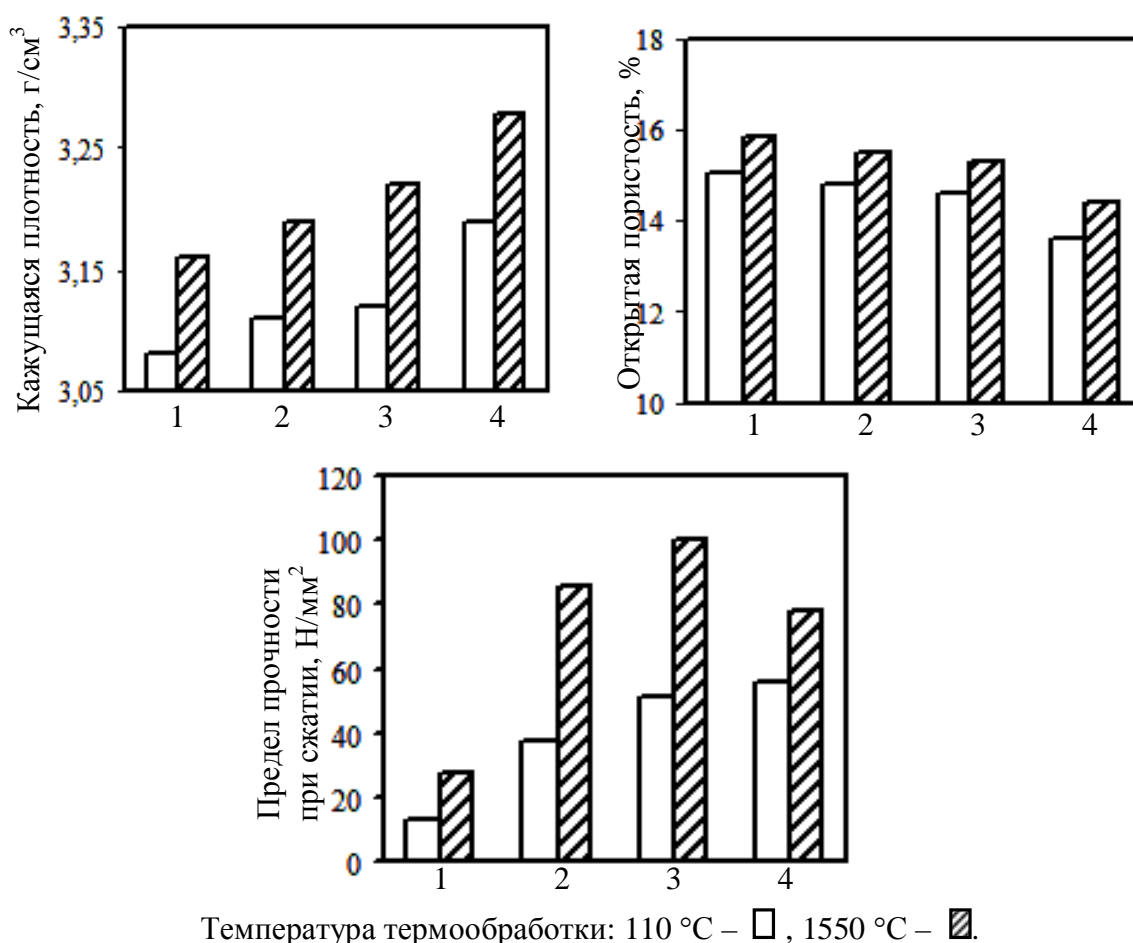


Рис. 3 – Влияние длительности помола электрокорунда на свойства бетона: 1, 2, 3, 4 – номер состава.

Выводы. В результате проведенных исследований установлена возможность направленного регулирования процессов формирования низкопористой и механически прочной структуры низкоцементного бетона путем изменения реакционной активности электрокорунда при помоле.

Список литературы: 1. Пивинский Ю.Е. Неформованные огнеупоры: справоч. изд. в 2 т. / Ю.Е. Пивинский.– М.: Теплоэнергетик, 2004. – Т. 1, Книга 1: Общие вопросы технологии. – 2004. – 448 с. 2. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – № 75. – С. 203 – 216. 3. Болдырев В.В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / [В.В. Болдырев, Е.Г. Авакумов, Е.В. Болдырева и др.]; под ред. Е.Г. Авакумов. – Новосибирск: СО РАН, 2009. – 343 с. 4. Ляхов Н.З. Достижения и перспективы механохимии / Н.З. Ляхов // Вестник РАН. – 1988. – № 8. – С. 65 – 74. 5. Влияние способа измельчения порошков электроплавленного корунда на их свойства [Электронный ресурс] / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Исследовано в России. – 2004. – № 48. – С. 512 – 522. – Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/048.pdf>. 6. Косенко Н.Ф. Кинетика активированного изотермического спекания корунда в присутствии алюминатных добавок / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, А.А. Шиганов // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 2. – С. 193 – 196. 7. Филатова Н. В. Кинетика спекания активированного корунда на алюмоборфосфатном связующем / Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко, А.Ю. Грехнев // Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – С.4 –10.

Поступила в редколлегию 14.07.13

УДК 666.972.112 : 97.056

Влияние длительности помола электрокорунда на свойства низкоцементного бетона / В.В. ПЕСЧАНСКАЯ, А.С. МАКАРОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 104 – 109. – Бібліогр.: 7 назв.

Проведені експериментальні дослідження щодо вивчення впливу тривалості помелу електрокорунду на змінення його реакційної здатності, процеси твердіння матричного компоненту, реологічні характеристики бетонних мас і властивості низькоцементних вогнетривких корундових бетонів.

Ключові слова: електрокорунд, високоглиноземистий цемент, матричний компонент, низькоцементний корундовий бетон, показники властивостей.

Experimental studies have been conducted unveiling influence of time of grinding on change of its reaction of activity, the process of hardening the matrix component, and the flowing properties of the concrete mass and properties low-cement refractory corundum concretes.

Key words: corundum, high-alumina cement, matrix component, low-cement corundum concrete, properties.

И.В. РУССУ, д-р хаб. техн. наук, проф.

Технический Университет Молдовы, Кишинев

КОМПОЗИЦИОННЫЙ КЛАДОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ

Приведены результаты исследований по оптимизации состава и свойств композиционного материала из местного сырья для кладки стен. Экспериментально доказано, что дисперсное армирование композиционного материала биомассой наряду с повышением механической прочности значительно снижает его теплопроводность.

Ключевые слова: кладочный материал, глина, цемент, гипс, пенообразователь, армирующий дисперсный материал.

В последние годы во многих странах наблюдается развитие строительства в большей степени индивидуальных жилых домов. Но в условиях, когда в строительство инвестиции производятся конкретными физическими лицами, существенно возрастают и требования к качеству построенных индивидуальных жилых домов.

Качество построенных жилых домов обеспечивается надежностью и их комфортностью в процессе эксплуатации.

В свою очередь надежность обеспечивается прочностью и долговечностью при эксплуатации в заданных геоклиматических условиях (возможность землетрясений, оползней, повышенная влажность, часто повторяющиеся циклы замораживания и оттаивания и др.).

Под комфортностью подразумевается хорошая тепло-, звуко- и гидроизоляция [1 – 3] строительство из экологически чистых материалов и наличие всех инженерных систем. Не менее важным является и стоимость строительства домов.

Все эти требования могут быть обеспечены использованием современных строительных материалов с улучшенными свойствами, по сравнению с традиционными, а низкая стоимость строительства может быть обеспечена использованием материалов из местного сырья.

Учитывая вышеизложенное, была выдвинута гипотеза о возможности создания комфортности в жилых зданиях, в частности, разработкой и использованием при строительстве недорогих материалов из местного сырья для кладки стен, устройства полов и перекрытий, обладающих нормативной

© И.В. Руссу, 2013

прочностью, низкой тепло- и звукопроводностью, надежностью при эксплуатации и отвечающих требованиям строительства индивидуальных жилых домов в конкретных геоклиматических условиях.

Цель исследований – теоретическое и экспериментальное обоснование возможности повышения прочностных свойств материалов из местного сырья для кладки стен, устройства полов и перекрытий индивидуальных домов армированием их биомассой и снижение их тепло- и звукопроводности созданием пористой структуры.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- выполнение натурных обследований, выявление состояния кладочных материалов стен индивидуальных домов и установление особенностей их разрушения после длительной эксплуатации;
- теоретическое и экспериментальное обоснование выбора исходных сырьевых материалов для разработки состава и оптимизации свойств материала для кладки стен, устройство полов и перекрытий;
- оптимизация структуры и состава композиционного материала, позволяющие значительно повысить его прочностные свойства, снизить его тепло- и звукопроводность;
- выполнение комплексных исследований разработанного композиционного материала для кладки стен, устройство полов и перекрытий и определение его теплопроводности;
- разработка технологии и нормативной документации для производства композиционного материала для кладки стен, устройство полов и перекрытий;
- выполнением производственных испытаний и внедрением разработанного композиционного материала.

Учитывая требования к качеству, комфортности и стоимости индивидуальных жилых домов исходные материалы должны быть экологически чистыми, широко распространенными и недорогими.

Выбор глины как основного компонента материала для кладки стен, устройство пола и покрытия обосновано тем, что она широко распространена, обладает вяжущими свойствами при высыхании, экологически чиста, а ее цена складывается из расходов на добычу и транспортирование.

Гашеная известь была выбрана из предположений, что она обеспечит пластифицирование смеси, а в процессе эксплуатации при ее карбонизации

увеличит прочность. Строительный гипс был принят в качестве добавки для ускорения твердения композиционного материала.

Пенообразователь был введен с целью создания пористой структуры композиционного материала.

Портландцемент и CaCl_2 вводились, соответственно, с целью увеличения прочности композиционного материала и ускорения твердения в ранние сроки.

Параметры оптимизации – плотность (ρ , кг/м^3) и прочность при сжатии ($R_{\text{сж}}$, МПа) определялись при высыхании образцов до постоянной влажности при комнатной температуре.

Эксперимент был выполнен в 2 этапа.

Исходное сырье и условия выполнения 1-го этапа эксперимента (7-ми факторный насыщенный план) [4] приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Исходное сырье и условия выполнения 1-го этапа эксперимента

Факторы и уровни их варьирования, %			
X_i	-1	0	+1
X_1 – глина	90	100	110
X_2 – известь гашеная	2,5	3,0	3,5
X_3 – гипс строительный марки Г-5	8	10	12
X_4 – пенообразователь FOAMCEM	3	4	5
X_5 – ускоритель твердения (CaCl_2)	5	10	15
X_6 – портландцемент М 400	8	10	12
X_7 – вода	55	60	65

Уравнения регрессии имеют вид:

$$Y(\rho) = 868,4 + 119,3 \cdot X_1 - 4,6 \cdot X_2 + 30,3 \cdot X_3 - 51,7 \cdot X_4 + 20,0 \cdot X_5 + 22,8 \cdot X_6 - 62,2 \cdot X_7, \text{ кг/м}^3;$$

$$Y(R_{\text{сж}}) = 13,3 + 2,6 \cdot X_1 + 0,6 \cdot X_2 + 1,5 \cdot X_3 - 2,2 \cdot X_4 - 0,3 \cdot X_5 + 0,1 \cdot X_6 - 2,4 \cdot X_7, \text{ МПа.}$$

Исходное сырье и условия выполнения 2-го этапа эксперимента (5-ти факторный D-оптимальный план) и результаты испытаний приведены в табл. 2. Уравнения регрессии имеют вид:

$$Y(\rho) = 796,13 + 115,84 \cdot X_1 - 44,50 \cdot X_2 + 7,64 \cdot X_3 - 13,58 \cdot X_4 - 2,94 \cdot X_5 + 1317,73 \cdot X_1^2 + 1307,23 \cdot X_2^2 + 1318,47 \cdot X_3^2 + 1331,38 \cdot X_4^2 + 1317 \cdot X_5^2 + 1,91 \cdot X_1 \cdot X_2 - 4,72 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,03 \cdot X_1 \cdot X_4 - 1,67 \cdot X_1 \cdot X_5 - 6,72 \cdot X_2 \cdot X_3 - 10,03 \cdot X_2 \cdot X_4 - 3,41 \cdot X_2 \cdot X_5 + 6,34 \cdot X_3 \cdot X_4 - 2,78 \cdot X_3 \cdot X_5 + 6,28 \cdot X_4 \cdot X_5, \text{ кг/м}^3;$$

$$Y(R_{\text{сж}}) = 8,38 + 0,37 \cdot X_1 - 0,81 \cdot X_2 + 1,87 \cdot X_3 - 0,43 \cdot X_4 + 0,44 \cdot X_5 + 11,71 \cdot X_1^2 + 11,37 \cdot X_2^2 + 12,80 \cdot X_3^2 + 11,64 \cdot X_4^2 + 11,64 \cdot X_5^2 - 0,32 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,04 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,30 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,33 \cdot X_1 \cdot X_5 - 0,20 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,34 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,34 \cdot X_2 \cdot X_5 + 0,15 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,24 \cdot X_3 \cdot X_5 + 0,02 \cdot X_4 \cdot X_5, \text{ МПа.}$$

Таблица 2 – Исходное сырье и условия выполнения 2-го этапа эксперимента

Факторы и уровни их варьирования, %			
X_i	-1	0	+1
X_1 – портландцемент М 400	8	10	12
X_2 – вода	55	60	65
X_3 – гипс строительный марки Г - 5	8	10	12
X_4 – пенообразователь	3	4	5
X_5 – армирующая биомасса (солома)	5	6	7

Свойства композиционного материала приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Свойства композиционного материала

№ п/п	Свойства	Ед. изм.	Значение
1.	Прочность при сжатие	МПа	6,3
2.	Плотность в сухом состоянии ($V = 0$)	кг/м ³	780
3.	Водопоглощение	масс. %	42
4.	Коэффициент размягчения $K = R_{vl}R_c$		0,6
5.	Теплопроводность при плотности $\rho = 827 \text{ кг/м}^3$	Вт/м·К	0,156

Стоимость 1 м³ композиционного материала составляет 32 € а 1 м³ самого дешевого кладочного материала (блоков из пильного известняка) – 50 €

Для сравнения, в табл. 4 приведены величины теплопроводности наиболее распространенных кладочных материалов (Вт/м·К).

Таблица 4 – Величины теплопроводности наиболее распространенных кладочных материалов

№ п/п	Кладочный материал	Величина теплопроводности, Вт/м·К
1	Железобетон	1,7
2	Известняк	1,7
3	Керамзитобетон	1,2
4	Кирпич пустотелый	0,44
5	Кирпич сплошной	0,67
6	Кирпич силикатный	0,81
7	Ячеистый бетон	0,3

Выводы

1. Механическая прочность композиционного материала обеспечивается твердением добавки цемента и дисперсным армированием биомассой.

2. Сравнительно низкая теплопроводность композиционного материала обеспечивается его пористой структурой, которая создается пенообразователем и армирующей биомассой.

3. Снижение водопоглощения и повышение коэффициента размягчения возможно гидрофобизацией или его изоляцией.

Список литературы: 1. *Малявина Е.Г.* Строительная теплофизика и проблемы утепления современных зданий / *Е.Г. Малявина* // АВОК. – 2009. – № 1. – С. 4–7. 2. Теплозащита наружных стен зданий с облицовкой из кирпичной кладки / [*В.Г. Гагарин, В.В. Козлов, С.И. Крышов, О.И. Пономарев*] // АВОК. – 2009. – № 5. – С. 48–60. 3. Тепловая защита зданий: СНиП 23-02-2003. – Офиц. изд. – М.: М-во регионального развития РФ, 2003. – 76 с. 4. *Вознесенский В.А.* Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ / *В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Б.Л. Огарков.* – К.: Вища школа, 1989. – 328 с.

Поступила в редколлегию 30.09.2013

УДК 666.91

Композиционный кладочный материал / И.В. РУССУ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 110 – 114. – Бібліогр.: 4 назв.

Наведено результати досліджень по оптимізації складу та властивостей композиційного матеріалу із місцевої сировини для мурування стін. Експериментально доведено, що дисперсне армування композиційного матеріалу біомасою поряд з підвищенням механічної міцності значно знижує його теплопровідність.

Ключові слова: мурувальний матеріал, глина, цемент, гіпс, піноутворювач, армуючий дисперсний матеріал.

The results of research on the optimization of the structure and properties of composite material from local raw materials for construction of walls. Experimentally proved that disperse reinforcement of composite material with biomass together with improved mechanical strength greatly reduces its thermal.

Keywords: masonry materials, clay, cement, gypsum, foamer, reinforcing particulate matter.

М.І. СОКУР, д-р техн. наук, проф., *Л.М. СОКУР*, ст. викладач,
І.М. СОКУР, наук. співроб., КНУ ім. М. Остроградського, Кременчук

ІННОВАЦІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ ДРОБЛЕННЯ МАГНЕТИТОВИХ КВАРЦИТІВ В ПОЛІ ВІДЦЕНТРОВИХ СИЛ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ РУДОПІДГОТОВКИ

Проведено дослідження процесів дроблення магнетитових кварцитів в дробарках конусного і відцентрово-ударного типу. Показано, що дроблення руд в дробарках відцентрового типу дозволяє суттєво покращити показники рудопідготовки, зокрема скоротити витрати енергоресурсів на 12 – 15 %, підвищити ефективність помелу і підвищити якість концентрату на 1,5 – 2 %. Запропоновано нову інноваційну технологію рудопідготовки із застосуванням дробарок відцентрового типу.

Ключові слова: дроблення, рудопідготовка, відцентрові дробарки, конусні дробарки, збагачення.

Вступ. На гірничо-збагачувальних комбінатах України в типових схемах рудопідготовки для дроблення магнетитових кварцитів і інших видів залізних руд, як правило, застосовуються дробарки конусного типу (ККД) – для стадії крупного дроблення, КСД – для стадії середнього дроблення, КМД і КМДТ – для стадії мілкового дроблення.

При цьому дробарки мілкового дроблення типу КМДТ дроблять магнетитові кварцити до крупності менше 25 – 30 мм, який потім поступає в барабанні млини для подальшої переробки. При цьому така велика крупність дробленого продукту приводить до зниження продуктивності барабанного млина, підвищення питомих витрат електроенергії і інших енергоносіїв.

Крім цього, технологія дроблення руди в конусних дробарках не забезпечує селективного руйнування мінеральної сировини з послідуочим ефективним вилученням корисного компонента із пустої породи.

В світовій практиці все більшого поширення набуває спосіб дроблення мінеральних ресурсів вільним ударом в полі відцентрових сил і інноваційні технології рудопідготовки, які базуються на цьому способі.

Авторами вперше у вітчизняній практиці розроблена інноваційна технологія дроблення магнетитових кварцитів в полі відцентрових сил і новітнє обладнання для здійснення цієї технології. Розроблена технологія і обладнання дозволяють отримати крупність дробленого продукту мінус 5 – 10 мм

© М.І. Сокур, Л.М. Сокур, І.М. Сокур, 2013

(замість 25 – 30 мм на існуючих конусних дробарках), що дозволяє підвищити ефективність і скоротити витрати електроенергії в подальших процесах збагачення руд, так як кожний міліметр зменшення крупності дробленого продукту дозволяє на 1,3 – 1,8 % знизити енергоємність і на стільки ж підвищити продуктивність подальшого технологічного процесу помелу руди в рудопомельних млинах.

При цьому за рахунок селективного руйнування руди у відцентрових дробарках досягається краще розкриття корисного компонента, що дозволяє підвищити масову частку заліза в концентраті (якість концентрату) на 1,5 – 2 %.

Мета роботи. Дослідити вплив способу дроблення в конусних дробарках і відцентрово-ударних дробарках на ефективність подальших процесів рудопідготовки.

Матеріали і результати досліджень. Дослідження проводились в напівпромислових умовах дослідної збагачувальної фабрики НВО «Механобрчермет» із застосуванням дробарок мілкового дроблення – конусного типу КМДТ і відцентрово-ударної типу ЦД-10 (рис.1).

Для визначення впливу способів дроблення (в ЦД і КМДТ) на подальші технологічні показники збагачення були проведені дослідження на дробимість і збагачення продуктів дроблення дробарок відцентрового типу ЦД і конусного типу КМДТ.

Результати порівняльних досліджень на дробимість магнетитових кварцитів в дробарках ЦД КМДТ приведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати порівняльних технологічних досліджень з дроблення магнетитових кварцитів у відцентрових і конусних дробарках

№ досліду	Тип дробарки і продукт	Крупність вихідної руди мм	Вміст класів крупності, %				Примітка
			– 10 мм	– 5,0 мм	– 1,0 мм	0,07 мм	
1	Продукт дробимий в дробарці ЦД	–100	91,6	78,7	48,0	19,7	
2	Продукт дробимий в дробарці ЦД	–100	90,7	79,6	47,0	18,7	
3	Продукт дробимий в дробарці КМДТ	–100	54,3	31,7	13,7	8,0	
4	Продукт дробимий в дробарці КМДТ	–100	53,2	30,8	12,7	7,0	

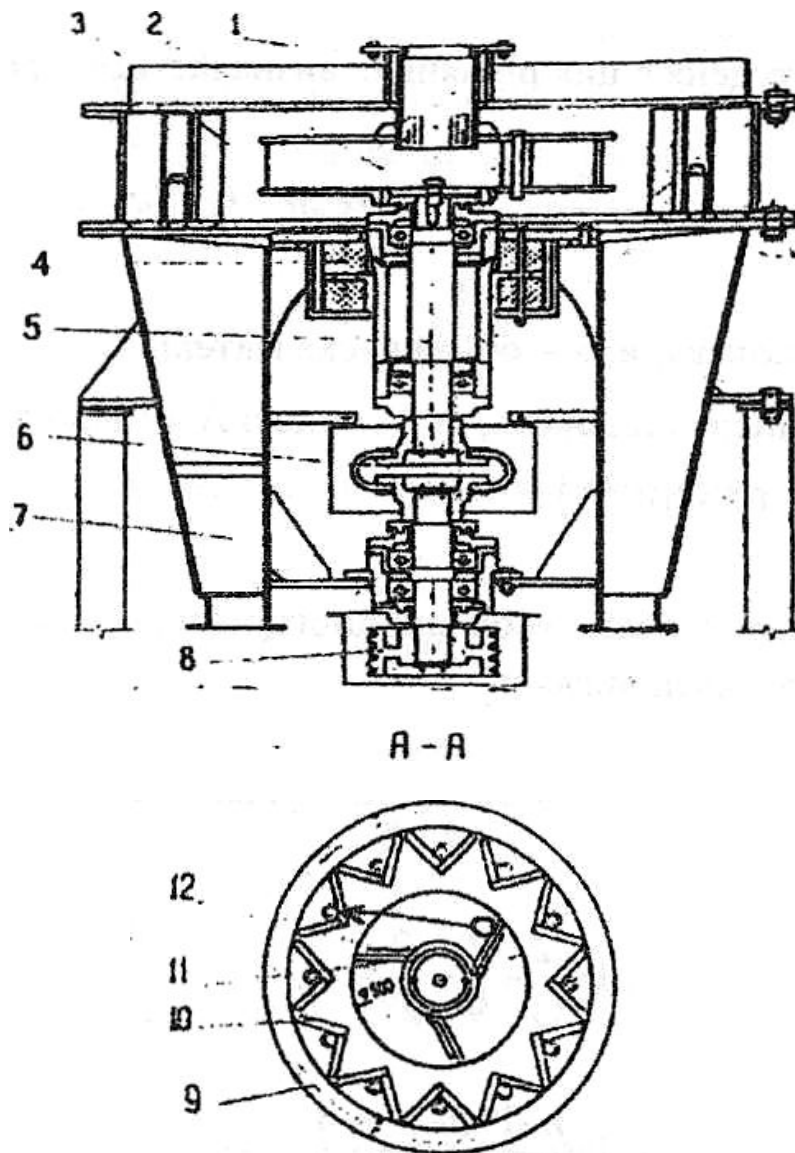


Рис. 1 – Особливості конструкції і принцип роботи дезінтегратора відцентрового типу: 1 – завантажувальний пристрій, 2 - розгінний ротор, 3 – відбійні плити, 4 – підвіска, 5 – вал ротора, 6 – муфта, 7 – розвантажувальна тічка, 8 – шків приводу ротора, 9 – обичайка, 10 – відбійні плити кутової форми, 11 – розгінні ребра, 12 – зносостійка пластинна.

Як видно з аналізу результатів досліджень, при однаковій крупності вихідної руди ($-100 - 0$ мм) в продуктах дроблення ЦД масова частка класів мінус 10,0 мм, мінус 5,0 мм мінус 1,0 і 0,074 мм на 37,3 %, 47,4 %, 31,8 % і 11,7 % відповідно більше, ніж у продуктах дроблення дробарки КМДТ (графи 4, 5, 6, 7 в табл. 1). Таким чином, застосування відцентрової дробарки ЦД у стадіях мілкового дроблення дозволяє більше чим на третину отримати мілких класів більше порівняно з дробаркою КМДТ.

На наступному етапі проведено дослідження з сухого магнітного збага-

чення продуктів дроблення в дробарці ЦД і дробарці КМДТ. Результати порівняльних технологічних випробувань приведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Результати порівняльних технологічних випробувань з сухого магнетитового збагачення продуктів дроблення відцентровими і конусними дробарками

№№ п/п	Тип дробарки і продукт	Продукти збагачення	Показники, %				При- мітки
			Вихід	Масова доля заліза загального	Масова доля заліза магнетитового	Витяган- ня	
1.	Дроблений продукт в дробарці ЦД	Концентрат	90,2	38,7	–	97,0	
		Хвости	9,8	12,9	4,3	3,0	
		Вихідний	100,0	36,0	–	100,0	
2.	Дроблений продукт КМД	Концентрат	88,9	19,3	–	96,0	
		Хвости	11,1	13,1	4,3	4,0	
		Вихідний	100,0	36,4	–	100,0	

Як видно з результатів проведених досліджень, при сухому магнітному збагаченні продуктів дроблення магнетитових кварцитів є можливість виділення сухих хвостів з масовою долею заліза загального 12,9 % (при дробленні в дробарці ЦД-50) і 13,1 % (при дробленні в дробарці КМДТ-2200) (графа 5 таблиці 2). При цьому масова доля заліза магнетитового в продуктах дроблення складає 4,3 % (графа 6 таблиці 2).

Проведено дослідження з помелу і збагаченню продуктів дроблення у відцентровій дробарці ЦД і конусній дробарці КМДТ. Результати досліджень приведено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Результати порівняльних технологічних випробувань по мокрому магнетитовому збагаченні

№№ п/п	Тип дробарки	Час помелу, хвилини	Вихід кла- су – 0,07 мм, %	Продукт збагачення	Вихід γ, %	Масова доля за- ліза загального γ, %	Витя- гання
1.	Помел продукту дроблення ЦД	30	71,1	Концентрат	56,9	53,7	84,4
		60	84,1	Те ж	50,9	58,1	82,1
		90	94,9	Те ж	48,5	60,4	81,4
2.	Помел продукту дроблення КМДТ	30	61,8	Концентрат	62,6	50,4	86,7
		60	78,6	Те ж	55,2	55,2	83,7
		90	84,5	Те ж	53,2	56,7	82,9

В процесі досліджень помел продуктів дроблення в ЦД і КМДТ здійснювався на протязі різних проміжків часу: 30 хвилин, 60 хвилин, 90 хвилин. При цьому визначали вихід готового класу 0,074 з масовою долею заліза в концентраті.

Як видно з результатів досліджень, приведених в таблиці, масова доля готового класу 0,074 мм в продукті помелу після дробарки ЦД в середньому на 10 % вище, ніж після КМДТ (графа 4 в табл. 3), що підтверджує більш ефективний помел матеріалу, підготовленого в дробарці ЦД порівняно з дробаркою КМДТ.

Крім того, встановлено, що масова доля заліза в концентраті в продуктах помелу після дробарки ЦД на 3,0 %, 2,9 %, 3,7 % більша ніж у продуктах помелу КМДТ при відповідному часі помелу (графа 7 табл. 3), рис. 2.

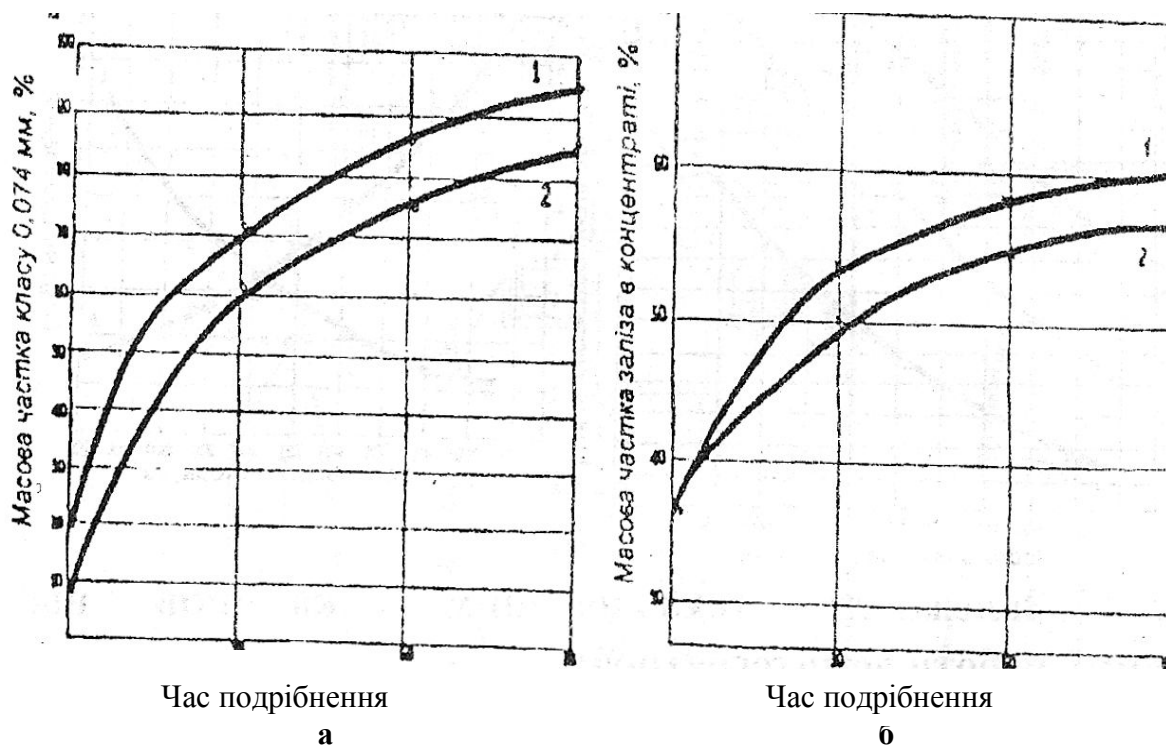


Рис. 2 – Вплив способу дроблення на технологічні показники збагачення: 1 – дроблення в дезінтеграторі відцентрового типу; 2 – дроблення в конусній дробарці КМД-2200 (а масова частка класу – 0,074 мм в продуктах подрібнення, б – масова частка заліза в концентраті).

Це пояснюється більш селективним розкриттям корисного компоненту в продуктах дроблення після дробарки ЦД.

Висновки: Таким чином, спосіб мілкового дроблення залізних руд в дробарках відцентрового типу позитивно впливає на подальші процеси збага-

чення руд і дозволяє суттєво підвищити ефективність помелу продуктів дроблення і подальшого їх збагачення, що в кінцевому результаті дає змогу отримати кінцевий продукт – залізорудний концентрат з більш високою масовою долею заліза в концентраті.

Тому інноваційна технологія рудопідготовки із застосуванням дробарок відцентрового типу може бути рекомендована для впровадження в стадіях мілкового дроблення замість конусних дробарок або ж як допоміжний процес для більш мілкового дроблення продуктів в дробарках конусного типу.

Надійшла до редколегії 22.08.13

УДК 662.27: 6292.9

Інноваційна технологія дроблення магнетитових кварцитів в полі відцентрових сил та її вплив на ефективність рудопідготовки / М.І. СОКУР, Л.М. СОКУР, І.М. СОКУР // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 115 – 120.

Проведено исследование процессов дробления кварцитов магнетита в дробилках конусного и центробежно-ударного типа. Показано, что дробление руд в дробилках центробежного типа позволяет существенно улучшить показатели рудоподготовки, в частности сократить расходы энергоресурсов на 12 – 15 %, повысить эффективность помола и повысить качество концентрата на 1,5 – 2 %. Предложено новую инновационную технологию рудоподготовки с применением дробилок центробежного типа.

Ключевые слова: дробление, рудоподготовка, центробежные дробилки, конусные дробилки, обогащение.

A study of the processes of fragmentation in magnetite quartzite cone crusher and centrifugal-type shock. It is shown that crushing ore in the crusher centrifugal type can significantly improve the performance rudopidhotovky, in particular to reduce energy consumption by 12 – 15 %, improve grinding efficiency and quality of concentrate by 1.5 – 2 %. A new innovative technology rudopidhotovky using centrifugal type crushers.

Keywords: crushing, ore preparation, centrifugal impact crusher, cone crusher, preparation.

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,
І.О. ІВАНИЦЬКА, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ Й ФАЗОУТВОРЕННЯ У СУЛЬФАТНИХ, НІТРАТНИХ, ХЛОРИДНИХ ВОДНО-СОЛЬОВИХ СИСТЕМАХ НЕОДИМУ І ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

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

Ключові слова: фазоутворення, неодим, лужні метали, нітратні, сульфатні, хлоридні водно-сольові системи.

Для одержання нанодисперсних неорганічних матеріалів на основі оксидів перехідних і рідкісноземельних елементів перспективними є використання методів „м'якої хімії“, оснований на проведенні синтезу із водних (чи неводних) розчинів при відносно невисоких температурах.

Ключовими їх достоїнствами являються можливості одержання продуктів із контрольованим складом і мікрморфологією, економічність, екологічність та ін. Механізм формування наночастинок в таких умовах з фізико-хімічної точки зору достатньо складний і може включати паралельно протікаючі процеси гідратації (сольватації), асоціації, комплексоутворення, утворення й трансформування гетерофаз, закономірності перебігу яких мало вивчені. У зв'язку з цим, однією із головних задач являється фундаментальне вивчення механізмів і динаміки процесів протікаючих при формуванні наночастинок, що передбачає системне дослідження складу, будови, властивостей й мікрморфології проміжних сполук, які у більшості випадків визначають мікроструктуру і структурно-чутливі характеристики кінцевих функціональних наноматеріалів.

Нині продовжується пошук нових методів і комплексних технологій для синтезу спеціальних, функціональних оксидних РЗЕ-вмісних матеріалів із використанням багатокомпонентних водно-сольових систем [1 – 3].

© Д.О. Стороженко, О.Г. Дрючко, Н.В. Бунякіна, І.О. Іваницька, 2013

Наявні відомості щодо стану і можливих напрямків удосконалення технологій створення таких матеріалів, існуючі вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей, розширення сфер їх використання [3, 4] ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою.

Вибір у якості об'єктів дослідження систем на основі неодиму обумовлений існуючими статистичними даними про найбільшу вірогідність зміни складу чи структури сполук, утворюваних неодимом, при переході по природному ряду від лантану до лютецію.

Постановка завдання. Для оцінки можливості керування вказаними процесами і одержання матеріалів із заданими властивостями із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів:

а) вивчити хімічну взаємодію в інтервалі 25 – 100 °С, гетерогенні рівноваги у модельних водно – сольових системах $M_2SO_4 - Nd_2(SO_4) - H_2O$, $MNO_3 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$, $MCl - NdCl - H_2O$ ($M - Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$);

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

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

г) установити закономірності залежності числа, складу, властивостей подвійних солей, що утворюються у досліджуваних системах, від радіуса катіона лужного металу, природи аніону й температури.

Експериментальна частина. Для з'ясування характеру хімічної поведінки структурних компонентів і фазових рівноваг у досліджуваних водно-сольових системах – прекурсорах багатоконпонентних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів ізотермічно, в температурному діапазоні існування розчинів у повних концентраційних співвідношеннях використано метод розчинності і методика, описана в попередній нашій публікації [5].

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів Nd^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- й азоту. Кількість неодиму визначали трилонометрично за наявності ксиленолового оранжевого в ацетатному буферному розчині, сульфат-іон – гравіметричним аналізом, Cl^- -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 системах, проводили за методом Скрейнемакера, хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Синтезовані сполуки досліджували також пікнометричним, мікрофотографічним, термографічним, ІЧ спектроскопічним, рентгенофазовим і, по можливості, рентгеноструктурним методами.

Результати та їх обговорення. Одержані експериментальні дані з вивчення систем узагальнені, зведені в таблицю та використовуються для графічної інтерпретації результатів дослідження.

В інтервалі 25 – 100 °С між структурними компонентами виявлені обмінні взаємодії з утворенням нових подвійних солей, які можна розглядати як координаційні сполуки різної стійкості. Вивчені їх кількість (двадцять одна), склад, можливі види сполук, концентраційні межі кристалізації фаз, що співіснують в конкретних системах, характер їх розчинності, побудовані фазові діаграми розчинності.

Концентраційним межам насичених розчинів, із яких виділяються подвійні солі, відповідають склади нонваріантних точок відповідних ізотерм розчинності. Усі вони синтезовані у монокристалічному вигляді. Підтверджено їх індивідуальність та проведено системне вивчення низки їх властивостей.

Отримані політермічні діаграми розчинності систем (як приклад, див. рис. для системи $\text{KNO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$, однієї із 15 досліджених) у температурному діапазоні існування розчинів наочно ілюструють складність характеру взаємодії між структурними компонентами в об'єктах дослідження, стадійність перетворень та вказують на достатню чутливість й ефективність застосованого комплексу фізико-хімічних методів для розв'язання подібних завдань.

Так системи $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ і $\text{Li}(\text{Na})\text{Cl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 – 100 °С, $\text{KCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 – 50 °С, $\text{LiNO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 – 50 °С, $\text{Na}(\text{K})\text{NO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С – евтонічного типу.

У системах сульфат натрію (калію, рубідію, цезію) – сульфат неодиμου – вода утворюються сполуки складу $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 – 100 °С), $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 – 100 °С), $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (25 °С), $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ (50 – 100 °С), $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (25 – 75 °С), $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ (100 °С), $5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ (50 – 100 °С) і $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (25 – 50 °С).

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

М – лужний метал	Склад* подвійного нітрату	Температурний інтервал кристалізації	Характер розчинності подвійного нітрату
Система $M_2SO_4 - Nd_2(SO_4) - H_2O$			
Li	система евтонічного типу при 25 – 100°C		
Na	система евтонічного типу при 25°C		
	1–1–2	50 – 100°C	конгруентний
K	система евтонічного типу при 25°C		
	1–1–2	50 – 100°C	конгруентний
	3–2–8	50°C	інконгруентний
	5–1	50 – 100°C	інконгруентний
Rb	система евтонічного типу при 25°C		
	1–1	50 – 100°C	конгруентний
Cs	система евтонічного типу при 25°C		
	1–1–8	50 – 75°C	конгруентний
	1–1	100°C	конгруентний
Система $MNO_3 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$			
Li	система евтонічного типу при 25 – 50°C		
	3–2–4	65	інконгруентний
		100	конгруентний
Na	система евтонічного типу при 25°C		
	2–1–2	50 – 100°C	інконгруентний
K	система евтонічного типу при 25°C		
	2–1–2	50°C	інконгруентний
	3–2–1	50°C	інконгруентний
	3–2–1	65 – 100°C	конгруентний
Rb	5–2–2	25°C	інконгруентний
		50°C	конгруентний
	3–2–1	50°C	інконгруентний
	3–2–1	65 – 100°C	конгруентний
Cs	2–1–3	25 – 65°C	інконгруентний
	2–1–2	100°C	інконгруентний
	1–1–3	50 – 65°C	інконгруентний
Система $MCl - NdCl - H_2O$			
<i>Li</i>	система евтонічного типу при 25 – 100°C		
<i>Na</i>	система евтонічного типу при 25 – 100°C		
<i>K</i>	система евтонічного типу при 25 – 50°C		
	1–1–5	75 – 100°C	інконгруентний
<i>Rb</i>	1–1–5	25 – 100°C	конгруентний
	3–1–2	100°C	інконгруентний
<i>Cs</i>	2–1–10	25°C	конгруентний
	1–1–5	50 – 75°C	конгруентний
		100°C	інконгруентний
	3–1–1	75 – 100°C	конгруентний

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

У системах $\text{Li}(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})\text{NO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ виділені подвійні нітрати $3\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (65 – 100 °C), $2\text{NaNO}_3 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 – 100 °C), $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 °C), $3\text{K}(\text{Rb})\text{NO}_3 \cdot 2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (50 – 100 °C), $5\text{RbNO}_3 \cdot 2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 – 50 °C), $2\text{CsNO}_3 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 25 - 65$ °C; $n = 2, 100$ °C), $\text{CsNO}_3 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (50 – 65 °C).

У системі $\text{KCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 75 – 100 °C виявлено подвійну сіль складу $\text{KCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а в системі хлорид рубідію – хлорид неодиму – вода кристалізуються подвійні хлориди $\text{RbCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (25 – 100 °C) і $3\text{RbCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100 °C). У системі $\text{CsCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ утворюються подвійні хлориди при 25 °C $2\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, при 50 – 100 °C – $\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а при 75 – 100 °C – $3\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Подвійні сульфати $5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ та всі подвійні нітрати, хлориди неодиму і лужних металів виділено нами вперше.

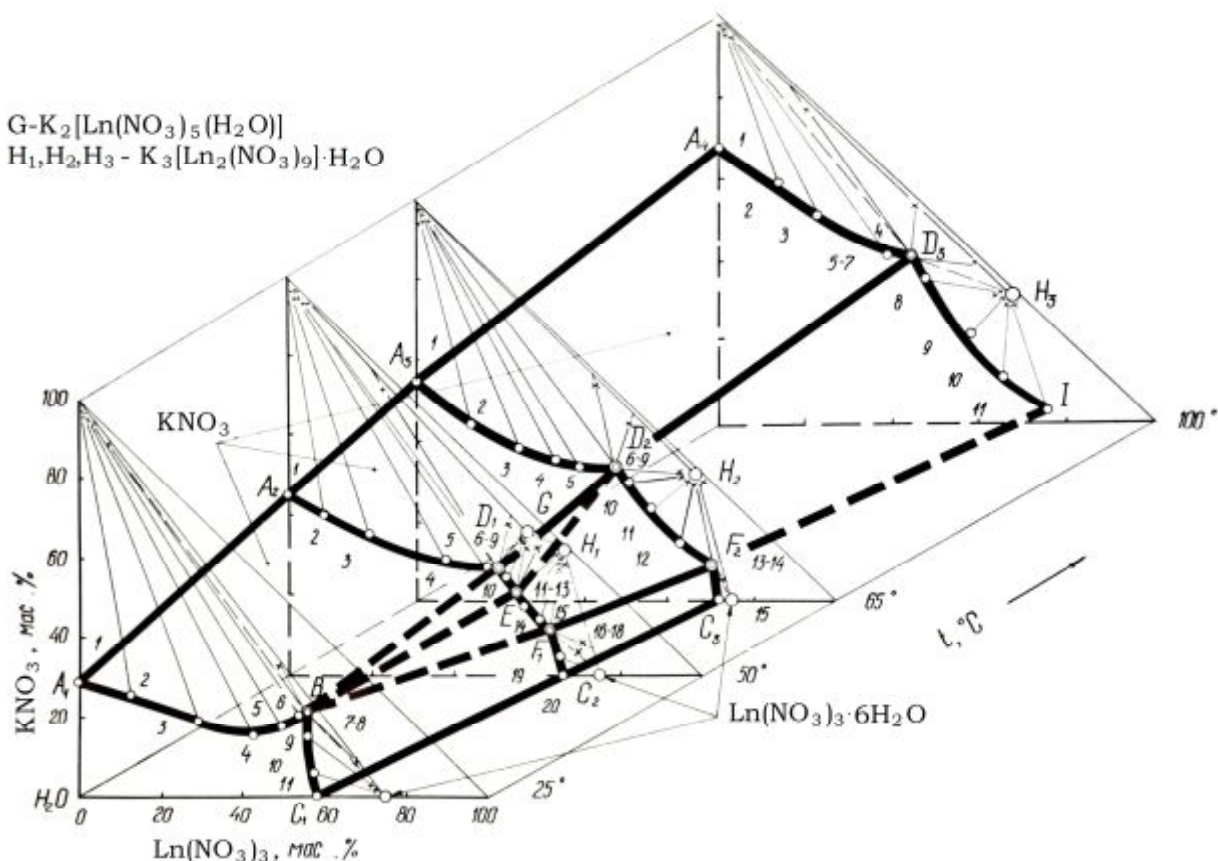


Рисунок – Політерма розчинності системи $\text{KNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$, де $\text{Ln} - \text{Nd}$.

Висновки. Результати дослідження свідчать: зі збільшенням радіуса катіона $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ при активації процесів нагрівання кількість подвійних спо-

лук, що утворюються в неодимових системах сульфатів, нітратів, хлоридів, зростає; здатність неодиму до утворення складних солей зменшується у ряді $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; з нагріванням лабільність заміщень вода – аніон в оточенні Nd^{3+} збільшується, стійкість нових координаційних форм й утворюваних ними нових фаз зростає.

Список літератури: 1. 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. 2. 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 ім. А.С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 58 – 63. 3. Самойлович М.И. Редкоземельные опаловые наноккомпозиты для нанофотоники / М.И. Самойлович, М.Ю. Цветков // Нано- и микросистемная техника. – 2006. – № 10. – С. 8 – 14. 4. Ломов И.В. Эффект электроиндуцированного селективного дрейфа катионных аквакомплексов в водных растворах солей щелочно- и редкоземельных металлов: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук: 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов», 02.00.04 «Физическая химия» / И.В. Ломов. – Северск, 2006. – 24 с. 5. Стороженко Д.О. Вплив радіуса катіона лужного металу, природи аніона і температурного фактору на утворення подвійних солей у $\text{MA} - \text{GdA} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $\text{A} - \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) / [Д.О. Стороженко, О.Г. Дрючко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Вісник НТУ „ХПІ”. – 2012. – № 59. – С. 121 – 126.

Надійшла до редколегії 11.06.13

УДК 546.650 : 541.123.3

Хімічна взаємодія й фазоутворення у сульфатних, нітратних, хлоридних водно-солевих системах неодиму і лужних металів / Д.О. СТОРОЖЕНКО, О.Г. ДРЮЧКО, Н.В. БУНЯКІНА, І.О. ІВАНИЦЬКА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (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 неодима и элементов IA группы периодической системы. Выявленный ряд особенностей и закономерностей в их совместном поведении.

Ключевые слова: фазообразование, неодим, щелочные металлы, нитратные, сульфатные, хлоридные водно-солевые системы.

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 neodymium and IA group elements sulfates, nitrates and chlorides. A number of peculiarities and regularities of their combined interaction have been found.

Keywords: phase formation, neodymium, alkaline metals, nitrate, sulfate, chloride salt water systems.

Г.Б. ТОВСТОНОГ, асп., НТУУ “КПІ”, Київ,

О.Є. СИЧ, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., ІПМ ім. І.М. Францевича
НАН України, Київ,

В.В. СКОРОХОД, д-р техн. наук, директор, ІПМ ім. І.М. Францевича
НАН України, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УЩІЛЬНЕННЯ ГІДРОКСИПАТИТНОЇ КЕРАМІКИ ПРИ МІКРОХВИЛЬОВОМУ СПІКАННІ

В роботі досліджено особливості мікрохвильового спікання пористої гідроксиapatитної кераміки. Встановлено, що застосування мікрохвильового нагріву при 1000 °С дозволяє отримати кераміку на основі біогенного гідроксиapatиту з пористістю 35 – 46,5 %, яка на 90 – 95 % є відкритою, та міцністю на стиск 21 – 67 МПа. Показано, що збільшення тиску пресування від 50 до 250 МПа сприяє утворенню більш дрібнозернистої структури з розміром частинок 0,06 – 1,37 мкм та звуженню інтервалу існування основної кількості пор до 0,2 – 0,7 мкм.

Ключові слова: гідроксиapatит, ущільнення, пористість, мікрохвильве спікання, біокераміка.

Збільшення тривалості та якості життя людей – одна з головних ознак цивілізованого сучасного суспільства, тому постійний розвиток медицини є пріоритетним завданням для багатьох галузей науки та людства загалом.

Медична практика часто зіштовхується із необхідністю заміщення кісткових дефектів різноманітного походження. Для цього застосовують широкий спектр матеріалів – керамічних, металічних, композиційних. Кальційфосфатні матеріали – трикальційфосфат і гідроксиapatит – є одними з найкращих та найперспективніших для використання в травматології та стоматології.

Багато робіт присвячено дослідженню властивостей цих матеріалів та їх композитів, пошуку методів отримання виробів із заданими властивостями [1 – 4], але чимало завдань досі залишаються невирішеними.

Необхідність поєднання в імплантатах високої пористості та міцності, близької до показників природної кістки, біологічної активності чи інертності в середовищі організму, штовхає вчених до пошуку все нових і нових методів та способів отримання виробів з оптимальними властивостями.

© Г.Б. Товстоног, О.Є. Сич, В.В. Скороход, 2013

Раніше було показано, що біогенний гідроксиапатит має ряд переваг над синтетичним, зокрема завдяки своїй природній пористій структурі, яка зберігається при його отриманні [5, 6].

Кераміку на основі БГА отримують традиційним спіканням [6 – 9], методом гарячого пресування [10], методом дублювання полімерної матриці [11, 12].

Останнім часом все більший інтерес викликає спікання кераміки, зокрема медичного призначення, у мікрохвильових печах, що має ряд суттєвих переваг у порівнянні з традиційним спіканням [13].

По-перше, мікрохвильове спікання дозволяє отримати більш рівномірну структуру матеріалу, оскільки нагрів відбувається не із зовнішніх поверхонь виробів, а з їх центру. Це сприяє підвищенню механічних та біологічних властивостей виробів.

По-друге, за рахунок мікрохвильового спікання можна значно скоротити час нагріву та витримки зразків при заданих температурах, що дає значний економічний ефект. Сьогодні мікрохвильовий нагрів, в основному, використовують для синтезу ГА, рідше – для отримання кераміки [14 – 16].

Оскільки процеси мікрохвильового спікання пористої кераміки на основі БГА є не дослідженими, то метою даної роботи було дослідити процес ущільнення при мікрохвильовому нагріві біогенного гідроксиапатиту.

Матеріали та методи

В роботі використано біогенний гідроксиапатит з розміром частинок менше 160 мкм, фізичні, хімічні та технологічні властивості якого були досліджені в попередній роботі [17].

Зразки циліндричної форми були отримані методом двостороннього пресування при 50, 100, 150, 200 та 250 МПа. Спікання проводили у високо-температурній мікрохвильовій муфельній печі при температурі 1000 °С з витримкою 30 хв.

Структуру отриманих зразків було досліджено методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням мікроскопу ОАО "SELMI" РЭМ-106И (Україна).

Фазовий склад контролювався методом рентгенофазового аналізу (РФА) з використанням рентгенівського дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Японія).

Крім того, визначено пористість, об'ємну усадку та втрату маси при спіканні. Міцність на стиск визначено за допомогою випробувальної машини Ceram test system.

Результати та обговорення

Відомо, що дослідження процесів ущільнення є важливою складовою розробки технологій отримання виробів та розуміння закономірностей формування структури.

На рис. 1 показана залежність пористості отриманих зразків до та після спікання від тиску пресування.

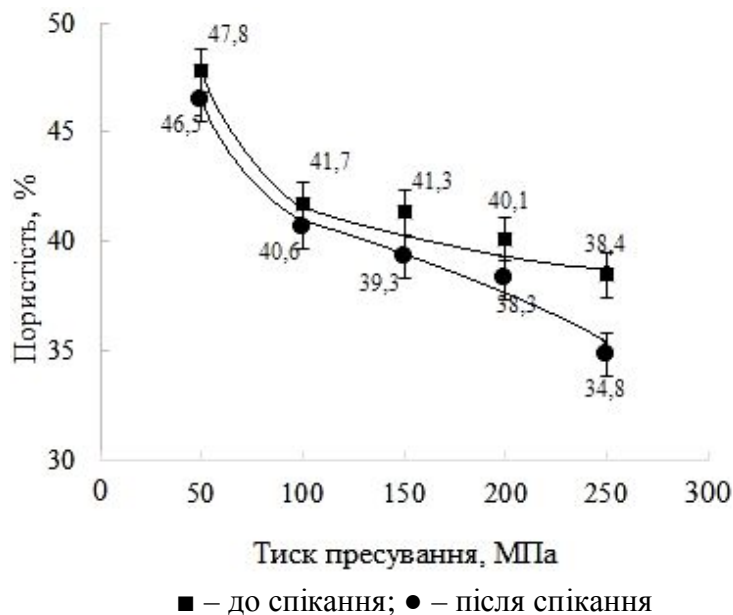


Рис. 1 – Залежність пористості зразків БГА від тиску пресування

Встановлено, що зі зростанням тиску пресування від 50 до 250 МПа пористість пресовок знижується від 47,8 до 38,4 %. Пресування при тиску вище 250 МПа призводить до розшарування зразків.

Після спікання для всіх зразків спостерігається зниження пористості на 1 – 4 % у порівнянні з пористістю пресовок, тобто зі зростанням тиску пресування пористість зразків зменшується від 46,5 до 34,8 %, залишаючись на 90 – 95 % відкритою.

При цьому об'ємна усадка зі збільшенням тиску пресування зростає від 3,8 до 7,5 %, а втрата маси практично не залежить від тиску пресування і становить 1,44 – 2,05 % (рис. 2).

На основі РФА (рис. 3) встановлено, що при мікрохвильовій обробці при 1000 °С біогенний ГА зберігає свій фазовий склад, оскільки на дебаєграмі зафіксовано лише фазу гідроксиапатиту. Це підтверджує термостабільність БГА до 1350 °С [18 – 20], хоча інколи термообробка БГА призводить до утворення вторинних фаз [7, 21 – 22].

Дослідження мікрофотографій отриманих зразків показало, що структу-

ри БГА після мікрохвильової обробки є однорідною, дрібнозерниста, з рівномірним розподілом пор (рис. 4).

На основі аналізу зображень, який проведено за допомогою програми Siams PhotoLab, встановлено, що мінімальний розмір пор складає 0,08 мкм для зразків, отриманих при тиску пресування 50 та 100 МПа, та 0,15 – 0,16 мкм для зразків, отриманих при тиску пресування 150, 200 та 250 МПа (рис. 5).

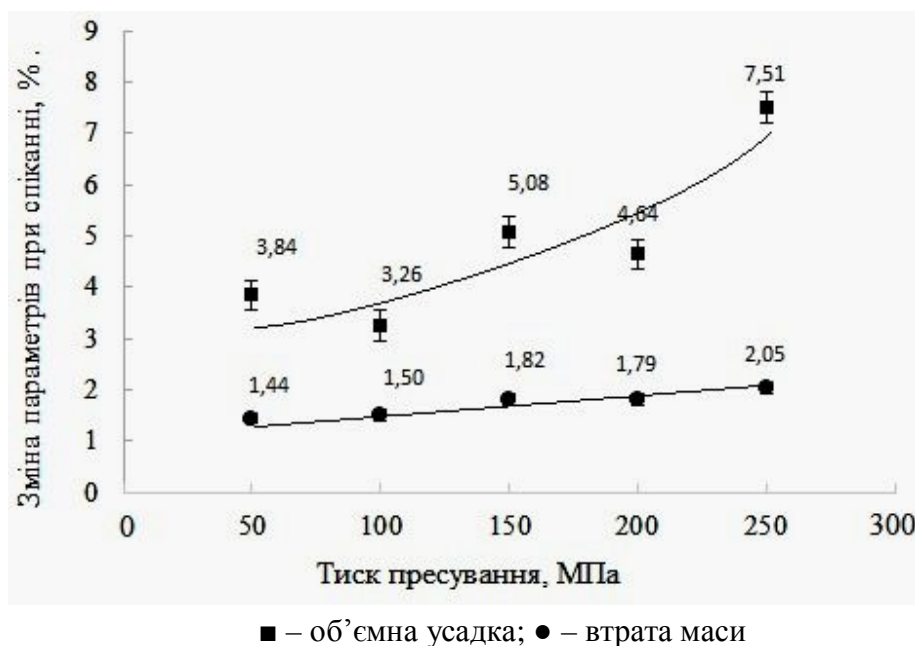


Рис. 2 – Залежність об'ємної усадки та втрати маси при спіканні від тиску пресування

Максимальний розмір пор має складну залежність від тиску пресування: для тиску 50 МПа – це 1,86 мкм, для 100 МПа – 2,48 мкм, для тисків 150 та 200 МПа – 0,96 мкм, а для тиску 250 МПа – 1,24 мкм. Крім того, встановлено, що основна кількість пор, аналогічно порам мінімального розміру, для зразків, отриманих при тиску пресування 50 та 100 МПа, знаходиться в діапазоні 0,4 – 1,6 мкм, а для зразків, отриманих при тиску пресування 150, 200 та 250 МПа – 0,2 – 0,7 мкм. Таким чином, збільшення тиску пресування призводить до збільшення мінімального розміру пор та звуження інтервалу існування основної кількості пор БГА-кераміки, отриманої методом мікрохвильового спікання.

На основі аналізу розподілу частинок за розмірами в отриманих зразках біокераміки встановлено, що мінімальний розмір частинок в інтервалі тиску пресування 50 – 150 МПа збільшується від 0,21 до 0,45 мкм, а потім зменшується до 0,14 та 0,06 мкм для тисків пресування 200 та 250 МПа, відповідно.

Максимальний розмір частинок зменшується зі збільшенням тиску пресування від 3,73 до 1,37 мкм. Основна кількість частинок знаходиться в діапазоні 0,5 – 1,5 мкм для тисків 50 – 150 МПа та 0,2 – 0,8 мкм – для 200 – 250 МПа.

Таким чином, збільшення тиску пресування приводить до утворення більш дрібнозернистої структури.

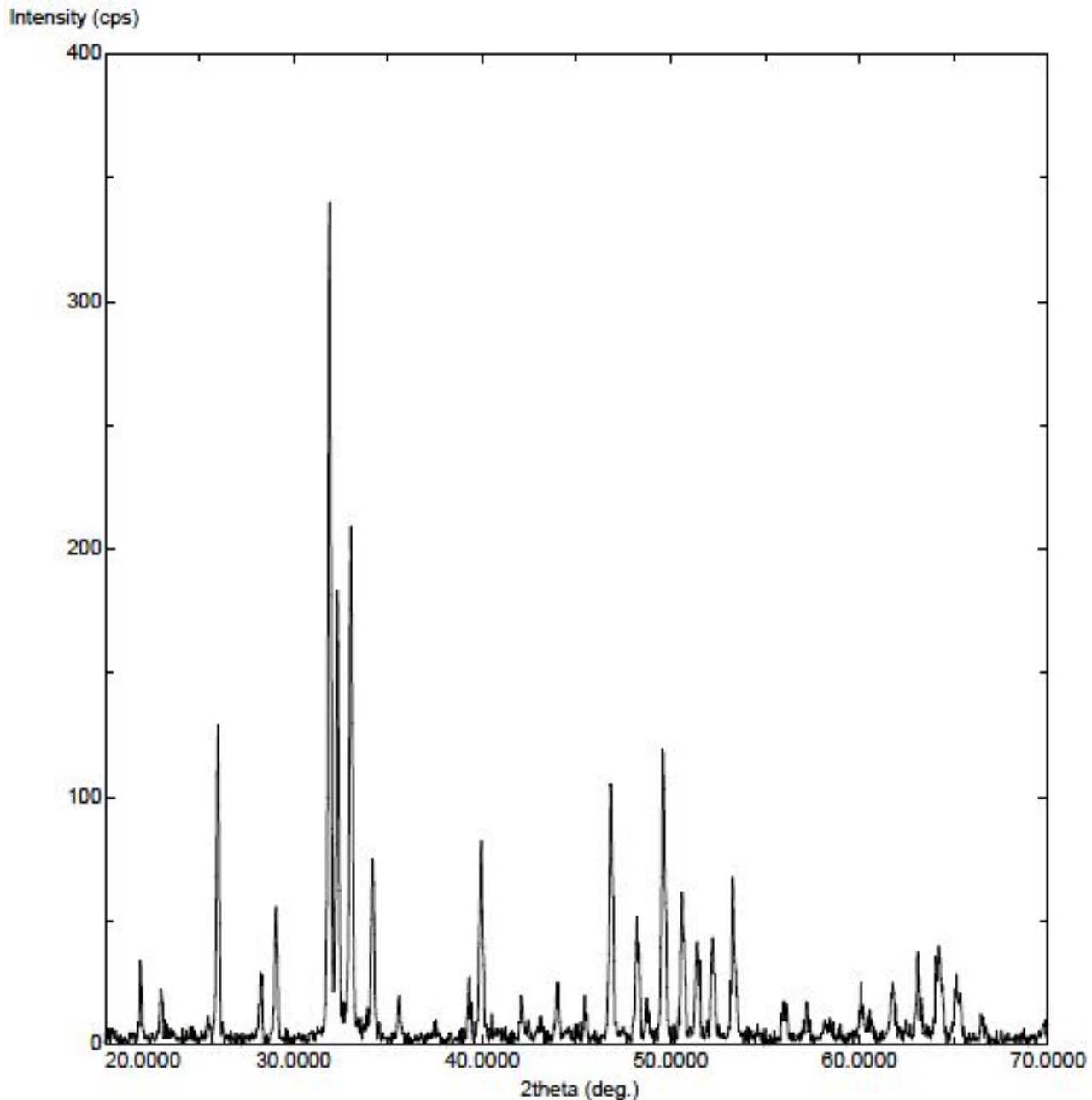


Рис. 3 – Типова дебаєграма БГА, отриманого методом мікрохвильового спікання

Міцність на стиск спечених зразків значно зростає (у 3 рази) зі збільшенням тиску пресування від 50 до 250 МПа, що, в свою чергу, корелює з пористістю зразків, яка зменшується зі збільшенням тиску пресування. Крім того, збільшення міцності може бути пов'язано також з формуванням більш

дрібнозернистої структури. Для порівняння, методом традиційного спікання при 1000 °С (тиск пресування 350 МПа) отримують ГА-кераміку на основі емалі та дентину, для якої міцність на стиск складає 27 та 10 МПа, відповідно [23]. Таким чином, за допомогою мікрохвильового спікання досягаються прийнятні значення міцності, які є близькими до міцності природної кістки людини [24].

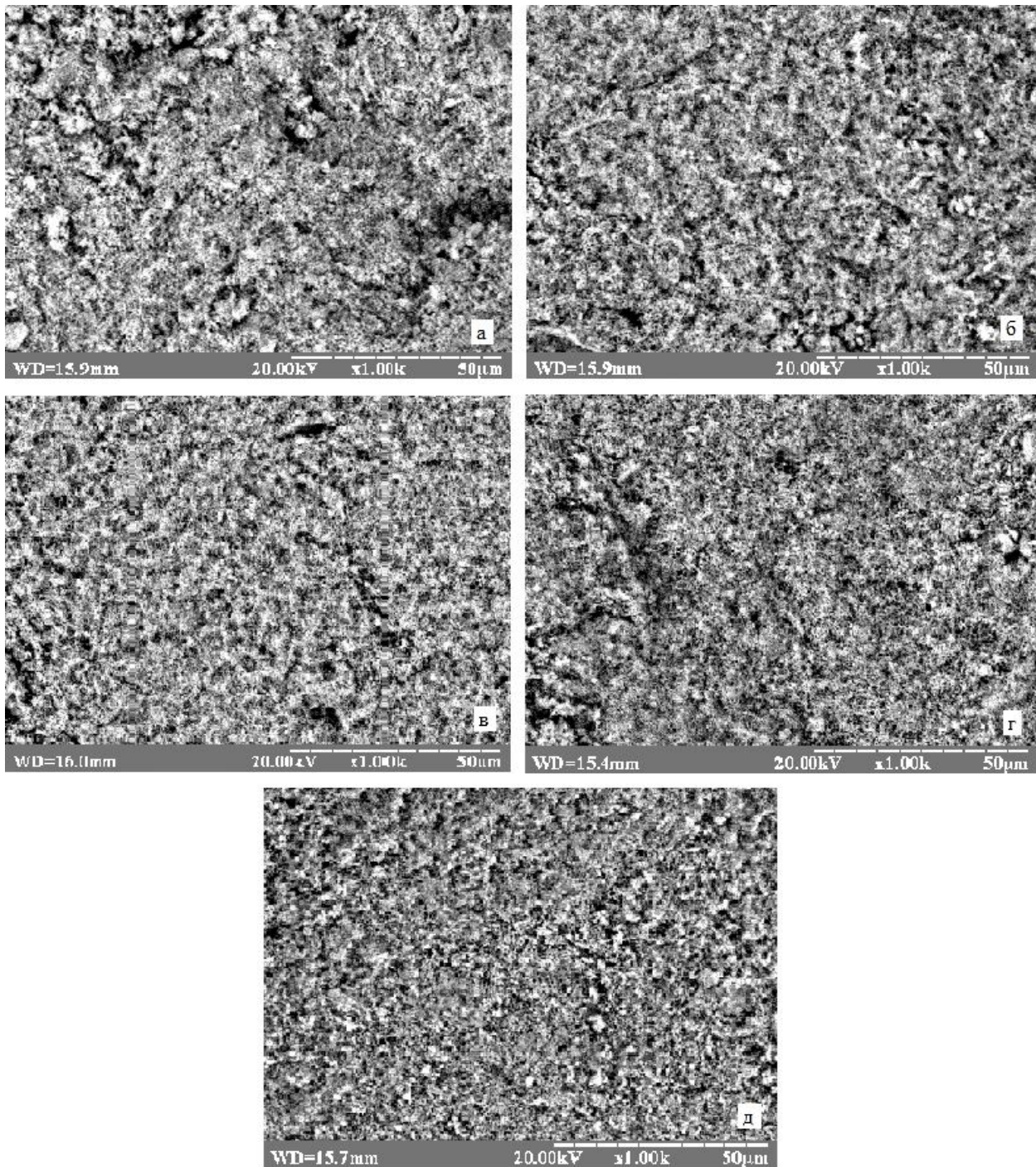


Рис. 4 – Структура зразків БГА, отриманих при різному тиску пресування: а – 50 МПа; б – 100 МПа; в – 150 МПа; г – 200 МПа; д – 250 МПа.

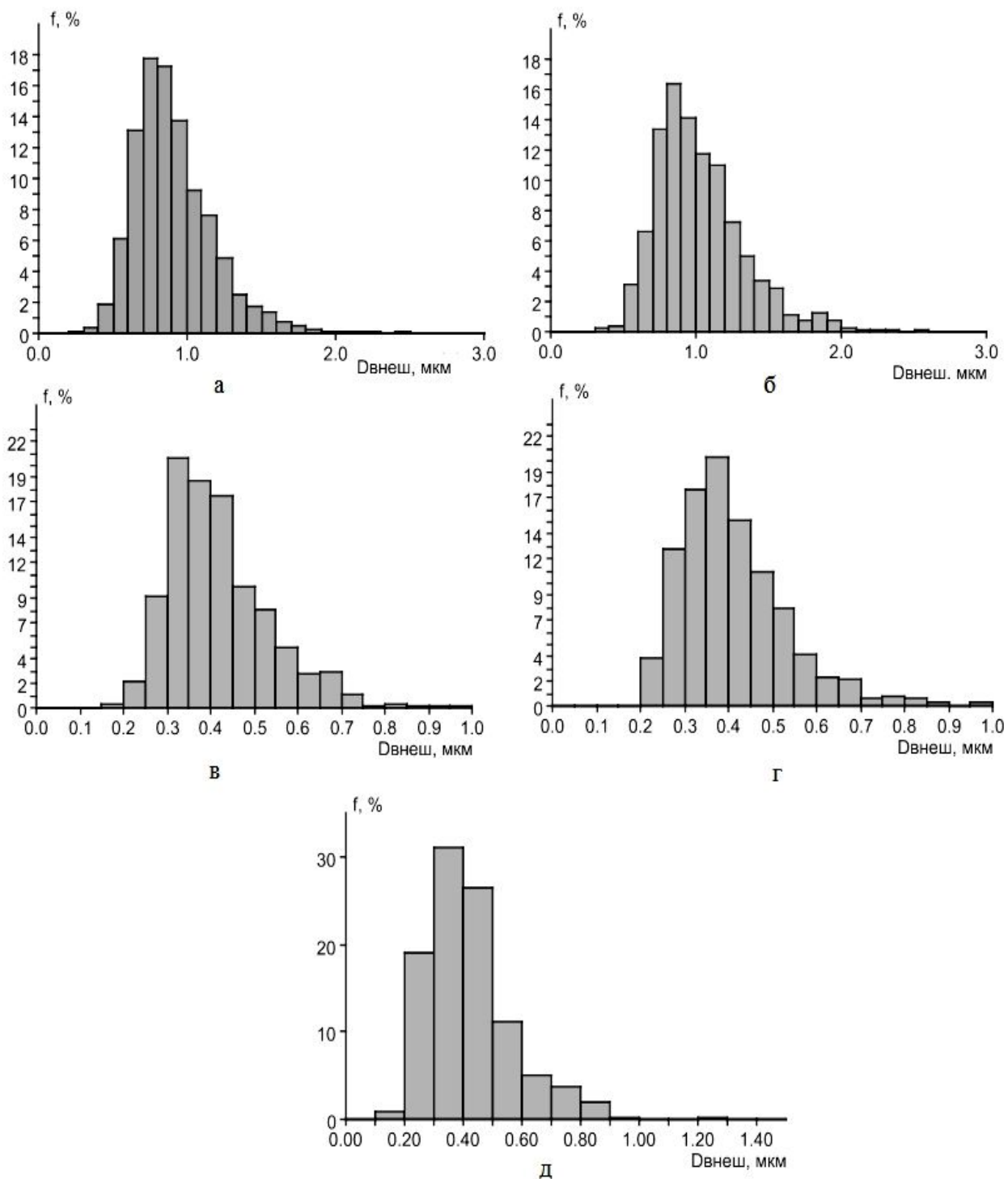


Рис. 5 – Розподіл пор за розміром зразків БГА, отриманих при різному тиску пресування: а – 50 МПа; б – 100 МПа; в – 150 МПа; г – 200 МПа; д – 250 МПа.

Висновки

На основі дослідження закономірностей ущільнення біогенного гідроксиапатиту, відформованого при різних тисках пресування, встановлено, що загальна пористість зразків при мікрохвильовому спіканні зменшується на 1 – 4 %, залишаючись на 90 – 95 % відкритою, і становить 35 – 46,5 %,

зростаючи зі зменшенням тиску пресування. Збільшення тиску пресування сприяє утворенню більш дрібнозернистої структури з розміром частинок 0,06 – 1,37 мкм та звуженню інтервалу існування основної кількості пор до 0,2 – 0,7 мкм. Застосування мікрохвильового спікання дозволяє отримати пористу кераміку на основі біогенного гідроксиапатиту міцністю 21 – 67 МПа.

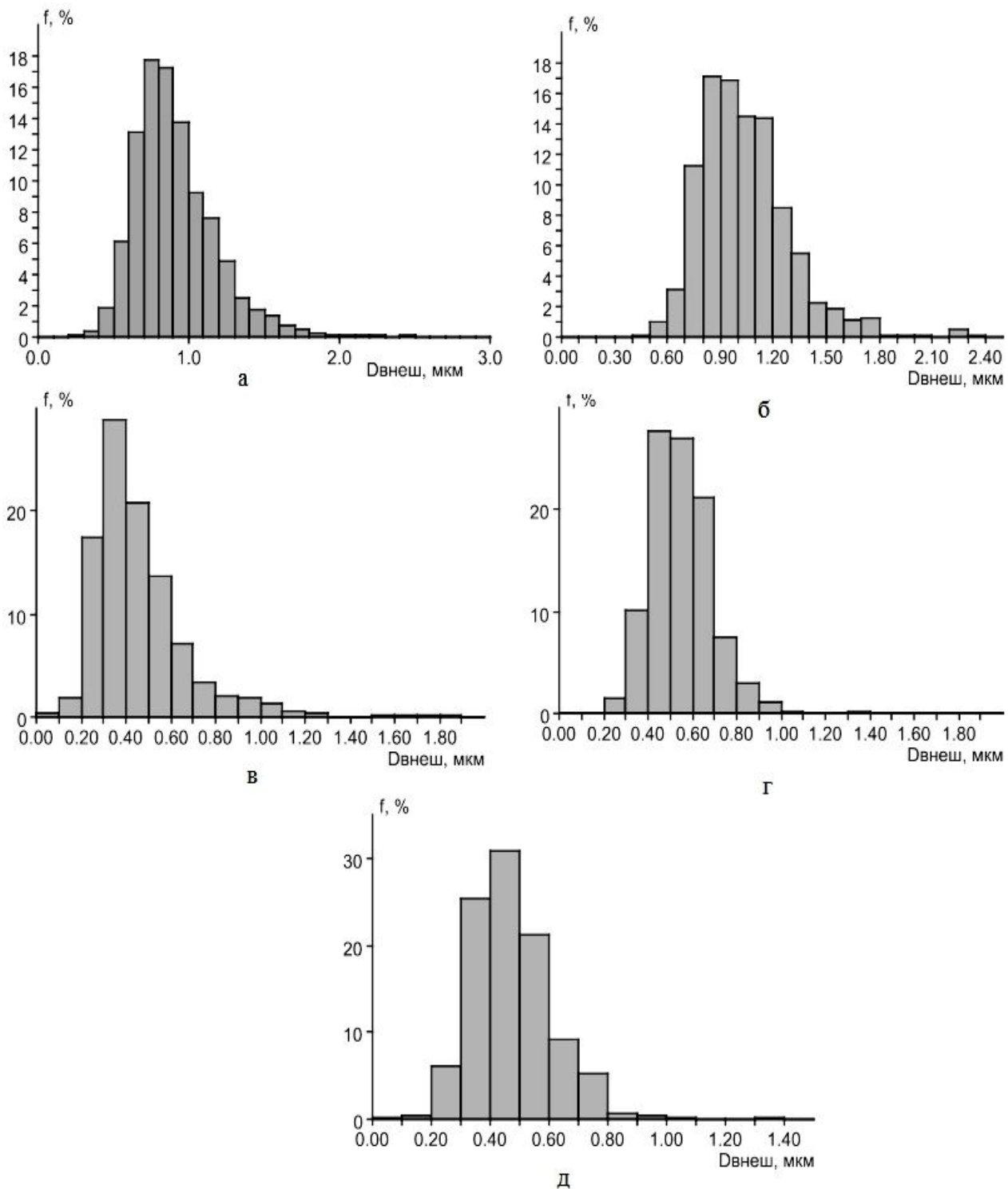


Рис. 6 – Розподіл частинок за розміром зразків БГА, отриманих при різному тиску пресування: а – 50 МПа; б – 100 МПа; в – 150 МПа; г – 200 МПа; д – 250 МПа.

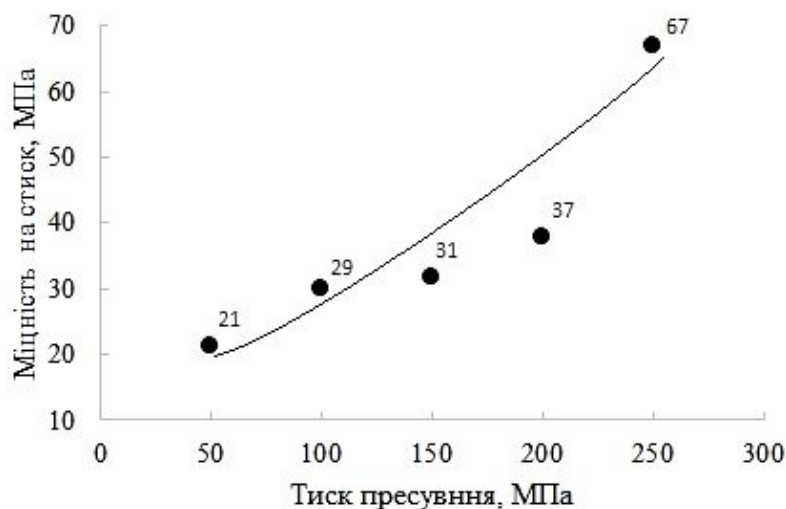


Рис. 7 – Залежність міцності на стиск зразків БГА, отриманого методом мікрохвильового спікання, від тиску пресування

Список літератури: 1. Дубок В.А. Біокераміка – вчора, сьогодні, завтра / В.А. Дубок // Порошкова металургія. – 2000. – № 7/8. – С. 69 – 87. 2. Дорожкін С.В. Биоматериалы: Обзор рынка / С.В. Дорожкин, С. Агатопоулус // Химия и жизнь. – 2002. – № 2. – С. 8 – 10. 3. Радченко В.А. Биорезорбируемые полимеры в ортопедии и травматологии / [В.А. Радченко, Н.В. Дедух, С.В. Малышкина и др.] // Ортопедия, травматология и протезирование. – 2006. – № 3. – С. 116 – 147. 4. Dorozhkin S.V. Calcium Orthophosphates as Bioceramics: State of the Art / S.V. Dorozhkin // J. Funct. Biomater. – 2010. – Vol. 1. – P. 22 – 107. 5. Rocha J.H.G. Scaffolds for bone restoration from cuttlefish / [J.H.G. Rocha, A.F. Lemos, S. Agathopoulos et al.] // Bone. – 2005. – Vol. 37. – P. 850 – 857. 6. Ooi C.Y. Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone / C.Y. Ooi, M. Hamdi, S. Ramesh // Ceramics International. – 2007. – Vol. 33. – P. 1171 – 1177. 7. Raksujarit A. Processing and properties of nanoporous hydroxyapatite ceramics / [A. Raksujarit, K. Pengpat, G. Rujijanagul et al.] // Materials and Design. – 2010. – Vol. 31. – P. 1658 – 1660. 8. Haberko K. Natural hydroxyapatite – its behaviour during heat treatment / [K. Haberko, M.M. Bućko, J. Brzezińska-Miecznik et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Vol. 26. – P. 537 – 542. 9. Seo D.S. Dissolution of human teeth-derived hydroxyapatite / D.S. Seo, J.K. Lee // Annals of Biomedical Engineering. – 2008. – Vol. 36. – № 1. – P. 132 – 140. 10. Kim Y.G. Dissolution of synthetic and bovine bone-derived hydroxyapatites fabric-cated by hot-pressing / Y.G. Kim, D.S. Seo, J. K. Lee // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 255. – P. 589–592. 11. Kusmanto F. Development of composite tissue scaffolds containing naturally sourced microporous hydroxyapatite / [F. Kusmanto, G. Walker, Q. Gan et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2008. – Vol. 139. – P. 398 – 407. 12. Prabakaran K. Spectroscopic investigations on the synthesis of nano-hydroxyapatite from calcined eggshell by hydrothermal method using cationic surfactant as template / K. Prabakaran, S. Rajeswari // Spectrochimica Acta Part A. – 2009. – Vol. 74. – P. 1127 – 1134. 13. Fang Y. Microwave sintering of hydroxyapatite ceramics / [Y. Fang, D.K. Agrawal, D.M. Roy et al.] // J. Mater. Res. – 1994. – Vol. 9. – № 1. – P. 180 – 187. 14. Samar J.K. Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave radiation: Synthesis and characterization / J.K. Samar, V. Saurabh // Materials Science and Engineering. – 2010. – Vol. 30. – P. 295 – 303. 15. Wang K.-W. Microwave-assisted synthesis of hydroxyapatite hollow microspheres in aqueous solution / [K.-W. Wang, Y.-J. Zhu, F. Chen et al.] // Materials Letters. – 2011. – Vol. 65. – P. 2361 – 2363. 16. Bose S. Microwave-processed nanocrystalline hydroxyapatite: Simultaneous enhancement of mechanical and biological properties / [S. Bose, S. Dasgupta, S. Tarafder et

al.] // Acta Biomaterialia. – 2010. – № 6. – P. 3782 – 3790. **17.** Сыч Е.Е. Исследование химических, физических и технологических свойств пористых гранул биогенного гидроксиапатита / Е.Е. Сыч // Вісник НТУ «ХПІ». – 2009. – № 22. – С. 166 – 170. **18.** Rocha J.H.G. Scaffolds for bone restoration from cuttlefish / [J.H.G. Rocha, A.F. Lemos, S. Agathopoulos et al.] // Bone. – 2005. – Vol. 37. – P. 850 – 857. **19.** Oktar F.N. Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite / F.N. Oktar // Ceramics International. – 2007. – Vol. 33. – P. 1309 – 1314. **20.** Gergely G. Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell / [G. Gergely, F. We'ber, I. Luka'cs et al.] // Ceramics International. – 2010. – Vol. 36, Iss. 2. – P. 803 – 806. **21.** Lin F.-H. Preparation of a biphasic porous bioceramic by heating bovine cancellous bone with $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ addition / [F.-H. Lin, C.-J. Liao, K.-S. Chen et al.] // Biomaterials. – 1999. – Vol. 20. – P. 475 – 484. **22.** Seo D.S. Dissolution of human teeth-derived hydroxyapatite / D.S. Seo, J.K. Lee // Annals of Biomedical Engineering. – 2008. – Vol. 36, No. 1. – P. 132 – 140. **23.** Oktar F.N. Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite / F.N. Oktar // Ceramics International. – 2007. – Vol. 33. – P. 1309 – 1314. **24.** Goldstein S.A. The mechanical properties of trabecular bone: dependence on anatomic location and function / S.A. Goldstein // J. Biomechanics. – 1987. – Vol. 20, № 11 – 12. – P. 1055 – 1061.

Надійшла до редколегії 16.09.13

УДК 66.017: 546.185: 546.41: 53.092: 53.086: 66.046.44

Дослідження процесу ущільнення гідроксиапатитної кераміки при мікрохвильовому спіканні / Г.Б. ТОВСТОНОГ, О.Є. СИЧ, В.В. СКОРОХОД // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 127 – 136. – Бібліогр.: 24 назв.

В работе исследованы особенности микроволнового спекания пористой гидроксиапатитной керамики. Установлено, что применение микроволнового нагрева при 1000 °С позволяет получить керамику на основе биогенного гидроксиапатита с пористостью 35 – 46,5 %, которая на 90 – 95 % является открытой, и прочностью на сжатие 21 – 67 МПа. Показано, что увеличение давления прессования от 50 до 250 МПа способствует образованию более мелкозернистой структуры с размером частиц 0,06 – 1,37 мкм и сужению интервала существования основного количества пор до 0,2 – 0,7 мкм.

Ключевые слова: гидроксиапатит, уплотнение, пористость, микроволновое спекание, биокерамика.

In this work the characteristics of microwave sintering of porous hydroxyapatite ceramics have been investigated. It was established that use of microwave sintering at 1000 °C provides to obtain ceramics based on biogenic hydroxyapatite with porosity of 35 – 46,5 % that was 90 – 95 % open, and compressive strength 21 – 67 MPa. It was shown that increase of compacting pressure from 50 upto 250 MPa promotes the formation of a fine-grained ceramics with particle size 0,06 – 1,37 μm and reduction existence interval of the most pores down to 0,2 – 0,7 μm.

Keywords: hydroxyapatite, compression, porosity, microwave sintering, bioceramics.

Л.Е. ТРОФИМОВА, канд. техн. наук, доц., ОГАСА, Одесса,

Н.Б. УРЬЕВ, д-р хим. наук, проф., ИФХЭ РАН, Москва, Россия

ПРИМЕНЕНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ДИНАМИКЕ И В ТЕХНОЛОГИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

Предложено для описания аномального поведения некоторых дисперсных систем и материалов привлечь топологический подход, основанный на теории катастроф. Проанализированы процессы структурообразования дисперсных систем в динамических условиях. На конкретных примерах показана целесообразность использования данного методического подхода в комплексе с принятыми инструментальными способами исследования свойств структурированных дисперсий и материалов на их основе.

Ключевые слова: дисперсные системы, топологическое моделирование, структурообразование, физико-химическая динамика.

Одесской государственной академией строительства и архитектуры совместно с Лабораторией высококонцентрированных дисперсных систем Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской АН в течение ряда лет проводится комплекс исследований, цель которых – установление закономерностей образования, устойчивости и разрушения структурированных дисперсных систем в гетерогенных химико-технологических процессах получения строительных материалов с заданной структурой и прогнозируемыми эксплуатационными показателями при снижении ресурсоемкости их производства. Исследовательская программа предусматривает решение задач, связанных с описанием и анализом таких явлений, когда увеличение интенсивности технологических воздействий приводит к качественно новому поведению системы. Методологическая основа исследований – анализ процессов структурообразования дисперсных систем в динамических условиях с позиций синергетики и теории катастроф.

Математическая модель. Известно, что строительные композиты (растворы и бетоны на основе минеральных или органических вяжущих веществ, шликеры для изготовления керамики и множество подобных дисперсий) могут трактоваться как самоорганизующиеся системы, эволюция которых в пространстве и времени сопровождается образованием диссипативных структур.

© Л.Е. Трофимова, Н.Б. Урьев, 2013

Поскольку для большинства указанных выше систем характерны скачкообразные явления, обусловленные нарушением непрерывности развивающихся процессов различных типов, предлагается [1, 2] дополнить синергетический подход к изучению особенностей структурообразования методами теории катастроф, исследующей внезапные качественные перестройки систем в результате плавного изменения внешних условий или внутренних свойств.

Понимание природы аномального реологического поведения дисперсий открывает возможность реализации оптимального динамического состояния системы и соответствующего ему уровня изотропного разрушения структуры, что является необходимым условием получения материалов с заданными свойствами [3, 4]. Таким образом, вопрос об информативной интерпретации нетривиальных вискозиметрических данных практически важен для решения многих материаловедческих задач.

По классификации Г.М. Бартенева и Н.В. Ермиловой для структурированных дисперсных систем характерно существование двух типов кривых течения. Достаточно хорошо изученным реологическим кривым типа I присуща однозначная зависимость вязкости η и градиента скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ от напряжения P . У менее изученных кривых типа II наблюдаются области изменения вязкости или скорости развития деформации, которым соответствует неоднозначное изменение напряжения: падение P в определенном интервале $\dot{\epsilon}$. Такой аномальный эффект проявляется в S-образной форме указанных выше зависимостей.

Возможная трактовка аномалии процесса течения как следствия образования в деформируемой системе локального разрыва сплошности структуры (т.е. сдвиг не распространяется на весь объем дисперсии), по-видимому, впервые была дана в [3, 4]. Теория этого явления развита в [5, 6] на основе представлений о наличии в структуре локальных микродефектов, коалесценция которых в условиях сдвига обуславливает зарождение макронеоднородности. При этом учитывается соотношение времен релаксации процессов, протекающих вблизи зародыша разрыва при его развитии. Предложенный подход достаточно точно описывает основную особенность кривой $\eta(P)$ концентрированных суспензий – появление на ней при низких значениях P области «плато», связанной с образованием разрыва. Разрыв сплошности экспериментально обнаруживается [4] по резкому спаду напряжения сдвига при достижении критической для данной системы скорости деформации по

мере ее повышения в очень узком интервале значений. Последующий рост P с увеличением $\dot{\epsilon}$ отражает поведение системы только в области разрыва, а не во всем ее объеме. Такое явление приводит к искажению результатов измерений и соответственно к невозможности построения полной реологической кривой. Об этом свидетельствует отсутствие воспроизводимости кривых течения при «движении сверху вниз и наоборот» (наличие петель гистерезиса).

С целью дальнейшего развития представлений об эволюции структурированных дисперсий целесообразно дополнить [1, 2] объяснение их аномального поведения особенностями коагуляции в динамических условиях моделями синергетики и теории катастроф. Поскольку наглядной иллюстрацией кардинальных изменений в характере течения структурированных дисперсных систем являются S -изломы реологических кривых, предполагается, что их аномальный ход идентичен стандартной кривой множественных стационарных состояний. Все точки, лежащие на верхнем и нижнем участках этой кривой, относятся к устойчивым, а принадлежащие промежуточному участку – к неустойчивым стационарным состояниям в системе. Такой экстремальный характер зависимости отображает возможность существования трех стационарных режимов при одном и том же значении некоторого управляющего параметра. Точки перегиба кривой соответствуют бифуркационным значениям параметра, при которых происходят скачкообразные переключения из одного режима в другой, а также изменяется число стационарных состояний с одновременным изменением типа устойчивости, причем неустойчивые состояния на промежуточном участке практически никогда не реализуются в реальных системах. Следовательно, модельной зависимости свойственны качественные признаки, характерные в общем случае для кривых течения типа II. Необходимо отметить, что аналогия, видимо, не только внешняя, но и смысловая: в соответствии с Г.М. Бартеневым и Н.В. Ермиловой в некоторой области резкого падения вязкости η при одном и том же напряжении сдвига P наблюдаются два устойчивых и один неустойчивый режимы течения. Этот факт с точки зрения динамики и организации неравновесных систем может трактоваться, вероятно, как бистабильность. Таким образом, предполагается, что стандартную S -образную зависимость целесообразно рассматривать как наиболее адекватную модель реальной картины потери первоначальной устойчивости потока и перехода на новый устойчивый режим течения. Данное допущение в ситуациях, когда получение экспериментальных данных затруднено, позволяет прогнозировать характер реологических кривых.

В случае кривых течения, область возврата напряжений на которых обусловлена разрывом сплошности, данная модель, по всей видимости, описывает явление скачкообразного перехода деформируемой системы из состояния с практически неразрушенной структурой в качественно новое состояние со специфическим слоистым характером разрушения. «Пороговые» напряжения, при которых фиксируются видоизменения кривых течения, рассматриваются как бифуркационные. Расположенный между точками перегиба аномальный участок соответствует, скорее всего, нереализующимся состояниям объемного изотропного разрушения структуры, так как получение полной реологической кривой в диапазоне вариации эффективной вязкости $\eta_{эфф}$ от значений наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры до минимальной вязкости предельно разрушенной структуры осуществимо лишь при «чистом однородном сдвиге». Нижний участок универсальной графической зависимости в этой ситуации отвечает искаженным результатам измерений, отображающим фактически только процессы трения между ограниченными поверхностями скольжения слоями и возможного частичного разрушения структуры в непосредственно примыкающих к разрыву зонах. Такой подход в соответствии с экспериментальными данными трактует скачок на реологической кривой как следствие развития при внешних воздействиях из микронеоднородностей структуры дисперсии макронеоднородности – разрыва сплошности [1, 2, 4].

Для достаточно широкого класса дисперсных систем (в частности, на минеральных вяжущих) может быть получен полный набор реологических кривых с возрастающей S-образностью по мере увеличения концентрации твердой фазы φ , значение которой регламентирует саму вероятность возникновения разрыва сплошности и его вид. С учетом такого эффекта представляется информативным трактовать образование и развитие аномальности течения при сдвиговом деформировании как катастрофу «сборка», поскольку рассмотренная кривая стационарных состояний представляет собой ее попеременные сечения при фиксированных значениях φ . При этом стандартная модельная поверхность, обобщая отдельные эффекты, наглядно иллюстрирует качественные структурные перестройки дисперсий в ходе их эволюции в динамических условиях. Возможность такого модельного обобщения свидетельствует об общем характере рассматриваемого явления.

Необходимо отметить, что при моделировании реальных ситуаций с внезапными катастрофическими перестройками режимов следует учитывать

наличие двух основных направлений, связывающих геометрию катастроф с исследуемой системой (принципы максимального промедления и Максвелла). Выбор одного из принципов определяется природой самого явления. Так, гистерезис является одной из основных качественных особенностей катастрофы «сборка» при использовании принципа максимального промедления.

Выводы:

Решение проблемы управления технологическими процессами с участием дисперсных систем требует анализа поверхностных явлений и прежде всего контактных взаимодействий между дисперсными фазами, а значит, процессов образования и разрушения дисперсных структур в условиях динамических воздействий на системы. Привлечение новых представлений для описания дисперсных систем и материалов в динамических условиях обуславливает возможность моделирования общей картины происходящих процессов, что способствует предсказанию и изучению отдельных аномальных явлений, наблюдающихся при течении структурированных дисперсий, а также определяет направления оптимизации различных ситуаций как исследовательского, так и прикладного характера.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-00473).

Список литературы: 1. *Урьев Н.Б.* О возможности анализа кривых течения структурированных дисперсных систем с позиций теории катастроф / *Н.Б. Урьев, Л.Е. Трофимова* // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 3. – С. 411 – 417. 2. *Трофимова Л.Е.* Моделирование процессов структурообразования дисперсных систем и материалов / *Л.Е. Трофимова, Н.Б. Урьев.* – Одесса: Астропринт, 2011. – 36 с. 3. *Урьев Н.Б.* Коллоидный цементный клей и его применение в строительстве / *Н.Б. Урьев, Н.В. Михайлов.* – М.: Стройиздат, 1967. – 176 с. 4. *Урьев Н.Б.* Высококонтрированные дисперсные системы / *Н.Б. Урьев.* – М.: Химия, 1980. – 320 с. 5. *Урьев Н.Б.* Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / *Н.Б. Урьев.* – М.: Химия, 1988. – 256 с. 6. *Урьев Н.Б.* Текучесть суспензий и порошков / *Н.Б. Урьев, А.А. Потанин.* – М.: Химия, 1980. – 256 с.

Поступила в редколлегию 15.06.13

УДК 544.77:66.063.6(063)

Применение топологического моделирования в физико-химической динамике и в технологии дисперсных систем и материалов / Л.Е. ТРОФИМОВА, Н.Б. УРЬЕВ // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 137 – 142. – Бібліогр.: 6 назв.

Запропоновано для опису аномальної поведінки деяких дисперсних систем і матеріалів повернути топологічний підхід, заснований на теорії катастроф. Проаналізовані процеси структуроутворення

ня дисперсних систем в динамічних умовах. На конкретних прикладах показана доцільність застосування даного методичного підходу в комплексі з прийнятими інструментальними способами дослідження властивостей структурованих дисперсій і матеріалів на їх основі.

Ключові слова: дисперсні системи, топологічне моделювання, структуроутворення, фізико-хімічна динаміка.

It is suggested for description of aberrant behavior of some disperse systems and materials to attract the topology approach based on the theory of catastrophes. The processes of disperse systems formation are analysed in dynamic conditions. Specific examples were used to demonstrate the expediency of the use of this methodical approach in a complex with the accepted instrumental methods of research of properties of the structured disperse systems and materials on their basis.

Keywords: disperse systems, topological modeling, structure formation, physical and chemical dynamics.

УДК 622.74: 621.928.235

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРАЕКТОРИИ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛА С УЧЁТОМ ПОПЕРЕЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВИБРОГРОХОТА

В статье представлены аналитические выражения для определения траектории движения части горной массы на просеивающей поверхности грохота с регулируемой пространственной траекторией колебаний. Полученные уравнения позволяют исследовать путь перемещения частей материала разной массы и плотности.

Ключевые слова: математическая модель, траектория движения, виброгрохот, просеивающая поверхность.

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.

© В.П. Франчук, В.П. Надутый, П.В. Левченко, 2013

В результате проведенного обзора существующих конструкций вибрационных грохотов для классификации различных материалов мелкой и тонкой фракции были выделены основные направления в совершенствовании и создании новых машин данного типа, позволяющие реализовать современные требования к качеству и себестоимости выпускаемой продукции производственных объединений и частных фирм. К таким направлениям относится применение пространственного возбуждения сита, с целью создания необходимой траектории колебаний рабочего органа. При этом, правильно подобранный характер вибрации сита позволяет увеличить путь транспортирования материала по просеивающей поверхности грохота, тем самым повышая вероятность его более эффективного разделения по крупности.

В Институте геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины разработан грохот с пространственными колебаниями короба [1].

Экспериментальный грохот (рис. 1) имеет габаритные размеры деки 1500 × 500 мм и состоит из установленного на опорной раме 1 через упругие амортизаторы 2 короба 3 с просеивающей поверхностью 4. Смонтированный вибропривод 5 предназначен для создания пространственной траектории колебаний короба.

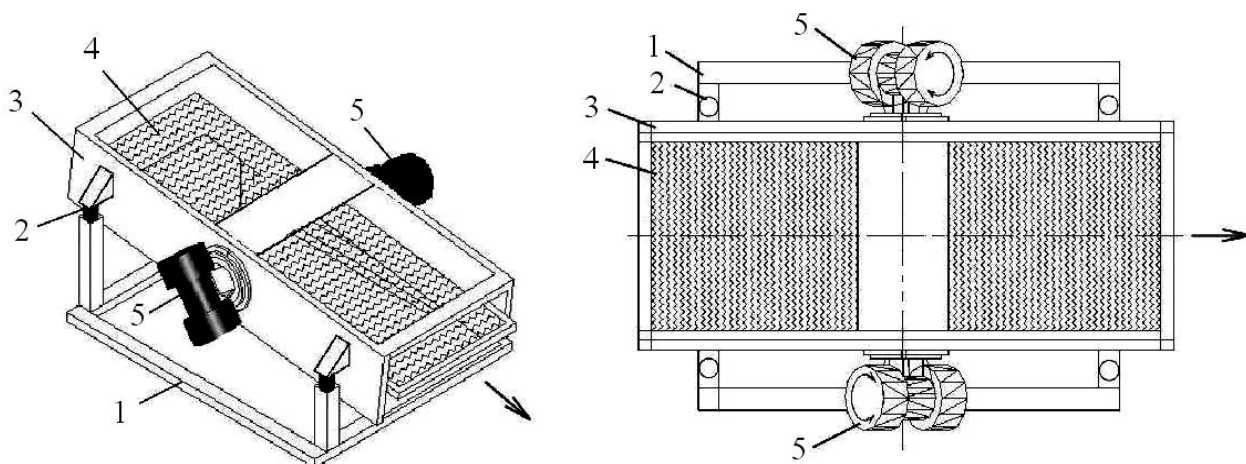


Рис. 1 – Конструкция грохота с пространственными колебаниями короба: 1 – рама; 2 – амортизаторы; 3 – короб; 4 – просеивающая поверхность; 5 – вибропривод.

Авторами [2] были проведены сравнительные испытания технологических показателей виброгрохотов с круговой, направленной и пространственной траекторией колебаний. Результаты показали, что использование дополнительных регулируемых поперечных колебаний рабочего органа виброгрохота позволяет равномерно распределить перерабатываемый материал по площади сита, и повысить эффективность классификации на 8 – 14 % и про-

изводительность грохота на 3 – 5 %.

Целью данной работы является определение траектории движения материальной частицы с учётом поперечных колебаний виброгрохота.

Расчетная схема вибрационного перемещения материальной частицы массой m по просеивающей поверхности грохота с пространственными колебаниями короба представлена на рис. 2.

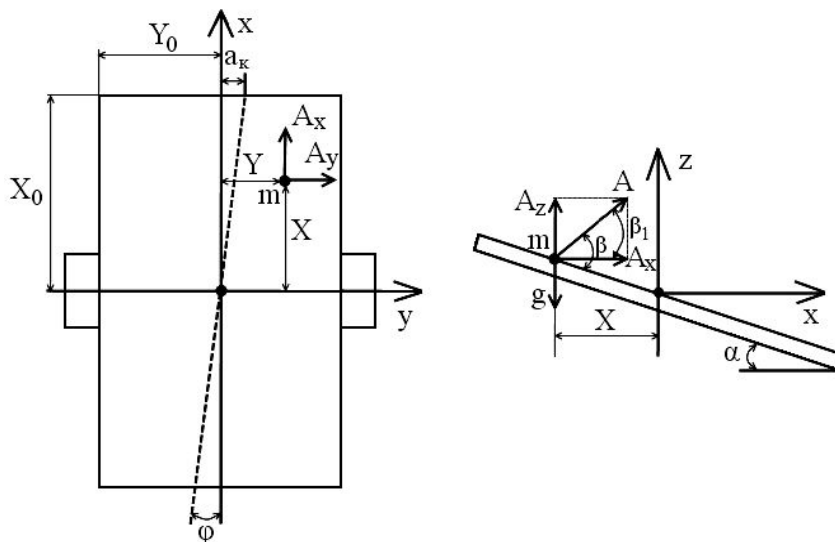


Рис. 2 – Расчётная схема вибрационного перемещения материальной частицы по просеивающей поверхности грохота с пространственными колебаниями

Движение частицы материала в трёх координатных плоскостях описывается системой уравнений [3]:

$$\begin{cases} m \cdot \ddot{x} = m \cdot A_x \cdot \omega^2 \cdot \cos \beta \cdot \sin \omega \cdot t + m \cdot g \cdot \sin \alpha; \\ m \cdot \ddot{y} = m \cdot A_y \cdot \omega^2 \cdot \sin \omega \cdot t; \\ m \cdot \ddot{z} = m \cdot A_z \cdot \omega^2 \cdot \sin \beta \cdot \sin \omega \cdot t - m \cdot g \cdot \cos \alpha, \end{cases} \quad (1)$$

где $A_x = Y \cdot a_\varphi$, $A_y = X \cdot a_\varphi$, φ – угол поворота плоскости сита относительно оси x , град, A_z – амплитуды колебаний по координатным осям, мм.

Амплитуда поворотных колебаний короба:

$$a_\varphi = \frac{a_k}{X_0},$$

где a_k – амплитуда горизонтальных колебаний на контуре короба, мм; X_0 – расстояние от центра короба к его разгрузочному торцу, мм.

Коэффициент режима виброперемещения в точке нахождения частицы:

$$\tilde{A} = \frac{A \cdot \omega^2 \cdot \sin \beta}{g \cdot \cos \alpha}, \quad (2)$$

где $A = \sqrt{A_z^2 + A_x^2}$ – результирующая амплитуда колебаний короба грохота, мм; ω – частота колебаний, c^{-1} ; $\beta = \beta_1 + \alpha$; $\beta_1 = \arctg \frac{A_z}{A_x}$ – угол направления вибрации, град.; α – угол наклона просеивающей поверхности, град.

Уравнение (2) и фазный угол отрыва материальной частицы от поверхности сита ψ_o связаны соотношением:

$$\psi_o = \arcsin \frac{1}{\tilde{A}}.$$

Из системы уравнений (1) определим закон движения частицы относительно координаты z (при $\psi = \omega \cdot t$):

$$\ddot{z} = A_z \cdot \omega^2 \cdot \sin \beta \cdot \sin \psi - g \cdot \cos \alpha;$$

$$\dot{z} = -A_z \cdot \omega \cdot \sin \beta \cdot \cos \psi - g \cdot \cos \alpha \cdot \frac{\psi}{\omega} + C_1; \quad (3)$$

$$z = -A_z \cdot \sin \beta \cdot \sin \psi - g \cdot \cos \alpha \cdot \frac{\psi^2}{2 \cdot \omega^2} + C_1 \cdot \frac{\psi}{\omega} + C_2. \quad (4)$$

Из условия отрыва материала от рабочей поверхности (начальные условия): $\dot{z} = 0; z = 0$ при $t = t_o$ ($\psi = \psi_o$) определим C_1 и C_2 из (3) и (4):

$$C_1 = A_z \cdot \omega \cdot \sin \beta \cdot \cos \psi_o + g \cdot \cos \alpha \cdot \frac{\psi_o}{\omega}; \quad (5)$$

$$C_2 = A_z \cdot \sin \beta \cdot \sin \psi_o + g \cdot \cos \alpha \cdot \frac{\psi_o^2}{2 \cdot \omega^2} - C_1 \cdot \frac{\psi_o}{\omega} = A_z \cdot \sin \beta \cdot \sin \psi_o + g \cdot \cos \alpha \cdot \frac{\psi_o^2}{2 \cdot \omega^2} - A_z \cdot \sin \beta \cdot \cos \psi_o \cdot \psi_o - g \cdot \cos \alpha \cdot \frac{\psi_o^2}{\omega^2} \quad (6)$$

Подставив значения коэффициентов (5) и (6) в уравнение (4) определим

координату z :

$$z = -A_z \cdot \sin \beta \cdot \sin \psi - g \cdot \cos \alpha \cdot \frac{\psi^2}{2 \cdot \omega^2} + A_z \cdot \omega \cdot \sin \beta \cdot \cos \psi_o \cdot \psi + g \cdot \cos \alpha \cdot \frac{\psi_o \cdot \psi}{\omega^2} + A_z \cdot \sin \beta \cdot \sin \psi_o + g \cdot \cos \alpha \cdot \frac{\psi_o^2}{2 \cdot \omega^2} - A_z \cdot \sin \beta \cdot \cos \psi_o \cdot \psi_o - g \cdot \cos \alpha \cdot \frac{\psi_o^2}{\omega^2}$$

Принимая во внимание (2) уравнение примет вид:

$$z = A_z \cdot \sin \beta \cdot \left[\sin \psi_o - \sin \psi_{\hat{a}} + \cos \psi_o \cdot (\psi_{\hat{a}} - \psi_o) - \frac{(\psi_{\hat{a}} - \psi_o)^2}{2 \cdot \tilde{A}} \right]. \quad (7)$$

Определим координату Δz встречи материальной частицы с плоскостью рабочего органа (при $\psi = \psi_{\hat{a}}$) грохота:

$$\Delta z = A_z \cdot \sin \beta \cdot \left[\sin \psi_o - \sin \psi_{\hat{a}} + \cos \psi_o \cdot (\psi_{\hat{a}} - \psi_o) - \frac{(\psi_{\hat{a}} - \psi_o)^2}{2 \cdot \tilde{A}} \right].$$

Из уравнения (7) определим фазный угол встречи частицы с поверхностью $\psi_{\hat{e}}$ при граничных условиях $z = 0$:

$$\sin \psi_o - \sin \psi_{\hat{a}} + \cos \psi_o \cdot (\psi_{\hat{a}} - \psi_o) - \frac{(\psi_{\hat{a}} - \psi_o)^2}{2 \cdot \tilde{A}} = 0. \quad (8)$$

Уравнение трансцендентное. Учитывая, что частица движется с непрерывным подбрасыванием, считаем, что $\psi_{\hat{a}}$ близок к 2π . В таком случае $\psi_{\hat{a}} = 2\pi + \Delta\psi_{\hat{a}}$. Выражение (8) преобразуется к виду:

$$\sin \psi_o - \sin(2\pi + \Delta\psi_{\hat{a}}) - \frac{(2\pi + \Delta\psi_{\hat{a}} - \psi_o)^2}{2 \cdot \tilde{A}} + \cos \psi_o \cdot (2\pi + \Delta\psi_{\hat{a}} - \psi_o) = 0.$$

Отсюда, учитывая, что при малых $\Delta\psi_{\hat{a}}$ $\sin \Delta\psi_{\hat{a}} = \Delta\psi_o$, получим:

$$\Delta\psi_{\hat{a}} = -\frac{1}{2} \cdot b + \sqrt{\left(\frac{1}{2} \cdot b\right)^2 - c},$$

где $b = 4\pi - 2 \cdot \psi_o + 2 \cdot \tilde{A} \cdot (1 - \cos \psi_o)$,

$c = 4\pi^2 + \psi_o^2 - 4\pi \cdot \psi_o - 2 \cdot \tilde{A} \cdot [\sin \psi_o + (2\pi - \psi_o) \cdot \cos \psi_o]$.

Аналогичным образом определим координаты для продольных x и поперечных y перемещений материальной частицы.

В результате расчёта получены следующие уравнения:

$$x = -A_x \cdot \cos \beta \left[\sin \psi_o - \sin \psi + \cos \psi_o (\psi - \psi_o) + \frac{\operatorname{tg} \alpha \cdot \operatorname{tg} \beta \cdot (\psi - \psi_o)^2}{2 \cdot \tilde{A}} \right];$$

$$y = A_y \cdot [\cos \psi_o \cdot (\psi - \psi_o) - \sin \psi + \sin \psi_o].$$

Координаты встречи материальной частицы с плоскостью сита (при $\psi = \psi_{\hat{a}}$):

$$\Delta x = -A_x \cdot \cos \beta \left[\sin \psi_o - \sin \psi_{\hat{a}} + \cos \psi_o (\psi_{\hat{a}} - \psi_o) + \frac{\operatorname{tg} \alpha \cdot \operatorname{tg} \beta \cdot (\psi_{\hat{a}} - \psi_o)^2}{2 \cdot \tilde{A}} \right];$$

$$\Delta y = A_y \cdot [\cos \psi_o \cdot (\psi_{\hat{a}} - \psi_o) - \sin \psi_{\hat{a}} + \sin \psi_o].$$

Полученные уравнения позволяют смоделировать траекторию движения частицы по деке грохота программными средствами «Mathcad».

Входные параметры: $A_x = 1$ мм, $A_y = 1,5$ мм, $A_z = 2$ мм, $\omega = 25$ Гц, $\beta = 60$ град., $\alpha = 12$ град. На рис. 3 представлены траектории перемещения трёх частиц материала первоначально располагающихся: на продольной оси грохота ($Y2(x)$) и равно удалённые относительно её на $0,15$ м ($Y1(x)$ и $Y3(x)$). Траектория носит волнообразный характер. Представленные аналитические выражения для определения траектории движения частицы горной массы на просеивающей поверхности грохота с регулируемой пространственной траекторией колебаний позволяют исследовать путь перемещения частиц материала, различной массы и плотности.

Выводы. Установлено, что наличие, дополнительных к продольным, поперечных колебаний рабочего органа виброгрохота позволяет увеличить путь движения частиц материала при её перемещении в сторону разгрузки, что способствует повышению эффективности грохочения. Поскольку частицы горной массы при рассеивании в этом случае находятся больше времени на просеивающей поверхности, то для сохранения показателей производительности грохота рекомендуется увеличить угол наклона рабочего органа в сторону разгрузки.

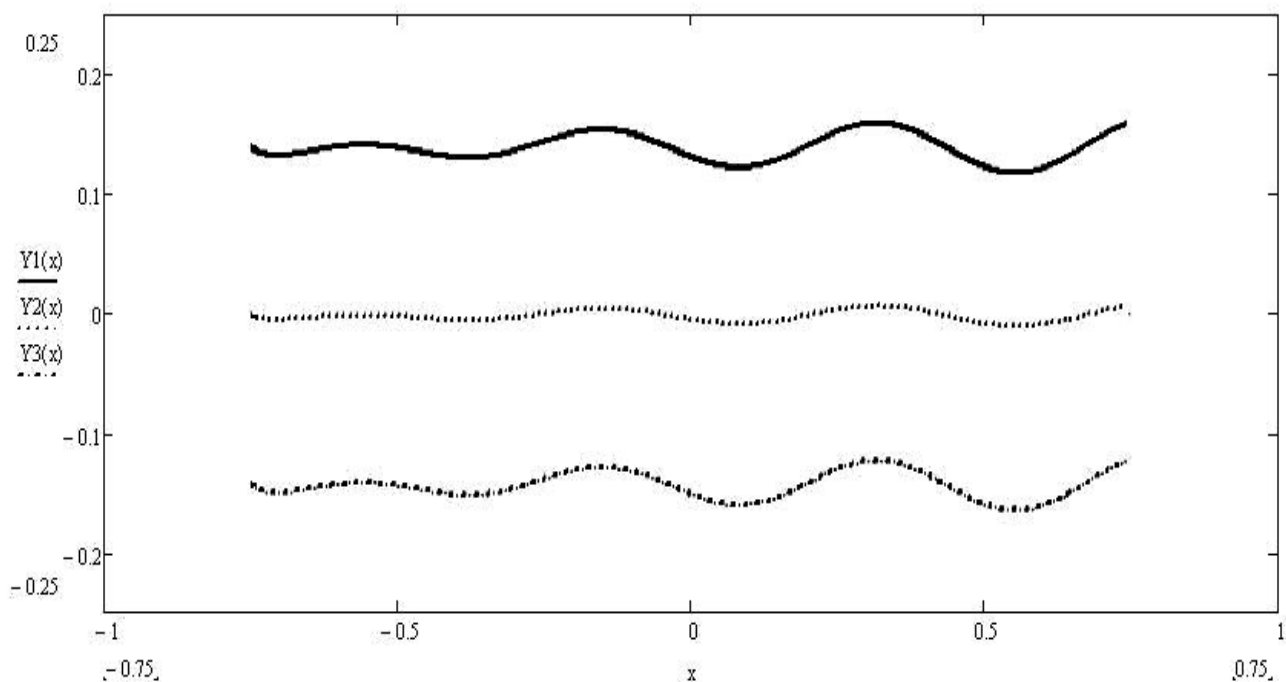


Рис. 3 – Траектории перемещения частиц материала по деке грохота в координатах ХУ

Список литературы: 1. Патент на корисну модель № 77403 UA, МПК⁸ В 07 В 1/40 (2006.01). Вібраційний грохот / *Надутый В.П., Левченко П.В.*; заявник і патентовласник ІГТМ НАНУ; заявл. 14.08.12; опубл. 11.02.13, Бюл. № 3. 2. *Франчук В.П.* Повышение технологических показателей виброгрохотов путем совершенствования динамической схемы / *В.П. Франчук, В.П. Надутый, П.В. Левченко* // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 54. – С. 64 – 70. 3. *Бухгольц Н.Н.* Основы курс теоретической механики: в 2 ч. / *Н.Н. Бухгольц.* – [8-е изд.]. – М.: Наука, 1969. – Часть 1: Кинематика, статика, динамика материальной точки. – 1969. – 468 с.

Поступила в редколлегию 15.07.13

УДК 622.74: 621.928.235

Определение траектории движения материала с учётом поперечных колебаний виброгрохота // *В.П. ФРАНЧУК, В.П. НАДУТЫЙ, П.В. ЛЕВЧЕНКО* // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 142 – 149. – Бібліогр.: 3 назв.

У статті представлені аналітичні вирази для визначення траєкторії руху частки гірської маси на просіваючій поверхні грохоту з регульованою просторовою траєкторією коливань. Отримані рівняння дозволяють досліджувати шлях переміщення часток матеріалу різної маси й щільності.

Ключові слова: математична модель, траєкторія руху, виброгрохот, просіваюча поверхня.

Analytical expressions are presented in article for definition of a movement trajectory of mountain weight particle on a sifting surface of a screen with an adjustable spatial trajectory of fluctuations. The received equations allow to investigate a way of movement of particles material of various weight and density.

Keywords: mathematical model, the trajectory movement, vibrating screen, screening surface.

М.М. ПРОКОПІВ, канд. техн. наук,
ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ,
О.В. ХАРЧЕНКО, мл. наук. співроб.,
ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ

ВПЛИВ ВЕЛИЧИНИ ВАКУУМУ ПРИ ОХОЛОДЖЕННІ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ ВК100М ПІСЛЯ КОМПРЕСІЙНОГО СПІКАННЯ ПІД ТИСКОМ ГАЗУ

Представлені результати досліджень впливу величини вакууму при охолодженні на структуру та властивості сплаву ВК100М після компресійного спікання. Показано, що оптимальна структура та максимальні фізико-механічні властивості сплаву ВК100М після компресійного спікання під тиском $P = 2,5$ МПа, отримуються при охолодженні з вакуумом $P = 1 \times 10^{-4}$ МПа.

Ключові слова: вакуум, компресійне спікання, модуль Вейбула, пори, залишкова мікропористість.

Вступ

Встановлено, що відпал незалежно від величини вакууму збільшує середній розмір зерна d_{wc} , не впливає на залишкову мікропористість і максимальний розмір крупних зерен WC , зменшує вміст кобальту в сплаві [1]. Проте не враховується, що при проведенні відпалу відбувається додатковий нагрів зразків, і це може впливати на зміну як параметрів структури, так і значень фізико-механічних властивостей. В той же час невідомо, як зміниться структура та властивості після компресійного спікання якщо охолодження провести у вакуумі, виходячи з проведених досліджень.

Тому мета даної роботи – дослідити вплив величини вакууму при охолодженні на структуру та фізико-механічні властивості сплаву ВК100М після компресійного спікання.

Методика дослідження

Для дослідження було виготовлено зразки $5 \times 5 \times 35$ мм зі стандартної суміші сплаву ВК100М (ГОСТ 3882-74) виробництва КЗТС (Росія). Для отримання рівномірного складу за вуглецем здійснювали попереднє спікання у водневому середовищі при температурі $950 - 980$ °С [2]. Вакуумно-компресійне спікання зразків проводили в напівпромисловій установці виготовленій в ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України під тиском газу ($P = 2,5$ МПа) по розро-

© М.М. Прокопів, О.В. Харченко, 2013

бленому режиму (рисунок). Тиск газу 2,5 МПа забезпечує одержання високощільної структури даного сплаву [3]. Нагрівання зразків при спіканні в інтервалі температур 900 – 1350 °С здійснювали зі швидкістю 3 – 5 град/хв.

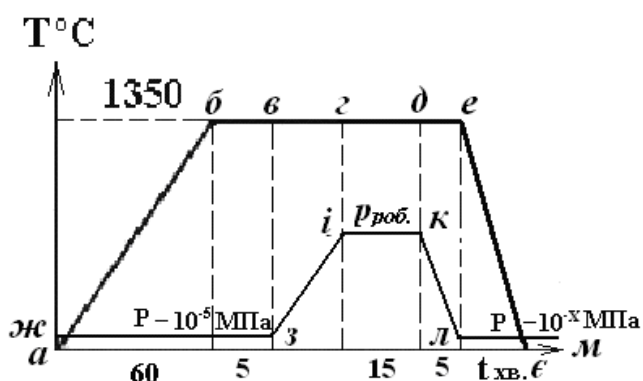


Рисунок – Графіки режимів спікання під робочим тиском та охолодження в вакуумі: а-б-в-г-д-е-є – графік зміни температури, ж-з-і-к-л-м – графік зміни тиску.

Після цього напуск азоту з балонів до тиску $P = 2,5$ МПа в робочу зону печі відбувався впродовж 10 хв. (лінії в-г-д-е). Спікання під тиском відбувається на протязі 15 хв. після чого проводимо зменшення тиску до $P = 1 \times 10^{-5}$ МПа, 1×10^{-4} МПа, 1×10^{-3} МПа (лінія к-л) при температурі спікання. Охолодження до кімнатної температури (лінія е-є) проводимо із заданим вакуумом.

Дослідження мікроструктури проводили на шліфу виготовленому на стороні зразка що не контактував з графітовою тарілкою. Дрібну мікропористість (до 50 мкм), скупчення зв'язки та зерен WC досліджували відповідно ГОСТ 9391-80 на оптичному мікроскопі МИМ-6 при збільшенні $\times 100$ та визначали на полірованих не травлених зразках. Розподілення зерен по фракціям, визначали по методу Глаголева, при збільшенні $\times 1350$ на травлених в реактиві Мураками, шліфах за допомогою оптичного мікроскопу МИМ-8М та мікроскопу ЛОМО «Метам Р-1».

Фізико-механічні властивості визначали по стандартним методикам.

Результати дослідження.

Охолодження у вакуумі з різною величиною після компресійного спікання діє аналогічно на сплав як і відпал з цим же вакуумом. Збільшення величини вакууму при охолодженні з 1×10^{-5} МПа до 1×10^{-3} МПа приводить до міграції кобальту із об'єму сплаву на поверхню. В результаті цього відбувається насичення поверхневого шару кобальтом, за рахунок зменшення його в об'ємі.

Отриманий результат дозволив уточнити величину вакууму при якому відбувається його міграція при спіканні твердих сплавів.

Структурні характеристики зразків після компресійного спікання і охолодженого під тиском, та після охолодження при різному вакуумі наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Структурні характеристики зразків

Характеристики структури	Тиск охолодження МПа			
	2,5	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
Вміст вільного вуглецю (мас. %)	0,1	0,1	0,1	немає
Ширина кобальтового прошарку, мкм	0,2 – 0,3; 0,5	0,3 – 0,5; 1,0	0,2 – 0,5	0,2 – 0,3
Середній розмір зерен WC d_{wc} , мкм	1,43	1,50	1,52	1,55
Об'ємна доля пор, %	B1 0,2	B1 0,2	A2 0,1	A2 0,1
Максимальний розмір окремих зерен WC, мкм	10 – 12	12 – 15	12 – 15	12 – 15
Вміст кобальту (мас. %)	9,9	9,9	9,5	8,9
Розмір пор більше 50 мкм	54, 65	–	–	–

За середнім розміром зерен WC сплав охолоджений у вакуумі $P = 1 \times 10^{-5}$ МПа відповідає максимальному значенню допустимого (1,1 – 1,5) інтервалу розмірів стандартних сплавів групи OM. Разом з тим, залишкова мікропористість значно менша ніж після спікання цього ж сплаву, в вакуумі, але вища ніж мікропористість (A1-0,01) сплавів закордонного виробництва. До того ж в структурі відсутні окремі великі пори розміром > 50 мкм, що характерно для структури сплаву після спікання під тиском.

Наявність окремих великих (12 – 15 мкм) зерен карбиду вольфраму, а також окремих до (1,0 мкм) кобальтової фази вказує на неоднорідність отриманої структури, що формується в процесі спікання.

Це характеризує нерівномірність структури по всьому об'єму сплаву, і як наслідок зниження фізико-механічних характеристик від максимально можливих.

Збільшення вакууму до $P = 1 \times 10^{-4}$ та 1×10^{-3} МПа залишає вміст вільного вуглецю на рівні 0,1 %, та максимальний розмір зерен WC – $12 \div 15$ мкм. Зменшує ширину кобальтового прошарку до 0,2 – 0,5 та 0,2 – 0,3 мкм відповідно. Проте збільшує середній розмір зерна до 1,55 мкм при вакуумі $P = 1 \times 10^{-3}$ МПа.

Разом з тим відбувається зменшення кобальту в об'ємі сплаву до 8,9 (мас. %) при охолодженні у вакуумі з $P = 1 \times 10^{-3}$ МПа.

Фізико-механічні властивості представлені в табл. 2.

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості

Властивості	Тиск охолодження МПа			
	2,5	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
Коерцитивна сила H_c кА/м	16,6	16,6	16,6	16,8
Межа міцності при згині R_{bm} МПа	1920	2140	2150	1920
Твердість HRA	89,7	89,7	89,8	89,9
Коефіцієнт тріщиностійкості K_{IC} МПа·м ^{1/2}	11,5	12,4	12,8	11,8
Модуль Вейбула m	10	17	20	11

Як видно з табл. 2 охолодження у вакуумі 1×10^{-5} МПа на 120 МПа збільшується межа міцності при згині, та суттєво на $0,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ тріщиностійкість сплаву. Коерцитивна сила при цьому залишається незмінною.

Подальше збільшення вакууму до 1×10^{-4} МПа підвищує тріщиностійкість на $0,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ не впливає на межу міцності при згині та коерцитивну силу.

При охолодженні з вакуумом $P = 1 \times 10^{-3}$ МПа із збереженням значення коерцитивної сили і твердості відбувається зменшення границі міцності при згині та тріщиностійкості на рівень значення зразків охолоджених під тиском.

Обговорення результатів

Збільшення вакууму при охолодженні після компресійного спікання під тиском $P = 2,5$ МПа від 1×10^{-5} до 1×10^{-3} МПа приводить до міграції кобальту із об'єму сплаву на поверхню, а також до скупчення його в об'ємі що підтверджують результати досліджень опубліковані в [5]. Як результат відбувається збільшення середнього розміру зерна WC внаслідок збільшення рекристалізації через рідку фазу.

Несуттєве підвищення межі міцності у зразків після охолодження у вакуумі 1×10^{-4} МПа можна пояснити незначним збільшення середнього розміру зерен карбїду вольфраму.

Збереження на одному рівні коерцитивної сили можливо пов'язане з компенсацією двох факторів: збільшення середнього розміру зерен карбїду вольфраму, що повинно збільшити силу, а з іншої сторони, можливим очищенням кобальтової зв'язки від розчинених у кобальті газів.

В той же час значне на $0,9$ підвищення тріщиностійкості, що не корелюється із збільшенням твердості, лише пов'язано з дегазацією газів із його об'єму, аналогічно, як це відбувається зі зразками після водневого спікання.

Разом з тим, зменшення межі міцності, тріщиностійкості та збільшення

твердості при збільшенні вакууму до $P = 1 \times 10^{-3}$ МПа пояснюється зменшенням вмісту кобальту в структурі сплаву [5].

Висновки

1. Охолодження у вакуумі при величині $P = 1 \times 10^{-5}$ МПа після компресійного спікання ліквідує пори більше 50 мкм, збільшує межу міцності при згині, та тріщиностійкість в 1,1 рази, порівнянно із охолодженням під тиском газу. Збільшується модуль Вейбула з 10 при охолодженні під тиском до 17

2. Охолодження у вакуумі при величині $P = 1 \times 10^{-4}$ МПа після компресійного спікання збільшує межу міцності при згині в 1,1 рази, тріщиностійкість в 1,1 рази та твердість на 0,3 сплаву ВК100М в порівнянні з зразками охолодженими під тиском газу 2,5 МПа. Збільшується модуль Вейбула з 17 при охолодженні з вакуумом $P = 1 \times 10^{-5}$ МПа до 20.

3. При збільшенні величини вакууму до $P = 1 \times 10^{-3}$ МПа межа міцності при згині, коефіцієнт тріщиностійкості зменшується до значення вихідних значень.

Список літератури: 1. Прокопів М.М. Вплив величини вакууму при відпалі вище лінії солідусу на структуру та фізико-механічні властивості сплаву ВК100М після компресійного спікання / М.М. Прокопів, О.В. Харченко // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – 2012. – № 15. – С. XX – XX. 2. Бондаренко В.П. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде / В.П. Бондаренко, Э.Г. Павлоцкая. – К.: Наук. Думка, 1995. – 204 с. 3. Фальковский В.А. Твердые сплавы / В.А. Фальковский, Л.И. Клячко. – М.; Изд. Дом «Руда и металлы», 2005. – 414 с. 4. Прокопів Н.М. Влияние условий спекания на структуру и физико-механические свойства особомелкозернистого твердого сплава ВК 100М / Н.М. Прокопів, Л.И. Александрова, О.В. Харченко // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – 2008. – Вып. 11. – С. 337—344. 5. Лисовский А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах / А.Ф. Лисовский. – К.: Наукова думка, 1984. – 256 с.

Надійшла до редколегії 22.08.13

УКД 621.793.5

Вплив величини вакууму при охолодженні на структуру та властивості сплаву вком після компресійного спікання під тиском газу / М.М. ПРОКОПІВ, О.В. ХАРЧЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 149 – 154. – Бібліогр.: 5 назв.

Представленные результаты исследований влияния величины вакуума при охлаждении на структуру и свойства сплава ВК100М после компрессионного спекания. Показано, что оптималь-

ная структура и максимальные физико-механические свойства сплава VK100M после компрессионного спекания под давлением $P = 2,5$ МПа, получают при охлаждении с вакуумом $P = 1 \times 10^{-4}$ МПа.

Ключевые слова: вакуум, компрессионное спекание, модуль Вейбула, поры, остаточная микропористость.

Presented results of researches of influence of size of vacuum at cooling on a structure and properties of alloy of VK100M after compression sintering. It is noted that optimum structure and maximal fiziko-mechanical properties of alloy of VK100M after compression sintering force-feed $P = 2,5$ MPa, turn out at cooling with the vacuum of $P = 1 \times 10^{-4}$ MPa.

Keywords: vacuum, compression sintering, module of Weibull, pores, remaining microporosity.

УДК 621.762.2:621.926.54

Г.А. БАГЛЮК, д-р техн. наук, ст. науч. сотруду., ИПМ НАНУ, Киев,

А.А. ХОМЕНКО, вед. инж., ИПМ НАНУ, Киев,

Д.А. ГОНЧАРУК, мл. науч. сотруду., ИПМ НАНУ, Киев

НОВЫЕ КОНСТРУКЦИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Проанализированы основные тенденции в усовершенствовании высокоэнергетических мельниц для тонкого помола. Выделены основные возможные пути решения проблем, связанных с недостатками известных высокоэнергетических дезинтеграторов. Проведен обзор и анализ последних нововведений в области высокоэнергетического помола.

Ключевые слова: высокоэнергетическое измельчение, мельница, порошковые материалы, тонкий помол.

1. Введение

Порошки, близкие за химическим составом, могут иметь различные свойства, которые определяются методом получения порошка. Таким образом, становится актуальной задача исследования методов и режимов получения порошков, а в частности конструктивных особенностей аппаратов для получения и обработки порошков.

Наибольшее распространение, благодаря своей производительности и экономности в ресурсах, получили механические методы получения порошков и устройства для механического получения порошков.

© Г.А. Баглюк, А.А. Хоменко, Д.А. Гончарук, 2013

2. Постановка задачи

Для получения тонкого помола необходимо обеспечить процесс высокоэнергетического размола, при котором большие объемы энергии тратятся на измельчение частиц, чем и достигается конечный малый размер частиц и небольшой разброс в их размере.

Оборудование, используемое для высокоэнергетического помола, может быть условно разделено на несколько основных типов: это барабанные шаровые мельницы, вибрационные мельницы, планетарные шаровые мельницы и атриторы.

Основной тенденцией в тонком помоле за последнее время стали мельницы, имеющие вибрационный тип измельчения.

Могут встречаться разнообразные комбинации, призванные усовершенствовать существующие конструкции и избавиться от недостатков своих прототипов.

Для оценки современного уровня техники в порошковой металлургии, а в частности, получении порошков высокого качества, необходимо провести исследования существующих аппаратов для механического измельчения.

3. Обзор последних публикаций и анализ существующих изобретений

В ИПМ НАНУ предложен вариант вибрационной мельницы [1].

От классического варианта вибрационной мельницы, описанного, к примеру, в [2, 3], отличается наличием двух помольных камер, размещенных горизонтально, и двух кинематических пар, каждая из которых включает в себя подшипник и внешнее кольцо, жестко связанное штангой с передним фланцем одной из помольных камер, причем задние фланцы помольных камер присоединены к раме с помощью упругой подвески.

Подобная конструкция вибрационной мельницы способствует интенсификации размола вследствие увеличения количества ударных взаимодействий помольных тел с частицами измельчаемого материала, увеличению продуктивности размола и уменьшению износа помольных тел.

Однако при анализе предложенной конструкции выявляются определенные недостатки, например, громоздкость конструкции, пропорционально увеличивающаяся с увеличением размеров эксцентриков, необходимость значительного усиления рабочих узлов.

Самым существенным недостатком предложенной конструкции является недостаточная степень вибрационного воздействия, обусловленная малым

эксцентриситетом входящих в конструкцию эксцентриков.

Авторы [4] предложили вариант вибрационной мельницы, который представляет собой вертикально установленный цилиндрический корпус с мелющими телами, которому сообщаются колебания вдоль его оси, вызванные инерционным или эксцентриковым вибровозбудителем.

Мельница устанавливается на основании с помощью упругих элементов.

Преимуществами данной конструкции является то, что частички размываемого материала измельчаются, в основном, за счет ударного взаимодействия размольных тел с материалом при минимальном стирающем воздействии.

Однако конструкция имеет определенные недостатки, к примеру, то, что за каждый цикл колебаний максимальный импульс нагрузки на материал реализуется только единожды.

Это в некоторой степени уменьшает уровень энергонапряженности и интенсивность и продуктивность измельчения.

Также недостатком данной конструкции является динамическая несбалансированность.

Авторы [5] предлагают конструкцию валковой вибрационной мельницы, которая содержит подпружиненный цилиндрический корпус с соосно установленным в нем с зазором конусным валком с многозаходной винтовой навивкой с уклоном в сторону разгрузки материала, а также загрузочный и разгрузочный лотки, вибровозбудитель.

Шаг многозаходной винтовой навивки увеличивается в сторону загрузки материала.

За счет вертикального размещения цилиндрических оболочек и синхронизации работы вибровозбудителя и конусных валков конструкция позволяет увеличить продуктивность работы мельницы и повысить степень измельчения материала.

К недостаткам конструкции можно отнести недостаточность интенсивности размола, проявляющуюся вследствие невозможности использования помольных тел.

Авторами [6] предложена конструкция вибрационной мельницы, которая содержит две подпружиненные помольные камеры с загрузочными и разгрузочными горловинами, размещенные эксцентрично относительно центральной стойки, и дебалансы.

Подобное размещение помольных камер обусловлено возможностью со-

вершения ими угловых колебаний относительно центральной стойки.

Подобная конструкция значительно увеличивает интенсивность размола относительно своих прототипов за счет увеличения ударных взаимодействий помольных тел с обрабатываемым материалом, однако обладает рядом недостатков, таких как сложность обеспечения балансировки конструкции, а также невозможность использования непрерывной обработки измельчаемого материала.

При анализе преимуществ и недостатков предложенных конструктивных усовершенствований высокоэнергетических вибрационных мельниц становится очевидным то, что при попытке увеличения интенсивности размола конструкторы не могут предложить такой вариант конструкции, при которой достигается достаточная сбалансированность мельницы, а, в свою очередь, при достижении конструкционной сбалансированности практически невозможно достигнуть интенсификации размола.

Таким образом, кроме усовершенствования непосредственно конструкций вибрационных мельниц, широкое распространение получили попытки усовершенствовать технологические режимы работы мельниц.

Авторы [7] предлагают следующую конструкцию вибрационной мельницы.

Мельница включает в себя помольный контейнер с помольными телами, соединенный с корпусом, который установлен с помощью упругих элементов на неподвижной основе, и два дебалансных вибропривода, каждый из которых содержит приводной вал с индивидуальным приводом вращения с возможностью независимого изменения угловой скорости и направления вращения приводного вала, а также дебалансы на приводном валу, причем их виброприводы установлены в диаметральной плоскости относительно боковых стенок помольного контейнера.

Изобретение обеспечивает увеличение продуктивности вибрационной мельницы за счет генерирования неоднородного поля траекторий колебаний помольной трубы.

Однако конструкция также имеет определенные недостатки, выражающиеся в сложности синхронизации работы дебалансов.

Авторы [8] предлагают конструкцию адаптивной вибрационной мельницы, в которой используются автоматические средства корректирования рабочего режима мельницы.

Преимуществами данного изобретения является обеспечение постоянно-

го резонансного режима работы мельницы и стабилизация во времени заранее заданных технологически оптимальных параметров вибрационного поля двухконтейнерной рабочей камеры, что в свою очередь обеспечивает минимальные энергозатраты и увеличение качества размола.

К недостаткам данной концепции следует, однако, отнести необходимость использования специального двигателя, и использование опережающего закона регулирования, при котором происходит резкое регулирование.

Последнее, впрочем, решается использованием ПИД-регуляторов.

При анализе преимуществ и недостатков указанных изобретений можно сделать вывод, что модификации, произведенные на уровне изменения режимов размола, а также изучение характера взаимодействий, происходящих при размоле, представляется более перспективным направлением, чем исключительно

конструкционные изменения высокоэнергетических мельниц.

Таким образом, главной тенденцией в современных пробах усовершенствования вибрационных мельниц различных типов необходимо признать попытки повлиять на характер взаимодействий и волновые процессы, происходящие во время размола.

Выводы

На сегодняшний день существует две основные тенденции в усовершенствовании высокоэнергетических мельниц, в частности мельниц вибрационного типа.

Однако анализ последних изобретений показывает, что если модификации происходят не на уровне изменения режимов размола, изменение исключительно конструкций не позволяет значительно изменить режим размола.

При конструировании мельниц стоит опираться не столько на интенсивность размола, сколько на характер воздействий, рассчитывать волновые процессы и более досконально изучать взаимодействия, происходящие во время процесса размола.

Перспективным направлением является реализация определенных режимов воздействия помольных тел или других рабочих органов на обрабатываемый материал.

Список литературы: 1. Пат. UA 50786 U, Украина, МПК В02С 19/00. Вібраційний млин / Коваль В.М., Баглюк Г.А., Куровский В.Я. и др.; заявитель и патентообладатель Институт проблем материаловедения НАНУ. – № u200913072; заявл. 15.12.09; опубл. 25.06.10, Бюл. № 12. 2. Сердюк Г.Г. Технология порошко-

вой метал-лургии: учеб. пособие / Г. Г. Сердюк, Л.И. Свистун. – Краснодар: «Куб. ГТУ», 2005. – Ч 1: Порошки. – 2005. – 240 с. 3. Осокин Е.Н. Процессы порошковой металлургии: курс лекций / Е.Н. Осокин, О.А. Артемьева. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 421 с. 4. Франчук В.П. Измельчение материалов порошковой металлургии в вибрационной мельнице // [В.П. Франчук, А.Г. Кухар, Л.И. Ларина и др.] // Порошковая металлургия. – 1988. – № 8. – С. 11 – 15. 5. Пат. UA 67950 U, Украина, МПК В02С 2/00 В02С 15/00. Вертикальный внутрішньовалковий млин вібраційного типу / Надутый В.П., Сухарев В.В.; заявитель и патентообладатель Институт геотехнической механики им. М. С. Полякова НАНУ. – № u201109860, заявл. 08.08.11; опубл. 12.03.12, Бюл. № 5. 6. Пат. UA 80872 U, Украина, МПК В02С 25/00. Вібраційний млин / Веселовская Н.Р., Янович В.П., Янович Л.П.; заявитель и патентообладатель Винницкий национальный аграрный университет. – № u201300048, заявл. 02.01.13; опубл. 10.06.13, Бюл. № 11. 7. Пат. UA 100756 С2, Украина, МПК В02С 19/16. Вібраційний млин / Букин С.Л., Букина А.С.; заявитель и патентообладатель Букин С.Л., Букина А.С. – № a201101521, заявл. 10.02.11; опубл. 25.01.13, Бюл. № 2. 8. Пат. UA 101196 С2, Украина, МПК В02С 19/16. Адаптивний вібраційний млин / Чубик Р.В., Ярошенко Л.В., Яремчук А.С.; заявитель и патентообладатель Винницкий национальный аграрный университет. – № a201015004, заявл. 13.12.10; опубл. 11.03.13, Бюл. № 5.

Поступила в редколлегию 19.08.2013

УДК 621.762.2:621.926.54

Новые конструкции высокоэнергетических устройств для тонкого измельчения порошковых материалов / Г.А. БАГЛЮК, А.А. ХОМЕНКО, Д.А. ГОНЧАРУК // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 154 – 159. – Бібліогр.: 8 назв.

Проаналізовано основні тенденції в удосконаленні високоенергетичних млинів для тонкого помолу. Виділено основні можливі шляхи рішення проблем, пов'язаних з недоліками відомих високоенергетичних дезінтеграторів. Проведено огляд й аналіз останніх нововведень в області високоенергетичного розмелу.

Ключові слова: високоенергетичне подрібнення, млин, порошкові матеріали, тонкий помел.

Analysis of the main trends in the improvement of high-energy mills for fine grinding are presented. The basic possible solutions to problems associated with the disadvantages of the known high-energy shredders. The review and the analysis of the latest innovations in the field of high-energy milling are presented.

Keywords: high-energy growing, mill, powder-like materials, thin grade shallow.

С.В. ЛИТОВЧЕНКО, канд. техн. наук, доц.,

ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков,

В.А. ЧИШКАЛА, канд. техн. наук, доц.,

ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков

АНАЛИЗ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗ В ДИФФУЗИОННЫХ СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ ПРИ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

В работе предпринята попытка сравнения теоретического расчета и экспериментальных данных по фазовым изменениям в силицидных покрытиях на молибдене и вольфраме. Для предотвращения недопустимых изменений необходимо предвидеть эволюцию структуры при формировании покрытия и в процессе эксплуатации композита. В работе проанализированы фазовые изменения, определяющие деградацию защитных свойств покрытия.

Ключевые слова: молибден, вольфрам, покрытия, силициды, фазы.

Вступление. Реализация новых технических решений зачастую сдерживается отсутствием материалов, обладающих требуемым комплексом физико-химических свойств. Не менее важным является сохранение приемлемых показателей этих свойств в эксплуатационных условиях при комплексном действии ряда разрушающих факторов (например, механических нагрузок, высоких температур, коррозии, облучения и др.). Сегодня весьма распространенным вариантом преодоления указанных проблем является использование композиционных материалов [1, 2].

Состояние проблемы. Композиции, составленные из тугоплавкой металлической основы и защитного силицидного покрытия, могут обеспечивать долговременную работоспособность изделий различного технического назначения в окислительных средах при температурах выше 1500 °С [3, 4].

Достижение наилучших эксплуатационных характеристик композитных изделий невозможно без оптимизации технологического процесса их получения, которая базируется на адекватном теоретическом представлении происходящих физико-химических процессов, прогнозировании возможных структурно-фазовых изменений в материале, экспериментальной проверке такого прогнозирования и при необходимости его корректировке, а затем определении на основе всего этого параметров корректирования технологических операций.

© С.В. Литовченко, В.А. Чишкала, 2013

Постановка задачи. Известно, что потенциальные возможности защитного действия силицидных покрытий на тугоплавких металлах ограничиваются рядом факторов, одним из которых является так называемое перераспределение фаз (т.е. изменение фазового состава и структуры композиции вследствие интенсификации диффузионных процессов при высокотемпературной эксплуатации) [5, 6].

В настоящее время наиболее распространенными являются защитные силицидные покрытия, состоящие в основном (либо полностью) из высших силицидов, наиболее богатых кремнием.

Для таких тугоплавких металлов, как молибден или вольфрам, таковыми являются дисилициды – MoSi_2 и WSi_2 .

Эти соединения служат источником кремния при дальнейших диффузионных процессах в композите, вследствие которых возможно образование и активный рост менее богатых кремнием низших силицидных фаз.

Теряя кремний, дисилициды превращаются в низшие силициды (соответственно Mo_5Si_3 и W_5Si_3) с меньшим удельным объемом. Насыщаемый металл, напротив, превращается в силицид с большим объемом.

Таким образом, при высокотемпературной эксплуатации изделий из молибдена или вольфрама с дисилицидными покрытиями в окислительной атмосфере (например, в воздухе) в некоторый момент времени формируется промежуточное состояние, соответствующее слоистому композиту состава $\text{Me} - \text{Me}_5\text{Si}_3 - \text{MeSi}_2 - \text{Me}_5\text{Si}_3 - \text{SiO}_2$ (здесь $\text{Me} - \text{Mo}$ или W), граничащему с окислительной средой (рис. 1).



Рис. 1 – Возможное послойное расположение фаз в силицидном многофазном покрытии

Обобщенная постановка задачи о формировании многослойных диффузионных композиций для произвольной двухэлементной системы при ее высокотемпературном взаимодействии с окислительной средой была рассмотрена в работе [7], где были получены уравнения для расчета координат межфазных границ, скоростей перемещения этих границ, а также математически сформулированы краевые условия для этих уравнений.

Для решения задачи были сделаны определенные упрощения.

Предполагалось сохранение химического равновесия на межфазных границах, постоянство концентрации элементов в подвергнутом диффузионному растворению высшем соединении, независимость этого диффузионного растворения фазы в каждую сторону (в атмосферу и в металлическую подложку), незначительность вклада диффузии по вакансиям основного металла.

Отметим, что такие предположения вполне корректны, так как достаточно часто соответствуют условиям, наблюдавшимся в экспериментах по диффузии и при практическом высокотемпературном использовании слоистых материалов.

С учетом сделанных предположений были решены уравнения работы [7] и выведены условия роста промежуточных соединений в системе [8].

Исследование и результаты. Сохраняя использованные в работах [7, 8] условные обозначения, применим полученные в работе [8] выражения (17)

$$\sigma(\alpha\delta - \gamma\beta)\mu_{B_e} + \alpha\rho\mu_3 > \varepsilon(\alpha\delta - \gamma\beta)\mu_1 + \gamma\rho\varepsilon\mu \quad (1)$$

$$(\alpha\delta - \gamma\beta)\mu_5 + \beta\mu_3 > \delta\mu \quad (2)$$

для анализа эволюции дисилицидных покрытий на молибдене и вольфраме при высокотемпературной эксплуатации в кислородосодержащей атмосфере.

Промежуточное состояние системы, соответствующее упомянутому выше слоистому композиту состава $Me - Me_5Si_3 - MeSi_2 - Me_5Si_3 - SiO_2$ (рис. 1), в выражениях (1) и (2) соответствует значениям

$$\rho = \gamma = 1; \varepsilon = \sigma = \delta = 2; \beta = 3; \alpha = 5.$$

Такое соответствие можно корректно применять для образцов цилиндрической формы в случаях, когда радиус цилиндра существенно превосходит толщину покрытия.

На рис. 1 внешняя кислородосодержащая среда обозначена как «Фаза 0», Me – молибден или вольфрам, кроме номеров фаз на схеме приведены вещества, участвующие в реакциях.

В соответствии с выражениями (5) и (6) в [8] рассмотрение нашей системы приводит к таким выражениям для скоростей перемещения слоев:

$$\dot{G}_5^3 = \dot{G}_4^3 - V_{5,4} = -\sqrt{\frac{5}{21} \frac{D(C_4^4 - C)}{t} \frac{2N_5 - 7N}{2N_5}} \quad (3)$$

$$\dot{G}_5^4 = \sqrt{\frac{35 D (C_4^4 - C)}{3 t}} \frac{N}{2N_5} \quad (4)$$

Для анализа приемлемости сделанных расчетов были проведены экспериментальные исследования фазовых изменений в композитах тугоплавкий металл – силицидное покрытие.

Вакуумным силицированием в порошке кремния были получены цилиндрические образцы молибдена и вольфрама с дисилицидными покрытиями. Диаметр исходных прутков металлов составлял 6 мм, длина – 250 – 300 мм.

Силицирование проводили при температурах 1150 – 1300 °С.

Длительность отжигов составляла до 40 часов.

Необходимую толщину дисилицидного слоя (80 – 550 мкм) получали варьированием температуры и длительности процесса, основываясь на известных данных [9, 10] по кинетике вакуумного насыщения молибдена и вольфрама.

Для обеспечения максимального соответствия сравниваемых объектов одновременно готовили партии по 12 образцов.

По данным металлографического анализа (МИМ-8) разброс средней толщины дисилицидного слоя в образцах одной партии не превышал 4 %.

Образцы нагревали в воздушной среде прямым пропусканием тока до температуры 1820 °С, которую контролировали пирометрическим способом (ЭОП-66, «Промінь»), выдерживали в течение 1 – 60 часов, после чего металлографическим анализом фиксировали произошедшие в композите изменения, фазы также идентифицировали рентгеновскими методами (ДРОН-3).

Экспериментальные кривые изменения положения границ фаз относительно исходного положения границы молибденовой подложки и дисилицидного слоя, т.е. величины $G_5^i(t)$, близки к параболическим (соответствует идеальной диффузионной теории).

При временах отжига по крайней мере до 20 часов наблюдается достаточно хорошее согласие теоретических и экспериментальных результатов, особенно для дисилицидных покрытий на молибденовой подложке (рис. 2).

Аналогичная картина наблюдается при перераспределении фаз в силицидном покрытии на вольфраме, особенно в поведении дисилицидной фазы.

Естественно, что там присутствуют только силицидные фазы WSi_2 и W_5Si_3 , несколько тоньше слой диоксида кремния.

Анализ результатов. Для анализа выражений (3) и (4) сначала рассмотрим второй сомножитель в формуле (3).

Для системы кремний – тугоплавкий металл (молибден или вольфрам) легко убедиться в справедливости соотношения

$$2N_5 - 7N \approx 2 \frac{\rho_5}{A_{Me}} - 7 \frac{\rho}{5A_{Me} + 3A_{Si}} > 0 \quad (5)$$

Здесь в числителях слагаемых стоят соответствующие плотности ρ при нужной температуре, а в знаменателях – атомные веса соответствующих элементов.

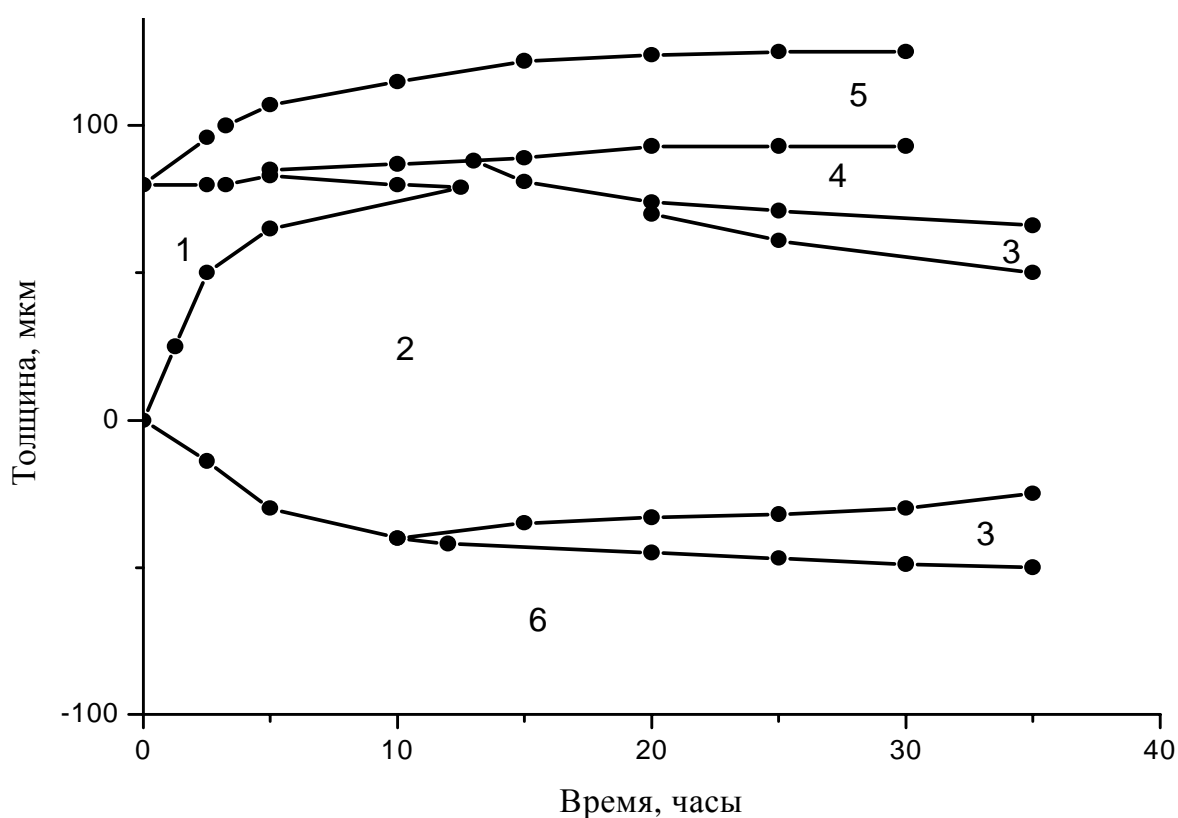


Рис. 2 – Перераспределение фаз в тонкослойном (80 мкм) покрытии MoSi₂ на молибдене в процессе окисления на воздухе при 1820 °С: 1 – MoSi₂, 2 – Mo₅Si₃, 3 – Mo₃Si, 4 – пористый Mo+ SiO₂, 5 – SiO₂, 6 – Mo.

Проведенные по выражениям (3) и (5) вычисления показывают, что $\dot{G}_5^3 < 0$; $\dot{G}_5^4 > 0$. Это означает, что образовавшаяся между дисилицидом и металлической основой прослойка фазы Me₅Si₃ будет расти на обеих границах, «погружаясь» в основу и «разбавляя» часть дисилицида. Такое двустороннее расширение фазы Me₅Si₃ хорошо заметно на экспериментальных кривых (зо-

на 2 на рис. 2). К аналогичным выводам приводит и анализ экспериментальных данных по кинетике фазовых изменений в силицидных покрытиях, полученных ранее как нами, так и другими авторами [11 – 13].

Аналогичное сравнение для знаков скоростей движения слоя диоксида кремния, внешней прослойки низшего силицида Me_5Si_3 и остающейся прослойки дисилицида относительно металлической подложки (т.е. величин \dot{G}_5^0 , \dot{G}_5^1 , \dot{G}_5^2) провести не удается.

Из формул (7), (9), (16) работы [8] получается следующее соотношение для силицидного покрытия на молибдене:

$$\left| \dot{G}_5^3 \right| / \left| \dot{G}_5^4 \right| = 1,1 \quad (6)$$

$$3,7 \dot{G}^1 = 2,7 \dot{G}^2 + \dot{G}^0; \quad (7)$$

Для силицидного покрытия на вольфраме получаем

$$\left| \dot{G}_5^3 \right| / \left| \dot{G}_5^4 \right| = 0,9 \quad (8)$$

$$5 \dot{G}^1 = 2,2 \dot{G}^2 + 1,3 \dot{G}^3 + 1,5 \dot{G}^4 \quad (9)$$

Выводы.

Необходимо отметить, что при достаточно хорошем общем соответствии расчетных и экспериментальных данных перераспределения фаз в начальный период высокотемпературного окисления, полученных разными авторами, наблюдается весьма существенный разброс как по срокам существования отдельных фаз, так и по фазовым изменениям при достаточно длительном окислении (более 40 – 50 часов).

Это в первую очередь относится к данным по низшим силицидным фазам в системе кремний – молибден (Mo_5Si_3 , Mo_3Si), по длительности существования дисилицидных фаз в композите, по росту диоксида кремния.

Поскольку структурно-фазовое состояние композиций тугоплавких металлов – силицидное покрытие определяется целым рядом факторов (например таких, как исходная структура металлической подложки, форма и размер образца, технологические особенности способа силицирования и применяющегося оборудования, особенности проведения окисления, его режим, скорость

нагрева, температура выдержки и др.), эти факторы могут оказывать влияние друг на друга и далеко не всегда подробно описываются в публикациях, зачастую сравнению подвергаются весьма различающиеся по состоянию объекты, что в первую очередь и является причиной расхождения данных, полученных разными авторами.

Кроме того, при сравнении теоретических результатов с опубликованными данными необходимо учитывать особенности рассмотрения и использованных в каждом случае подходов. Так, например, в работах [14, 15] совершенно не конкретизировался механизм массопереноса, а на границах предполагались только химические реакции первого порядка, в которые вступает весь элемент (как избыточный, так и стехиометрически связанный). При этом кинетические соотношения получаются одинаковыми, в работе [8] – это выражения (8), (10), (15), также по порядку величины совпадают выражения для толщин фаз при больших временах.

Например, в нашем рассмотрении

$$\Delta_4(t) \approx \sqrt{D(C_4^4 - C)t} \quad (10)$$

В работе [14] аналогичное выражение выглядит как

$$\Delta_4(t) \approx \sqrt{D't} \quad (11)$$

В этих формулах D' и D – коэффициенты диффузии кремния и вакансий кремния соответственно. Отметим, что из рассмотрения [14, 15] не следуют термодинамические неравенства, аналогичные выражениям (1) и (2). Предположения, высказанные в [14, 15], и используемые там условия имеют достаточно ограниченное применение, хотя положение о линейности концентрации может быть справедливым для многих случаев.

Список литературы: 1. *Kaw Autar K. Mechanics of composite materials / Autar K. Kaw. – [2-nd ed.]. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, , 2006. – 473 p.* 2. *Литовченко С.В. Поведение композитов молибден – силицидное покрытие при механических и термических нагрузках / [С.В. Литовченко, А.П. Петриченко, В.М. Береснев и др.] // Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 78 – 84.* 3. *Дзяди́кевич Ю.В. Шляхи підвищення жаростійкості виробів із тугоплавких металів від високотемпературного окислення / Ю.В. Дзяди́кевич // Українська наука: минуле, сучасне, майбутнє. – 2008. – Вип. 13. – С. 20 – 28.* 4. *Vasudevan A.K. High temperature structural silicides / A.K. Vasudevan; J.J. Petrovic. – Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1992. – 278 p.* 5. *Нечипоренко Е.П. Защита металлов от коррозии / Е.П. Нечипоренко, А.П. Петриченко,*

Ю.Б. Павленко. – Х.: «Вища школа», 1985. – 112 с. **6.** Змий В.И. Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия / В.И. Змий, С.Г. Руденький. – Х.: ННЦ ХФТИ, 2010. – 158 с. **7.** Литовченко С. В. Параметры утворення фаз у дифузійних силіцидних покриттях. Задача та крайові умови / С.В. Литовченко // Вестник НТУ «ХПИ». – 2008. – № 33. – С. 95 – 102. **8.** Литовченко С.В. Розрахунок швидкостей перерозподілу фаз у дифузійних силіцидних покриттях при їхній експлуатації в повітрі / С.В. Литовченко // Вісник НТУ «ХПИ». – 2009. – № 46. – С. 43 – 51. **9.** Иванов В.Е. О вакуумном силицировании молибдена с регулируемой скоростью доставки кремния / [В.Е. Иванов, Е.П. Нечипоренко, А.Д. Осипов, Н.Н. Матюшенко] // Жаростойкие покрытия. – Л.-М.: Наука, 1965. – С. 83 – 86. **10.** Змий В.И. Особенности вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов: термодинамика, механизм и кинетика / В.И. Змий, С.Г. Руденький // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Т. 20, № 10. – С. 69 – 75. **11.** Змий В.И. Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия / В.И. Змий, С.Г. Руденький. – Х.: ННЦ ХФТИ, 2010. – 158 с. **12.** Нечипоренко Е.П. Влияние температуры эксплуатации на структуру силицидных покрытий / [Е.П. Нечипоренко, Ю.Б. Павленко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко]. – К., 1993. – 8 с. – Деп. в ГНТБ Украины 28.06.93, №1240-Ук93. **13.** Литовченко С.В. Исследование структуры силицидных покрытий на молибдене / С.В. Литовченко // Вісник Харківського університету, 1998. – № 421. – С. 222 – 224. **14.** Змий В.И. Исследование диффузии в системе Mo-Si / В.И. Змий, А.С. Серюгина // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1971. – Т.7, № 10. – С. 1730 – 1734. **15.** Змий В.И. Особенности реакционной диффузии в бинарных системах // В.И. Змий, А.С. Серюгина // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1971. – Т. 7, № 10. – С. 1725 – 1729.

Поступила в редколлегию 23.09.13

УДК 538.9+539.219.3+66.017+66.021.3

Анализ перераспределения фаз в диффузионных силицидных покрытиях при их эксплуатации в воздушной среде / С.В. ЛИТОВЧЕНКО, В.А. ЧИШКАЛА // Вісник НТУ «ХПИ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 160 – 167. – Бібліогр.: 15 назв.

У роботі зроблена спроба порівняння теоретичного розрахунку і експериментальних даних по фазових змінах в силіцидних покриттях на молибдені і вольфрамі. Для відвертання неприпустимих змін необхідно передбачати еволюцію структури при формуванні покриття і в процесі експлуатації композиту. У роботі проаналізовані фазові зміна, такі, що визначають деградацію захисних властивостей покриття.

Ключові слова: молибден, вольфрам, покриття, силіциди, фази.

This paper is an attempt to compare the theoretical calculations and experimental data to the study on the phase changes in the silicide coatings on molybdenum and tungsten. To prevent unacceptable changes, it is necessary to foresee the evolution of structure during formation of the coating and during operation of the composite. This paper analyzes the phase change that determine degradation of properties of the coatings.

Keywords: molybdenum, tungsten, coatings, silicides, phases.

В.Е. ФЕДОРОВ, д-р. хим. наук, проф., ИНХ СО РАН, Новосибирск,
Ю.В. МИРОНОВ, д-р. хим. наук, ИНХ СО РАН, Новосибирск,
С.Б. АРТЕМКИНА, канд. хим. наук, ИНХ СО РАН, Новосибирск,
Е.Д. ГРАЙФЕР, канд. хим. наук, ИНХ СО РАН, Новосибирск

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА И ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ ИХ КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ

В статье приведены данные экспериментальных исследований по химическому расщеплению слоистых дихалькогенидов молибдена и вольфрама MQ_2 ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$) с образованием коллоидных дисперсий в органических растворителях. Дисперсии дихалькогенидов использованы для получения тонких пленок. Все материалы охарактеризованы различными физическими методами. Разработанный метод позволяет получать дихалькогениды молибдена и вольфрама как в виде пленок, покрытий, так и в виде объемных наноматериалов.

Ключевые слова: дихалькогениды молибдена и вольфрама, синтез, диспергирование, коллоидные растворы, тонкие пленки.

Создание новых устройств для твердотельной микро- и нанoeлектроники в большой степени зависит от технологического уровня приготовления различных слоистых материалов, главным образом в виде тонких пленок, с толщинами от нескольких нанометров до десятков микрометров. Подобные слоистые структуры применяются в акустической, микроволновой, оптоэлектронной технологии и других областях. Для успешного использования этих материалов и расширения областей их применения необходимо вести поиск новых систем с различными свойствами – металлическими, полупроводниковыми, диэлектрическими, магнитными и др. В то же время функциональные свойства технических устройств могут зависеть не только от природы таких материалов, но также от их структурных характеристик. Так очень тонкие слои материала могут демонстрировать улучшенные свойства по сравнению с компактным трехмерным материалом. В качестве яркого примера можно привести графен, слой графита толщиной в один атом, который является структурной единицей графита: графен обладает рядом уникальных свойств, не присущих графиту – высокой электропроводностью и подвижностью носителей тока, теплопроводностью, механической прочностью [1].

© В.Е. Федоров, Ю.В. Миронов, С.Б. Артемкина, Е.Д. Грайфер, 2013

В последнее время на волне «графеновой лихорадки» многократно возрос интерес к другим низкоразмерным неорганическим материалам, в первую очередь, к слоистым соединениям. Одним из наиболее важных классов слоистых соединений являются дихалькогениды переходных металлов MQ_2 ($M = Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W$; $Q = S, Se, Te$) [2 – 4].

Их электронные свойства варьируются от металлических до полупроводниковых; в них наблюдается образование волн зарядовой плотности, они демонстрируют переходы типа металл-диэлектрик.

Дихалькогениды переходных металлов могут использоваться в химических источниках тока, солнечных батареях, в качестве катализаторов, сухой смазки и в других областях.

Недавно было показано, что индивидуальные монослои MoS_2 имеют приемлемые значения энергетической щели и подвижности носителей тока, что может быть использовано для изготовления тонкослойного полевого транзистора [4, 5]. Данные низкоразмерные наноматериалы, благодаря своим замечательным функциональным свойствам, представляют большой интерес для их использования в качестве разнообразных элементов современной наноэлектроники.

В связи с перспективами практического применения наноматериалов на основе халькогенидов встает вопрос о способах получения их малослойных структур. Известные механические методы (включая скотч-метод) расщепления кристаллов MQ_2 на монослои являются малопродуктивными и малоприменимыми для технологических применений.

В настоящее время получил широкое распространение химический метод – диспергирование слоистых материалов в различных растворителях при помощи ультразвука с образованием коллоидных растворов; последующим фильтрованием или распылением полученного коллоидного раствора можно получать тонкие пленки материала [6].

Данная работа посвящена изучению процессов диспергирования дихалькогенидов молибдена и вольфрама MQ_2 ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$), получению пленочных материалов из коллоидных дисперсий этих соединений и исследованию свойств тонких пленок.

Строение дихалькогенидов молибдена и вольфрама

Дихалькогениды молибдена и вольфрама MQ_2 , кристаллизуются в структуре молибденита $2H-MoS_2$. Структура представляет собой бесконечные трехатомные слои-сэндвичи Q-M-Q, в которых атомы металла M нахо-

дятся в тригонально-призматическом окружении атомов халькогена Q. Внутри полимерного слоя атомы связаны друг с другом прочными ковалентными связями, но между этими слоями имеют место только слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия [3].

На рис. 1 приведена структура 2H-MoS₂, типичного представителя семейства слоистых халькогенидов металлов.

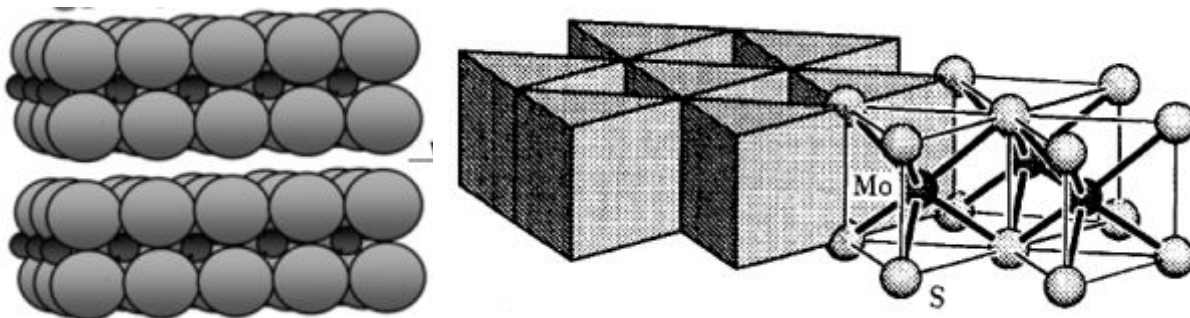


Рис. 1 – Структура гексагональной модификации дисульфида молибдена 2H-MoS₂

Синтез дихалькогенидов молибдена и вольфрама

Дихалькогениды MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂ были синтезированы высокотемпературными (800 – 1000 °C) реакциями стехиометрических количеств простых веществ в запаянных кварцевых ампулах.

Для приготовления монокристаллов MoS₂ предварительно синтезированный порошок дисульфида и небольшое количество серы помещали в кварцевую ампулу, ампулу откачивали под вакуумом, запаивали и помещали в двухзонную электрическую печь (T₁= 1250 °C / T₂=1300 °C) на 3 суток; после чего ампулу остужали с печью до комнатной температуры.

Полученные монокристаллы MoS₂ (фото, рис. 2) имели типичную форму тонких блестящих гексагональных пластинок с максимальными размерами около 2 × 2 мм.



Рис. 2 – монокристаллы дисульфида молибдена 2H-MoS₂

Химическая идентичность полученных дихалькогенидов подтверждена методами элементного анализа (EDAX), РФЭС, КР-спектроскопии, кристаллическая структура – методом порошковой дифрактометрии.

Получение коллоидных дисперсий

Химический подход к расслаиванию слоистых материалов основан на образовании коллоидных дисперсий, при условии, что используется подходящий растворитель, способный преодолеть силы ван-дер-ваальсовых взаимодействий, удерживающих индивидуальные слои в компактном слоистом материале.

При ультразвуковой активации процесса компактный материал расщепляется вплоть до отдельных слоев, образуя коллоидные дисперсии. Фильтрацией коллоидных растворов через микропористый фильтр можно получить пленки желаемой толщины.

Такой подход был успешно использован для приготовления наноматериалов на основе графена и других слоистых материалов – нитрида бора BN, ряда дихалькогенидов переходных металлов, теллурида висмута Bi_2Te_3 [6, 7].

Диспергирование проводили в среде полярных органических растворителей, таких как *n*-метилпирролидон или диметилформамид и др.

В наших экспериментах типичная процедура приготовления коллоидных дисперсий дихалькогенидов молибдена и вольфрама состояла в следующем: ~1 г порошка халькогенида металла помещали в колбу емкостью 250 мл, добавляли 200 мл выбранного растворителя – ацетонитрил ($\epsilon = 37.5$), диметилформамид ($\epsilon = 36.7$), этанол ($\epsilon = 24.3$), изопропанол ($\epsilon = 26$), *N*-метилпирролидон ($\epsilon = 32.2$) – и сонировали в УЗ ванне (мощностью 200 Вт) в течение 7 часов.

Полученная дисперсия отстаивалась в течение 12 часов, после чего её центрифугировали (2500 об/мин) в течение 20 мин.

Дисперсии разных соединений в растворителях разного типа характеризуются различным цветом и проявляют эффект Тиндаля (рис. 3).

Характеризация коллоидных дисперсий MQ_2

Для коллоидных дисперсий снимали электронные UV-Vis спектры в области 200 – 1100 нм. Изучение распределения частиц по размерам проводили методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Электронные спектры, записанные для дисперсий изученных дихалькогенидов молибдена и вольфрама (рис. 4) имеют следующие полосы поглощения: MoS_2 – 610 и 670 нм; MoSe_2 – 417, 688 и 803 нм; WS_2 – 410, 450, 520, 630 нм; WSe_2 – 289, 400, 561 (плечо), 761 нм.

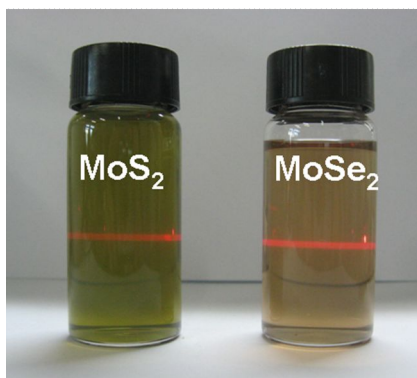


Рис. 3 – Фотографии дисперсий MoS_2 и MoSe_2 в ДМФА после центрифугирования

Значения измеренных методом **ФКС** гидродинамических диаметров частиц в дисперсиях для разных образцов колеблется в интервале 100 – 300 нм.

Определение латеральных размеров частиц, а также их толщины, в дисперсиях дихалькогенидов методом **АСМ** подтверждает присутствие довольно тонко расслоенных пластинок с толщинами от ~ 1 нм для MoSe_2 и ~ 2 нм для MoS_2 (рис. 5). Латеральные размеры этих частиц невелики – в среднем размеры колеблются в пределах от ~ 65 до ~ 300 нм, что подтверждает данные **ФКС**. Можно отметить, что латеральные размеры частиц дихалькогенидов молибдена и вольфрама намного меньше по сравнению с высокорасщепленными графитами или дисперсиями h-BN.

Пленки слоистых дихалькогенидов, полученные из их коллоидных дисперсий

Для приготовления пленок использовали два метода:

- 1). Фильтрация коллоидных дисперсий через мембрану “Whatman anodisc” с размером пор 0.02 мкм;
- 2). Напыление коллоидных дисперсий на нагретую подложку (spray-метод).

В первом методе толщину пленок можно легко регулировать объемом отфильтрованной жидкой дисперсии с известной концентрацией. В наших экспериментах толщины пленок варьировались в интервале 1 – 10 мкм. После фильтрации пленки MQ_2 промывали этанолом и сушили в сушильном вакуумном шкафу. Полученные пленки были изучены методами порошковой дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния и оптической микроскопии. По данным рентгенографии все найденные рефлексы на дифрактограммах пленок MQ_2 относятся к структуре гексагонального молибденита 2H-MoS_2 (рис. 6). Важно отметить, что дифрактограммы дихалькогенидов молибдена и вольфрама демонстрируют высокую степень текстурированности, которая обнаруживается по присутствию сильных рефлексов $00l$. Такой эффект не является неожиданным, т.к. очевидно, что пластинки дихалькогенидов при фильтрации должны ориентированно ложиться на плоскую поверхность фильтра.

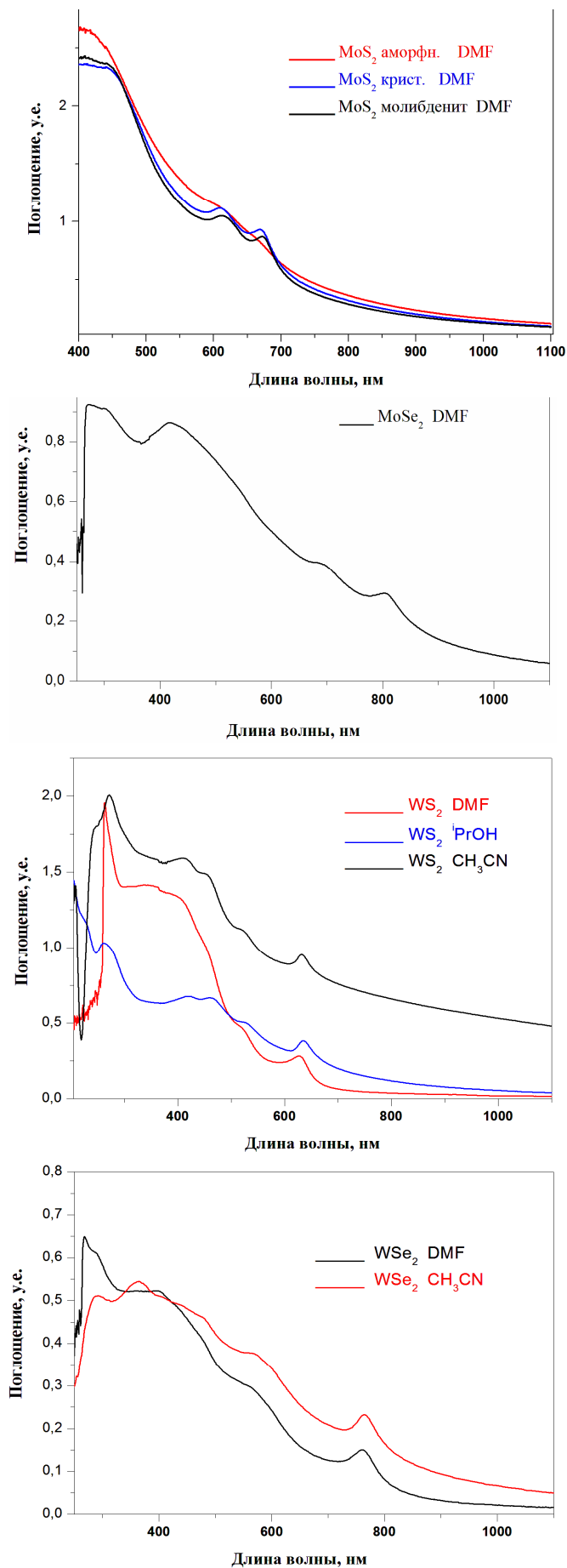


Рис. 4 – Электронные спектры дисперсий MoS₂, MoSe₂, WS₂ и WSe₂.

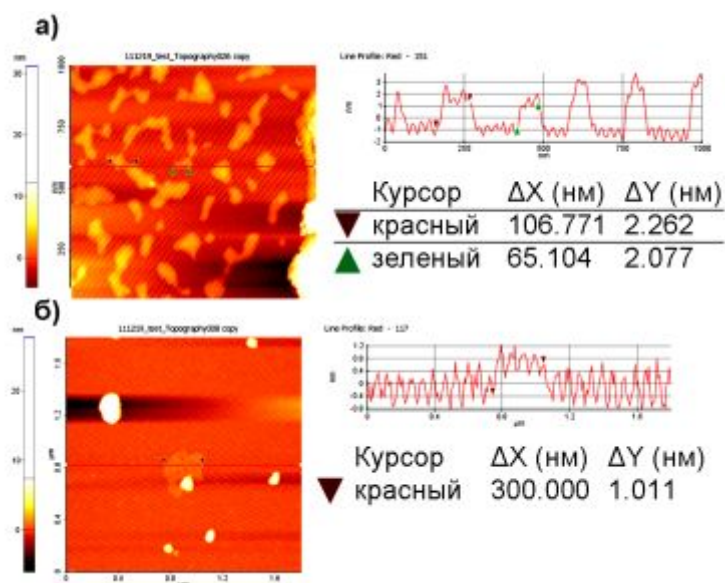


Рис. 5 – Изображения атомно-силовой микроскопии для образцов, высаженных из этанольных дисперсий: а) MoS₂; б) MoSe₂

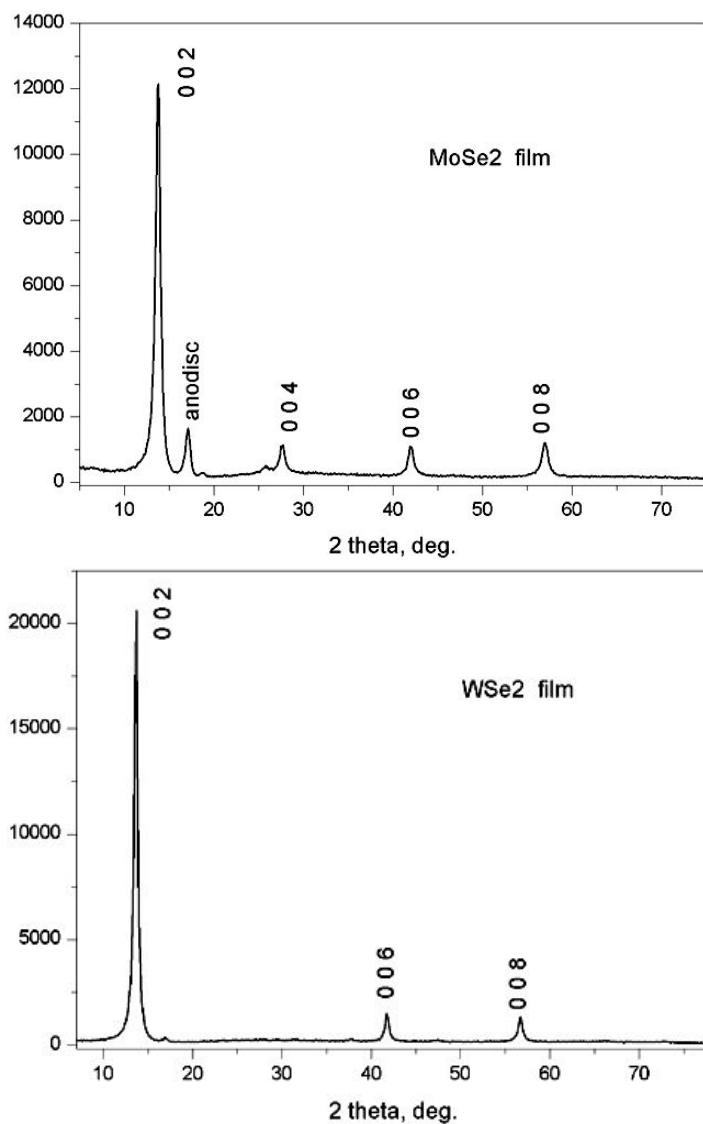


Рис. 6 – Дифрактограммы пленок диселенидов молибдена и вольфрама

КР-спектры пленок полностью совпадают со спектрами исходных поликристаллических образцов дихалькогенидов, что подтверждает химическую индивидуальность пленочных материалов.

Список литературы: 1. Geim A.K. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6, № 3. – P. 183 – 191. 2. Xu M. Graphene-like two-dimensional materials / [M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen] // Chem. Rev. – 2013. – Vol. 113, № 5. – P. 3766 – 3798. 3. Chhowalla M. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets / [M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda et al.] // Nat. Chem. – 2013. – Vol. 5, № 4. – P. 263 – 275. 4. Wang Q.H. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides / [Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2012. – Vol. 7, № 11. – P. 699 – 712. 5. Radisavljevic B. Single-layer MoS₂ transistors / [B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2011. – Vol. 6, № 3. – P. 147 – 150. 6. Coleman J.N. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials / [J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill et al.] // Science. – 2011. – Vol. 331, № 6017. – P. 568 – 571. 7. Coleman J.N. Liquid-phase exfoliation of nanotubes and graphene / J.N. Coleman // Adv. Funct. Mater. – 2009. – Vol. 19, № 23. – P. 3680 – 3695.

Поступила в редколлегию 20.06.13

УДК 66.02

Диспергирование слоистых дихалькогенидов молибдена и вольфрама и получение тонких пленок из их коллоидных дисперсий / В.Е. ФЕДОРОВ, Ю.В. МИРОНОВ, С.Б. АРТЕМКИНА, Е.Д. ГРАЙФЕР // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 169 – 176. – Бібліогр.: 7 назв.

У статті приведені дані експериментальних досліджень по хімічному розщеплюванню шаруватих дихалькогенидів молибдену і вольфраму MQ₂ (M = Mo, W; Q = S, Se) з утворенням колоїдних дисперсій в органічних розчинниках. Дисперсії дихалькогенидів використані для отримання тонких плівок. Усі матеріали охарактеризовані різними фізичними методами. Розроблений метод дозволяє отримувати дихалькогениди молибдену і вольфраму як у вигляді плівок, покриттів, так і у вигляді об'ємних наноматеріалів.

Ключові слова: дихалькогениди молибдену і вольфраму, синтез, диспергування, колоїдні розчини, тонкі плівки.

This paper presents experimental data on chemical exfoliation of layered molybdenum and tungsten chalcogenides MQ₂ (M = Mo, W; Q = S, Se) in organic solvents resulting in the formation of colloidal dispersions. The dispersions are used to form thin films. All materials are characterized by a set of physical methods. The developed method allows to obtain molybdenum and tungsten dichalcogenides as thin films and coatings as well as bulk nanomaterials.

Keywords: dichalcogenides of molybdenum and tungsten, synthesis, exfoliation, colloid solution, thin films.

М.С. ЮР'ЄВА, асп., НТУ «ХП»

ЗБАГАЧЕННЯ МОЛОЧНИХ ПРОДУКТІВ РИБ'ЯЧИМ ЖИРОМ

В статті виконано аналіз сучасного стану проблеми збагачення молочних продуктів харчування риб'ячим жиром з метою отримання функціональних продуктів, збагачених на омега-3-поліненасичені жирні кислоти. Розглянуто структуру та властивості ейкозапентаєнової та докозагексаєнової жирних кислот, а також їх вплив на організм людини. Також розглянуто нові дослідження щодо збагачення м'якого сиру з козиного молока риб'ячим жиром. Запропоновано отримання молочного продукту з додаванням структурованого риб'ячого жиру, отриманого шляхом ферментативного ацидолізу.

Ключові слова: омега-3-поліненасичені жирні кислоти, ейкозапентаєнова кислота, докозагексаєнова кислота, риб'ячий жир, збагачення, молочні продукти

Вступ. Протягом багатьох десятиріч жири морських тварин, включаючи риб'ячий жир, використовуються у багатьох виробництвах, починаючи з отримання палива для старовинних ламп, закінчуючи виробництвом біодизелю. Окрім цього, їх використовують у виробництві фарб, маргаринів, тваринних кормів та інших продуктів [1].

Омега-3-поліненасичені жирні кислоти були визнані за важливу роль, яку вони відіграють у здоров'ї людини. ЕПК ($C_{19}H_{29}COOH$) бере участь у формуванні мембран клітин головного мізку, зорового аналізатору і біологічних мембран інших органів і тканин. Вона впливає на кровообіг і може допомогти запобігти таким захворюванням, як атеросклероз та тромбоз. Відсутність чи низький рівень ЕПК в організмі людини сприяє збільшенню синтезу тромбоксану, що призводить до тромбоутворення [2].

ДГК ($C_{21}H_{31}COOH$) є найдовшою та найбільш ненасиченою жирною кислотою, яку можна знайти в організмі людини. Епідеміологічні дослідження показали, що ДГК полегшує протікання великої кількості захворювань, включаючи хворобу серця, рак та неврологічні розлади. Ця кислота особливо важлива для розвитку мозку. Відсутність або низький рівень цієї кислоти в ліпідах мізку і сітківці очей сприяє виникненню порушень розумових здатностей і сприйняття у дітей, а також погіршення гостроти зору [3].

Епідеміологічні дослідження показали, що ЕПК і ДГК корисні при серцево-судинних захворюваннях, імунних і ниркових розладах, запаленнях, алергіях, діабеті, гіпертонії, ревматичному артриті, депресії і раку [4].

© М.С. Юр'єва, 2013

Біологічно сприятливі ефекти ЕПК та ДГК, такі як зниження факторів ризику захворювання на серцево-судинні хвороби, діабет і рак, пов'язані з впливом на клітини, ткани та органи. Також недавно було доведено, що ЕПК і ДГК через високий вміст подвійних зв'язків замість того, щоб бути про-оксидантами, поведуться як поглиначі вільних радикалів. Деякі ефекти ЕПК та ДГК не можуть безпосередньо відноситися до молекул жирних кислот, а вірогідніше до їхніх метаболітів, таких як ейконазоїди та іншімолекули [5].

Окрім того, ЕПК і ДГК дають початок недавно відкритій родині медіаторів (хімічні речовини, молекули яких здатні реагувати із специфічними рецепторами клітинної мембрани і змінювати її проникність для певних іонів), що мають назву Е- і Д-протизапальні засоби, відповідно[6].

В останній час все більше компаній шукають можливості використання цих есенційних кислот у виробництві дієтичних добавок та функціональних продуктів харчування.

Звичайно, виробники піклуються про органолептичні властивості риб'ячих жирів, що використовуються у виробництві, для того щоб уникнути скарг споживачів, та навіть їх можливої відмови від продукту.

Дієтичні добавки різняться від традиційних видів риб'ячих жирів, таких як жир печінки тріски (звичайний, або з додаванням ароматизатору), риб'ячого жиру в желатинових капсулах, концентрованого риб'ячого жиру зі збільшеним рівнем ЕПК і ДГК, до модифікованих продуктів, таких як емульсії з додаванням ароматизаторів та вітамінів.

Специфікація риб'ячих жирів у цій категорії дуже часто обмежується жирнокислотним складом (ЕПК і ДГК), параметрами окислення (пероксидне та анізидинове числа), складом вільних жирних кислот (ВЖК) та в деяких випадках також смаком і запахом.

Риб'ячий жир, що використовується в цих продуктах, має відповідати дуже специфічним вимогам щодо жирно кислотного складу, дуже низьких параметрів окислення (пероксидне та анізидинове числа), високій окислювальній стабільності (наприклад, метод Рансіма) та нейтральному смаку та аромату (відсутність риб'ячого смаку та запаху) [1].

У дослідженні, проведеному в лютому 2012 року американськими науковцями з університету Мейну [7] було доведено, що риб'ячий жир можна додавати до сиру з козиного молока для отримання високого рівню корисних омега-3-поліненасичених жирних кислот, не ставлячи під загрозу смак продукту або його термін зберігання.

Риб'ячий жир постачає вищий рівень та більш збалансовані пропорції омега-3-поліненасичених жирних кислот, ніж льняна або водоростева олія. Нажаль, риб'ячий жир окислюється швидше, що робить збагачення їм продуктів харчування важкою задачею.

Молочні продукти є гарною сировиною для збагачення риб'ячим жиром, тому що вони дуже часто споживаються та мають унікальні властивості, які захищають риб'ячий жир від окислення. М'який сир з козиного молока вміщує менше жиру, ніж інші сири, що робить їх привабливими для споживачів, які віддають перевагу корисним та ароматним продуктам харчування.

В ході дослідження чотири зразки м'якого сиру з козиного молока було збагачено різними рівнями очищеного риб'ячого жиру до згортання молока (0, 60, 80 і 100 г риб'ячого жиру на 3600 г козиного молока), з метою отримати високі рівні ЕПК і ДГК у кожній порції. Готовий сир було виміряно на чіткий склад, вміст ЕПК та ДГК, окислювальну стабільність, колір, рівень рН і прийнятність у споживачів. Сир було частково упаковано у вакуумні контейнери та зберігали при температурі 2 С° чотири тижні. Вміст жиру був значно вищий у збагачених риб'ячим жиром зразках, ніж у контрольному зразку, але не сильно різнився серед трьох збагачених риб'ячим жиром зразків. Аналогічно, вміст ЕПК і ДГК також не значно різнився серед збагачених зразків, та у середньому дорівнював 127 мг ЕПК+ДГК на порцію у 28 г. Було виявлено незначну кількість вторинних продуктів перекисного окислення ліпідів, що реагують з тиобарбітуровою кислотою протягом чотирьох тижнів зберігання у холодильнику. Сири, збагачені риб'ячим жиром, «помірно» сподобалися споживачам, хоча зразок, збагачений 60 г риб'ячого жиру, сподобався значно більше. Контрольний та збагачений 60 г риб'ячого жиру зразки не значно різнилися в уподобаннях споживачів. Ці результати показали, що додавання риб'ячого жиру до сиру з козиного молока до вмісту ЕПК+ДГК, рівному 127 г на порцію, не впливає негативно на термін зберігання продукту або на вибір споживача [7].

Висновки.

В останній час попит на омега-3-поліненасичені жирні кислоти постійно збільшується у зв'язку з доведеною ефективністю ЕПК і ДГК щодо лікування і профілактики ряду захворювань, в першу чергу таких, як серцево-судинні захворювання. Риб'ячий жир постачає вищий рівень та більш збалансовані пропорції омега-3-поліненасичених жирних кислот, ніж інші їх джерела. До-

давання його до молочних продуктів є ефективним методом, тому що термін зберігання цих продуктів не змінюється, а збагачений риб'ячим жиром молочний продукт не має вираженого риб'ячого смаку або запаху.

У 2008 році автором цієї статті було отримано функціональний продукт харчування – структурований риб'ячий жир, отриманий шляхом ацилолізу очищеного риб'ячого жиру каприловою кислотою, що каталізувався ферментативним препаратом Ліпозим RM IM, що виявляє специфічність до позицій 1,3 триацилгліцеринів. В ході проведення ферментативного ацидолізу риб'ячого жиру каприловою кислотою було доведено факт заміщення довголанцюгових жирних кислот середньоланцюговою каприловою кислотою. Згідно з дослідженнями [2], отриманий структурований продукт разом із ейкозапентаєною або докозагексаєною кислотами у другій позиції засвоюється організмом людини швидше, ніж інші триацилгліцерини зі схожим жирнокислотним складом, але з випадковим розподілом жирних кислот. Отримані триацилгліцерини поглинаються швидше, тому що панкреатична ліпаза гідролізує ефірні зв'язки у позиціях 1 та 3 триацилгліцеринів та виявляє вищу активність щодо жирних кислот із середнім ланцюгом, ніж до жирних кислот із довгим ланцюгом, особливо поліненасичених жирних кислот [2].

Основною причиною смертності українців є серцево-судинні захворювання. [8]. Омега-3-поліненасичені жирні кислоти грають важливу роль у зниженні ризику серцево-судинних захворювань.

Для українських споживачів, які не вживають багато риби, але мають потребу в есенційних кислотах ЕПК і ДГК, молочний продукт, збагачений структурованим риб'ячим жиром може бути оптимальним заміником джерела цих кислот.

У зв'язку з вищесказаним, подальша робота по цій темі буде спрямована на отримання молочного продукту збагаченого на структурований шляхом ферментативного ацидолізу риб'ячий жир.

Список літератури: 1. *Alberts M.* Short path distillation in the fish oil / *M. Alberts, J.P. Gravenholt* // UIC GmbH. – 2006. – № 2. – Р. 5 – 13. 2. *Camacho Paez B.* Production of structured triglycerides rich in n-3 polyunsaturated fatty acids by the acidolysis of cod liver oil and caprylic acid in a packed-bed reactor: equilibrium and kinetics / [*B. Camacho Paez, A. Robles Medina, F. Camacho Rubio et al.*] // Chemical Engineer Science. – 2002. – № 3. – Р. 1237 – 1249. 3. *Григор'єва В.Н.* Факторы, определяющие биологическую полноценность жировых продуктов / *В.Н. Григор'єва, А.Н. Лисицын* // Масложировая промышленность. – 2004. – № 4. – С. 14 – 17. 4. *Astrup A.* Dietary fat and obesity: still an important issue / *A. Astrup* // Scandinavian Journal of Nutrition – 2003. – № 47(2). – Р. 50 – 57. 5. *Jump D.B.* Dietary polyunsaturated fatty acid regulation of hepatic gene transcription / *D.B. Jump* // Scandinavian Jour-

nal of Nutrition. – 2002. – Vol. 46, № 2. – P. 56 – 67. **6.** *Calder P.C. Long-chain polyunsaturated fatty acids and inflammation / P.C. Calder // Scandinavian Journal of Food and Nutrition. – 2006. – Vol. 50, № 2. – P. 54 – 61.* **7.** *Hughes B.H. Fish oil fortification of soft goat cheese / [B.H. Hughes, L. Brian Perkins, B.L. Calder] // J. Food Sci. – 2012. – № 77(2). – P. 128 – 133.* **8.** *Войтенко В.П. Україна в європейському контексті: смертність від головних причин / В.П. Войтенко, А.В. Писарук // Пробл. старения и долголетия. – 2012. – № 2. – С. 191 – 210.*

Надійшла до редколегії 8.04.2013

УДК 665.1.09

Збагачення молочних продуктів риб'ячим жиром / М.С. ЮР'ЄВА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 176 – 180. – Бібліогр.: 8 назв.

В статье выполнен анализ современного состояния проблемы обогащения молочных продуктов питания рыбьим жиром с целью получения функциональных продуктов питания, богатых омега-3-полиненасыщенными жирными кислотами. Рассмотрены структуру и свойства эйкозапентаеновой и докозагексаеновой жирных кислот, а также их влияние на организм человека. Также рассмотрены новые исследования, касающиеся обогащения мягкого сыра из козьего молока рыбьим жиром. Предложено получение молочного продукта с добавлением структурированного рыбьего жира, полученного путем ферментативного ацидолиза.

Ключевые слова: омега-3-полиненасыщенные жирные кислоты, эйкозапентаеновая кислота, докозагексаеновая кислота, рыбий жир, обогащение, молочные продукты.

In the article the analysis of an up-to-date status of dairy products fortification with fish oil was performed. The structure and characteristics of eicosapentaenoic and docosahexaenoic fatty acids, as well as their influence on human health were researched. Also a new research considering soft goat cheese fortification with fish oil to deliver healthy omega-3 fatty acids was analyzed. Production of a dairy product containing structured fish oil was suggested.

Key words: omega-3-unsaturated fatty acids, eicosapentaenoic acid, docosahexaenoic acid, fish oil, fortification, dairy products.

Зміст

1.	А.В. БАШТА ХАРАКТЕРИСТИКИ МЦНОСТІ МОЛІБДЕНУ ПРИ ДІЇ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА	3
2.	Д.А. БРАЖНИК, В.В. ПОВШУК, МОДИФІКУВАННЯ ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫХ НЕФОРМОВАННИХ БЕЗВИПАЛЮВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ	10
3.	В. В. ГРИЩЕНКО, В. А. ЗАВАДСКИЙ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И РАДИОТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА В АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ	13
4.	И.А. ИВАХНЕНКО, Т.Н. ИВАХНЕНКО ВАРИАНТЫ СОСТОЯНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ И ИХ ОТНОШЕНИЕ ...	19
5.	А.А. КИЙК, С.В. МАРКОВА, И.В. КОРМИНА ВНЕДРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ БРИКЕТОВ	31
6.	Ф. САЛИХ, С. КОВАЛЬ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА ПРИ ПОЭТАПНОМ ВВЕДЕНИИ ДОБАВОК	38
7.	В.П. КРАВЧЕНКО, В.Ф. ГАНКЕВИЧ ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ПРОЧНОСТНЫЕ (ВЯЖУЩИЕ) СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ	45
8.	С.Г. МАМОНТОВА, М.А. МИХАЙЛОВ, Л.А. БОГДАНОВА ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ НА ФАЗОВЫЙ ПОРТРЕТ СИНТЕЗА БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ	50
9.	А.А. ЛЫСЕНКО ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТОЧНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	56
10.	А.Н. РАССОХА, С.П. КРИВИЛЕВА ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ СТРУКТУРИРОВАНИИ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ	65
11.	Д.А. СТРАТИЙЧУК, В.З. ТУРКЕВИЧ, Т.В. КОЛАБЫЛИНА, А.С. ОСИПОВ, Т.И. СМЕРНОВА ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $C_{алм.} - Ti - Si$	70
12.	О.А. МИРШАВКА, Е.С. ХОМЕНКО, В.В. КОЛЕДА, В.Ю. СКАКУН КЛИНКЕРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ ОБЛИЦОВКИ ЗДАНИЙ И ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ПОЛОГОВСКОГО РЕГИОН	75
13.	Ю.С. МОСТЫКА, К.Л. ШПИЛЕВОЙ, Л.В. ШПИЛЕВОЙ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РУДОПОДГОТОВКИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПИРОХЛОРА ...	85
14.	В.П. НАДУТЫЙ, А.И. ЕГУРНОВ, И.В. ЯГНЮКОВА МОДЕРНИЗАЦИЯ ВИБРАЦИОННОГО ВАЛКОВОГО КЛАССИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВИБРОУДАРНОГО РЕЖИМА	89

15.	Н.Д. ОРЛОВА ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ФРАКТАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ ДЛЯ РАСЧЕТА ДИСПЕРСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗМЕЛЬЧЕННОГО МАТЕРИАЛА	97
16.	В.В. ПЕСЧАНСКАЯ, А.С. МАКАРОВА ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПОМОЛА ЭЛЕКТРОКОРУНДА НА СВОЙСТВА НИЗКОЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА	104
17.	И.В. РУССУ КОМПОЗИЦИОННЫЙ КЛАДОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ	110
18.	М.І. СОКУР, Л.М. СОКУР, І.М. СОКУР ІННОВАЦІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ ДРОБЛЕННЯ МАГНЕТИТОВИХ КВАРЦИТІВ В ПОЛІ ВІДЦЕНТРОВИХ СИЛ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ РУДОПІДГОТОВКИ	115
19.	Д.О. СТОРОЖЕНКО, О.Г. ДРЮЧКО, Н.В. БУНЯКІНА, І.О. ІВАНИЦЬКА ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ Й ФАЗОУТВОРЕННЯ У СУЛЬФАТНИХ, НІТРАТНИХ, ХЛОРИДНИХ ВОДНО-СОЛЬОВИХ СИСТЕМАХ НЕОДИМУ І ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ	121
20.	Г.Б. ТОВСТОНОГ, О.Є. СИЧ, В.В. СКОРОХОД ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УЩІЛЬНЕННЯ ГІДРОКСИАПАТИТНОЇ КЕРАМІКИ ПРИ МІКРОХВИЛЬОВОМУ СПІКАННІ	127
21.	Л.Е. ТРОФИМОВА, Н.Б. УРЬЕВ ПРИМЕНЕНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ДИНАМИКЕ И В ТЕХНОЛОГИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ	137
22.	В.П. ФРАНЧУК, В.П. НАДУТЫЙ, П.В. ЛЕВЧЕНКО ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРАЕКТОРИИ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛА С УЧЁТОМ ПОПЕРЕЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВИБРОГРОХОТА	142
23.	М.М. ПРОКОПІВ, О.В. ХАРЧЕНКО ВПЛИВ ВЕЛИЧИНИ ВАКУУМУ ПРИ ОХОЛОДЖЕННІ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ ВК100М ПІСЛЯ КОМПРЕСІЙНОГО СПІКАННЯ ПІД ТИСКОМ ГАЗУ	149
24.	Г.А. БАГЛЮК, А.А. ХОМЕНКО, Д.А. ГОНЧАРУК НОВЫЕ КОНСТРУКЦИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	154
25.	С.В. ЛИТОВЧЕНКО, В.А. ЧИШКАЛА АНАЛИЗ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗ В ДИФфуЗИОННЫХ СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ ПРИ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ	160
26.	В.Е. ФЕДОРОВ, Ю.В. МИРОНОВ, С.Б. АРТЕМКИНА, Е.Д. ГРАЙФЕР ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА И ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ ИХ КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ	168
27.	М.С. ЮР'ЄВА, ЗБАГАЧЕННЯ МОЛОЧНИХ ПРОДУКТІВ РИБ'ЯЧИМ ЖИРОМ	176

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

«ХПІ»

Збірник наукових праць

Серія:
Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 57 (1030)

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 «ХПІ».
Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.
Тел.: (057) 707-60-51, e-mail: szelentcov@mail.ru

Обл.-вид. № 40-13.

Підп. до друку 5.10.2013 р. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Таймс. Умов. друк. арк. 10. Облік.-вид. арк. 10.
Тираж 300 пр. Зам. № 190343. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 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