

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

# **ВІСНИК**

**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
«ХПІ»**

*Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*

№ 64 (1037) 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. – № 64 (1037). – 200 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.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 № 12 від 24 грудня 2013 р.

*А.В. БАБИНЦЕВ*, асс., ХНУСА, Харьков

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУШИЛКИ-ГРОХОТА

В статье приведены результаты экспериментальных исследований сушилки-грохота, разработанной на кафедре механизации строительных процессов ХНУСА. Представлены поверхности, отражающие зависимости параметра оптимизации: конечной влажности песка – от угла наклона, амплитуды и частоты колебаний грохота; все опыты были проведены на песке с влажностью 3 % и 8 %. Сделаны выводы о наиболее эффективные значения параметров работы сушилки-грохота.

**Ключевые слова:** сушилка-грохот, сушка песка.

Для проведения эксперимента была создана экспериментальная установка (рис. 1) сушилка-грохот и разработан план проведения экспериментов.

Во время экспериментов частота колебаний принимала три значения: 15, 20, 25 Гц; амплитуда колебаний 1.0, 2.4, 3.6 мм; угол наклона 10°, 15°, 20°.



Рис. 1 – Сушилка-грохот

Также варьировалась влажность песка: были выбраны значения  $W = 3\%$  и  $W = 8\%$ .

Значения следующих факторов были постоянными: температуры в зоне грохочения –  $350 \pm 25$  °С, температура в зоне загрузки сырья в шахте –  $150 \pm 25$  °С.

При подаче песка влажностью 3 % в большинстве случаев он высушивался до конечной влажности не более 0.5 %, в ряде случаев – при большой амплитуде – песок недосушивался: конечная влажность составляла 0.5 – 0.9 %. При подаче песка влажностью 8 % в большинстве случаев он высушивался до конечной влажности 0.3 – 0.65 %; в ряде случаев – при большой амплитуде и угле наклона грохота 20° – влажность достигала 1 – 2 %, реже – 2.5 – 3 %.

На рис. 2 – 3, отображены зависимости конечной влажности песка от частоты и амплитуды колебаний грохота – для разных углов и влажностей песка в виде нормализованных интерполированных поверхностей.

График 2а свидетельствует о том, что угол сушки 10° позволяет высушивать песок с влажностью 3 % до необходимой влажности практически

© А.В. Бабинцев, 2013

на всех частотах и амплитудах кроме региона, когда амплитуды равны 1.5 – 3 мм а частоты достигают 20 – 26 Гц – это зона менее эффективна, однако допустима – значение конечной влажности песка не превышают значение 0.6 %.

На графике 2б можно наблюдать другой результат:

- при амплитуде 1 мм на всем опытном частотном диапазоне сушка эффективна: конечная влажность не превышает 0.3 %;

- при амплитуде от 1.2 до 3 мм график принимает более экстремальные значения: при частоте колебаний 15 Гц конечная влажность составляет примерно 1 % – в два раза превышая допустимое значение, при частоте 20 Гц материал высушивается полностью и при частоте колебаний 25 Гц влажность несколько повышается – до 0.3 % (в допустимых пределах);

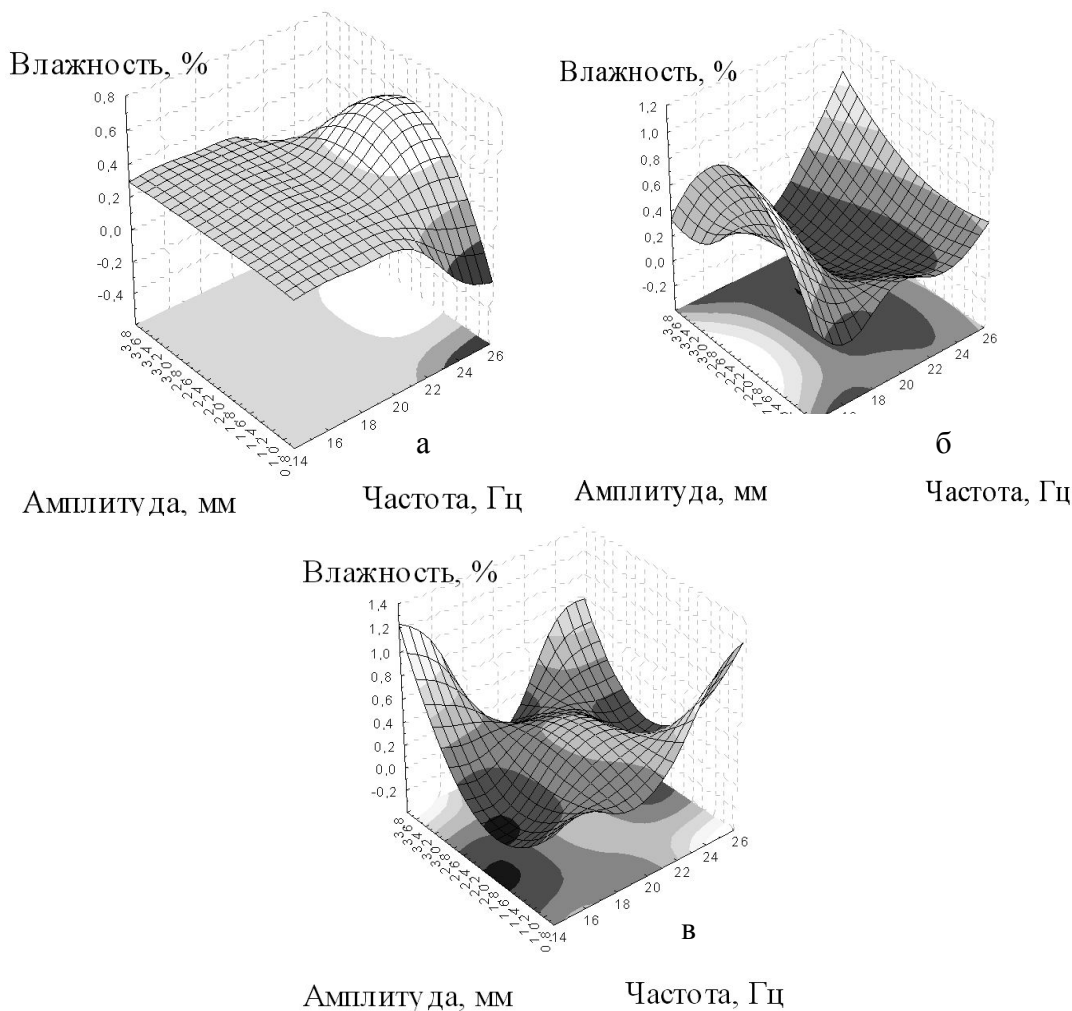


Рис. 2 – Зависимость конечной влажности песка от частоты и амплитуды колебаний грохота: а –  $W = 3 \%$ ,  $\alpha = 10^\circ$ ; б –  $W = 3 \%$ ,  $\alpha = 15^\circ$ ; в –  $W = 3 \%$ ,  $\alpha = 20^\circ$ .

- при значениях амплитуд от 3 мм наблюдается похожая зависимость:

сначала – при 15 Гц – песок высушивается до влажности 0.3 %, затем – при частоте 20 Гц – высушивается почти полностью и при частоте 25 Гц конечная влажность песка составляет 0.62 %.

Таким образом, при угле наклона грохота  $15^\circ$  для песка влажностью 3 % эффективный диапазон частот с 19 – 25 Гц, амплитуда 1 мм. При  $A = 2.4$  мм и  $n = 14 – 19$  Гц,  $A = 2,8$  мм и  $n = 23 – 26$  Гц конечная влажность песка превышает 0.6 %, эффективность сушки заметно снижается.

График 2в имеет схожую характеристику с предыдущим рисунком.

- при амплитуде 1 мм в диапазоне частот 15 – 22 Гц сушка эффективна: конечная влажность не превышает 0.3 %, при частоте 25 Гц конечная влажность песка равна 0.93 %;

- при амплитуде от 1.8 до 2.8 мм график принимает другие значения: лишь при частотах от 18 до 22 Гц конечная влажность составляет 0.63 %, при других частотах исследуемого диапазона песок высушивается полностью;

- при амплитуде колебаний от 3 мм песок высушивается полностью лишь при частоте 20 Гц, остальные частоты не дают удовлетворительного результата.

Рис. 3а свидетельствует о том, что угол сушки  $10^\circ$  позволяет высушивать и просеивать песок с исходной влажностью 8 % до 0.3 % – 0.6 %. Таким образом, самые эффективные параметры:  $A = 1 – 3$  мм,  $n = 18 – 22$  Гц. Начиная с 22 Гц, при увеличении частоты эффективность заметно снижается.

На графике 3б можно наблюдать другой результат:

- при амплитуде 1 мм в диапазоне частот 15 – 22 Гц сушка эффективна: конечная влажность не превышает 0.3 %, при частоте 25 Гц конечная влажность песка приближается к 1 %;

- при амплитуде от 1.8 до 2.8 мм график принимает такие значения: лишь при частотах 15 и 20 Гц конечная влажность составляет 0.63 % и 0.5 % соответственно, при частоте 25 Гц влажность 0.3 %;

- при амплитуде 3 мм в диапазоне частот 15 – 22 Гц сушка эффективна: конечная влажность не превышает 0.35 %, при частоте 25 Гц конечная влажность песка приближается к 0.8 %.

Таким образом, при угле наклона грохота  $15^\circ$  и влажности песка 8 % поверхность имеет три наиболее эффективных точки: при амплитуде  $A = 1 – 1.5$  мм и частоте  $n = 14 – 22$  Гц; при амплитуде  $A \geq 3,2$  мм и частоте  $n = 14 – 22$  Гц; при  $A = 1.8 – 2.6$  мм и  $n = 22 – 26$  Гц.

Поверхность графика 3в обладает следующими свойствами:

-при амплитуде 1 мм во всем диапазоне частот сушка эффективна: конечная влажность не превышает 0.3%;

-при амплитуде 2.4 мм и частотах 14-16 и 24-26 песок сушится до влажности 0.3%, при частотах 16-24 до 0.6%;

-при амплитуде колебаний от 3 мм песок высушивается до 1% в диапазоне от 14 до 22 Гц и до 2 % на частотах выше 22 Гц.

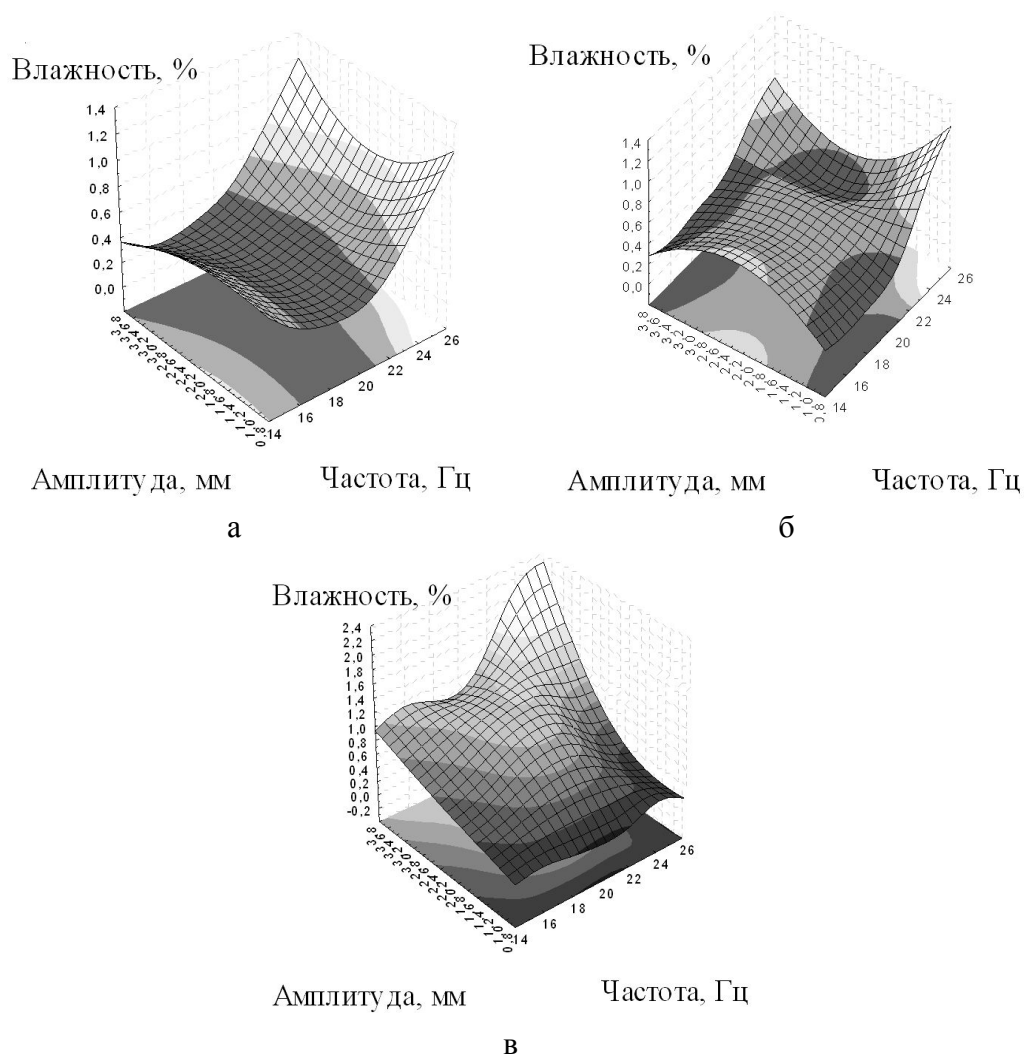


Рис. 3 – Зависимость конечной влажности песка от частоты и амплитуды колебаний грохота: а –  $W = 8 \%$ ,  $\alpha = 10^\circ$ ; б –  $W = 8 \%$ ,  $\alpha = 15^\circ$ ; в –  $W = 8 \%$ ,  $\alpha = 20^\circ$ .

График 3в явно свидетельствует о том, что по мере увеличения амплитуды колебаний и угла наклона грохота эффективность сушки падает. Эффективная зона наблюдается в диапазоне частот 14 – 15 и 22 – 26 Гц при амплитуде до 2 мм: средний диапазон частот оказывается неэффективным.

В таблице приведены рекомендуемые параметры грохота, полученные в результате эксперимента.

Таблиця – Рекомендовані параметри роботи грохота

$\alpha$ , град	W = 3 %			W = 8 %
	A, мм	n, Гц	A, мм	n, Гц
10	1	14; 19 – 26	1	14; 23 – 26
	2,4	14; 19 – 20	2,4	14; 23 – 26
	3,6	14; 19 – 26	3,6	20
15	1	14; 19 – 25	1	–
	2,4	19 – 25	2,4	19 – 26
	3,6	19 – 22	3,6	19 – 20
20	1	14; 19 – 21	1	14; 20 – 24
	2,4	14; 19; 23 – 26	2,4	20 – 21
	3,6	19 – 22	3,6	–

**Висновки.**

Експериментально визначені раціональні параметри амплітуди і частоти коливань грохота. При вологості піску 3 – 4 % (літній період) амплітуда становить 1 – 2,4 мм, частота 23 – 26 Гц.

При вологості піску 7 – 8 % (осенньо-зимній період) амплітуда становить 1 – 2,4 мм, частота 19 – 26 Гц.

*Поступила в редакцію 19.11.13*

УДК 621.926

**Експериментальні дослідження сушарки-грохота / А.В. БАБИНЦЕВ // Вісник НТУ «ХП» – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 7.**

У статті приводяться результати експериментальних досліджень сушарки-грохоту, розробленої на кафедрі механізації будівельних процесів ХНУБА. Наведено поверхні, які відбивають залежності параметра оптимізації: кінцевої вологості піску – від кута нахилу, амплітуди й частоти коливань грохоту; всі дослідження були проведені на піску з вологістю 3 % і 8 %. Зроблено висновки про найбільш ефективні значення параметрів роботи сушарки-гуркоту.

**Ключові слова:** сушарка-грохот, сушка піску.

In the article are the results of experimental researches of a screen-dryer, which was designed at the department of mechanization of building processes at KNUCA. The given surfaces shows relations between optimization parameter: final humidity of sand – and angle of lean, amplitude and oscillation frequency of a screen; all experiments were made on sand with humidity 3 % and 8 %. The conclusions about most efficient parameters' values of a screen-dryer's work are made.

**Keywords:** screen-dryer, drying sand.

**Б.И. БАЙРАЧНИЙ**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

**А.А. КОВАЛЕВА**, студ., НТУ «ХПИ»,

**Е.В. ВОРОНИНА**, асп., НТУ «ХПИ»,

**Ю.И. КОВАЛЕНКО**, канд. техн. наук, старш. научн. сотр., НТУ «ХПИ»

## **ПРОВОДИМОСТЬ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ТИТАНЕ**

Исследована электропроводимость анодных оксидных пленок на титане, полученных в сульфатно-хлоридном электролите с добавками солей кобальта и станума. Показано, что присутствие в составе оксидных слоев ионов кобальта и станума повышает их проводимость. Изученные системы могут найти применение в мембранном электролизе и водородной энергетике.

**Ключевые слова:** электролиз, электролит, оксидирование, потенциал, плотность тока, электропроводность.

Диоксид титана широко используется в химической технике, приборостроении и медицине. Обладая свойствами полупроводника с n-проводимостью, диоксид титана является перспективным материалом для формирования твердых электролитов и материалов, которые обладают каталитическими свойствами. Вместе с тем, широкому использованию  $TiO_2$  в качестве твердого электролита препятствует его большое сопротивление ( $10^{13}$  Ом·см) в отличие от сопротивлений других оксидов  $Co_3O_4$  ( $10^5$  Ом·см),  $SnO_2$  ( $10^4$  Ом·см),  $Sb_2O_5 \cdot 5,4H_2O$  (1,33 Ом·см). Анализ свойств диоксида титана и методов его синтеза [1, 2, 3] указывает на возможности изменять ионную проводимость путем введения в состав  $TiO_2$  оксидов  $SnO$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $AgO$ , которые имеют более высокую проводимость.

Данная работа посвящена изучению проводимости анодных оксидных пленок (АОП), синтезированных на титане ВТ-0 и его сплаве ОТ-4, а также влияния на эту величину ионов станума (II) и кобальта. Диоксид титана синтезировался электрохимическим оксидированием сплавов титана в растворах сульфатной кислоты с натрий хлоридом и добавками оксидов  $SnO_2$  и  $Co_2O_3$ . Оксидирование проводилось в гальваностатическом режиме ступенчатым подъемом напряжения до 40 – 50 В в течении 0,5 – 1 часа. Проводимость АОП рассчитывалась на основе измерения их со-противлений в электрохимических ячейках, которые включают рабочие электроды из оксидированно-



го титана и вспомогательные из никеля, электролиты та – раствора  $K_2SO_4$ .

Рабочие электроды подвергали анодной и катодной поляризации плотностями тока  $10 - 1000 \text{ мкА/см}^2$ .

В таблице 1 приведены составы электролитов и некоторые параметры оксидирования.

Таблица 1 – Составы электролитов и некоторые параметры оксидирования

№ п/п	Электролит	Концентрация компонента, г/дм <sup>3</sup>	Параметры оксидирования			Удельное сопротивление оксида	
			U, В	j·10 <sup>3</sup> , А/см <sup>2</sup>	τ, час		
						Ом·см (лит.)	Ом·см (эксп.)
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaCl	300 200	40 – 50	10	1	TiO <sub>2</sub> – 10 <sup>13</sup>	3·10 <sup>8</sup>
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaCl Co(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	300 200 4,5	40 – 45	5 – 10	1	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4·10 <sup>5</sup>	2,5·10 <sup>8</sup>
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaCl SnCl <sub>2</sub>	300 200 8	35 – 40	5 – 10	1	SnO <sub>2</sub> – 10 <sup>4</sup> ÷ 10 <sup>8</sup>	2·10 <sup>8</sup>

На рис. 1 (а) показаны вольтамперные кривые оксидирования сплава ОТ-4 в сульфатно-хлоридном электролите без добавок (кривая 1) и с добавками оксидов Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая 2), SnO<sub>2</sub> (кривая 3).

На рис. 1 (б) показана кривая оксидирования пористого титана (ВТ-0) в этом электролите без добавок.

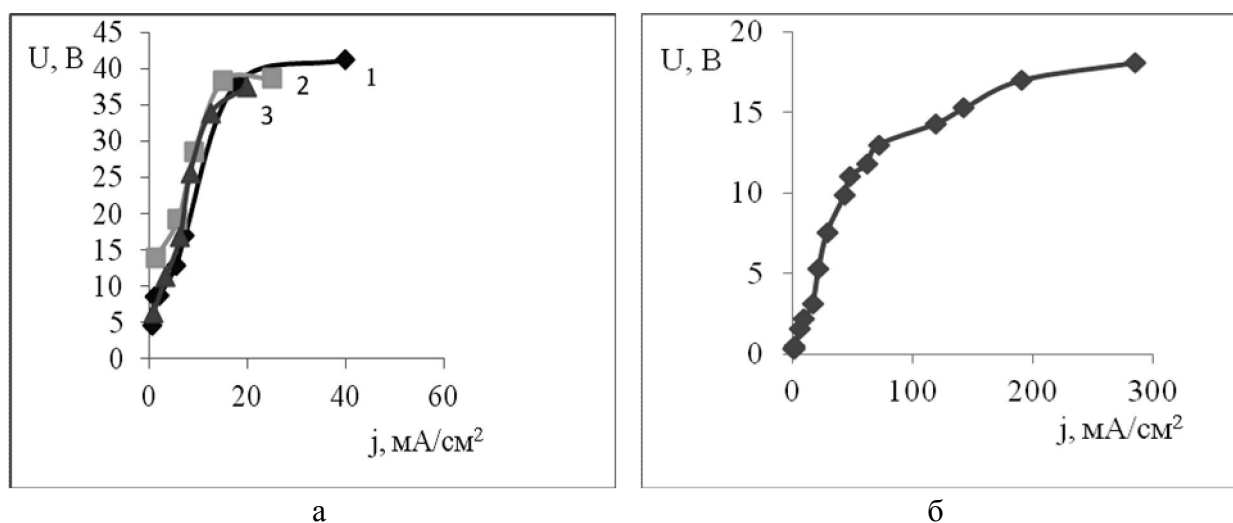


Рис. 1 – Вольтамперограммы оксидирования сплава титана ОТ-4 (а) и пористого титана (б) в электролите H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 30 %, NaCl – 20 %: 1 – без добавок, 2 – с добавкой Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – с добавкой SnO<sub>2</sub>.

Кривые оксидирования характеризуются двумя участками, определяющими состав и структуру формирующихся оксидов титана.

Первый участок – начальная стадия оксидирования с образованием сплошной барьерной пленки оксида при плотностях тока  $1 - 15 \text{ mA/cm}^2$ . Она сопровождается высокой скоростью роста напряжения с достижением напряжения пробоя с последующим образованием крупных дефектов и выделением кислорода.

Второй участок кривой – интервал плотностей тока  $15 - 50 \text{ mA/cm}^2$ , при которых достигается максимальное напряжение оксидирования в течение нескольких секунд.

Это напряжение определяет вольтстатический режим оксидирования и при его стабилизации с течением времени плотность тока постепенно снижается в зависимости от дефектности оксидной пленки, до величин составляющих  $1 \div 10\%$  от первоначального значения.

Режим оксидирования, природа электролита и вид сплава определяют свойства оксидного слоя, важнейшим из которых есть его проводимость. Ее можно увеличить введением в состав формирующегося оксида добавок с высокой проводимостью.

Такими добавками могут быть оксиды кобальта и станума. Их влияние оценивалось путем анализа сопротивления оксидных пленок  $\text{TiO}_2$ , рассчитанных на основе падения напряжения между анодом и катодом [4] вольтамперных анодных и катодных характеристик, приведенных на рис. 2.

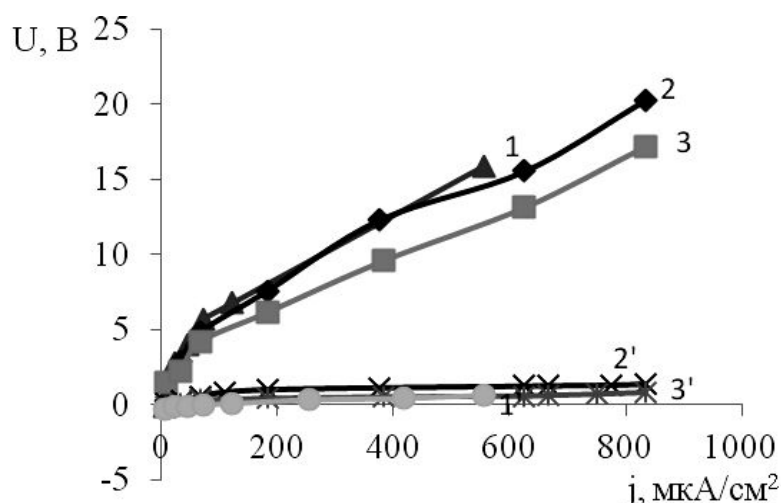


Рис. 2 – Вольтамперные зависимости диоксида титана в растворе  $\text{K}_2\text{SO}_4 - 5\%$ : 1, 2, 3 – анодные зависимости; 1', 2', 3' – катодные зависимости; 1, 1' – без добавок; 2, 2' – с добавкой  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ; 3, 3' – с добавкой  $\text{SnO}_2$ .

Из этих зависимостей видно, что падение напряжения на ячейке локализуется преимущественно на аноде.

Напряжение на ячейке  $U_{я}$  обеспечивается потенциалами анода  $E_a$  и катода  $E_k$ , поляризацией анода  $\eta_a$  и катода  $\eta_k$ , падением напряжения в электролите  $I \cdot R_{\Omega}$ , падением напряжения в проводниках  $I \cdot R_{пр}$ , падением напряжения в оксидной пленке  $I \cdot R_{окс}$ . Величина  $U_{я}$  определяется уравнением:

$$U_{я} = E_a - E_k + \eta_a - \eta_k + I \cdot R_{\Omega} + I \cdot R_{пр} + I \cdot R_{окс}.$$

При малых плотностях тока и поляризации электродов, когда электрохимические реакции на электродах отсутствуют, изменение потенциала на катоде и падения напряжения в электролите составляют незначительную величину, а именно 10 – 50 мВ и 10 – 20 мВ соответственно.

Величины электродных потенциалов  $E_a = 0,5$  В,  $E_k = 0,1$  В.

Падение напряжения в проводниках  $I \cdot R_{пр} = 0,01$  В.

Таким образом, напряжение на ячейке составляет:

$$U_{я} = (E_a - E_k + \eta_a - \eta_k + I \cdot R_{\Omega} + I \cdot R_{пр}) + I \cdot R_{окс};$$

$$U_{я} = 0,5 + I \cdot R_{окс}.$$

Величина падений напряжения, включающая потенциалы электродов, сопротивление электролита и проводников составляет  $0,47 \div 0,5$  В.

Поэтому сопротивление оксидной пленки можно выразить в виде соотношения:

$$R_{окс} = U_{я} / I.$$

На рис. 3 приведены зависимости сопротивления анодных оксидных пленок на сплаве титана ОТ-4 с включением в его состав оксидов  $Co_2O_3$  и  $SnO_2$ , из которых видно, что присутствие этих соединений уменьшает сопротивление оксидных пленок.

Сопротивление оксидных пленок толщиной 10 – 15 мкм, полученных электролизом с добавками  $SnO_2$  и  $Co_2O_3$ , составляет величины  $(2 \div 2,5) \cdot 10^4$  Ом·см.

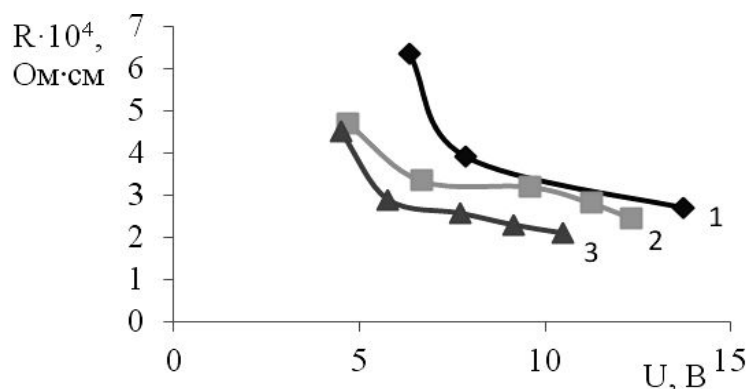


Рис. 3 – Влияние добавок оксидов  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  на удельное сопротивление оксидных пленок  $\text{TiO}_2$ : 1 – без добавок, 2 – с добавкой  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 3 – с добавкой  $\text{SnO}_2$ .

Эти данные указывают на реальную возможность увеличения проводимости  $\text{TiO}_2$  и использование его в качестве твердого электролита.

**Список литературы:** 1. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, 2006. – 670 с. 2. Волков С.В. Современная энергетика и экология / С.В. Волков, Л.Ф. Козин. – М.: Наукова думка, 2006. – 773 с. 3. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с. 4. Байрачний Б.І. Технічна електрохімія / Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок. – Х.: НТУ «ХП». – 494 с.

Поступила в редакцію 12.11.13

УДК 621.317

**Проводимость анодных оксидных пленок на титане / Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, А.А. КОВАЛЕВА, Е.В. ВОРОНИНА, Ю. И. КОВАЛЕНКО** // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 8–12. – Бібліогр.: 4 назв.

Досліджена електропровідність анодних оксидних плівок на титані в сульфатно-хлоридному електроліті з домішками солей кобальту та стануму. Показано, що присутність в складі оксидних шарів йонів кобальта і станума підвищує їх провідність. Досліджені системи можливо використати в мембранному електролізі та водневій енергетиці.

**Ключові слова:** електроліз, електроліт, оксидування, потенціал, густина струму, електропровідність.

Investigated the electrical conductivity of the anodic oxide films on titanium in the sulfate-chloride electrolyte with the addition of cobalt and stanum's salts. It is shown that in the presence of cobalt oxide layers and stanum increase their conductivity. The systems studied may find use in membrane electrolysis and hydrogen energy.

**Key words:** electrolysis, the electrolyte, oxidation, potential, current density, electrical conductivity.

*М.М. КУЗНЕЦОВА*, препод., НУГЗУ, Харьков,  
*В.Е. ВЕДЬ*, д-р техн. наук, проф. НТУ «ХПИ»

## РАСЧЕТ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО РЕЖИМА РАБОТЫ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ

В статье представлены результаты аналитических исследований процесса измельчения сыпучих материалов в шаровой мельнице. Получено дифференциальное уравнение, решение которого определяет значение коэффициента режима измельчения, соответствующее максимальному значению коэффициента полезного действия процесса измельчения.

**Ключевые слова:** измельчение, шаровая мельница, коэффициент режима измельчения

Среди технологических процессов многих отраслей химической промышленности особое место отводится процессам измельчения сыпучих материалов. Повышенное внимание к измельчению материалов вызвано высокой энергоемкостью и низкой эффективностью процесса. Существует большое количество помольных агрегатов, среди которых широкое распространение получили барабанные шаровые мельницы вследствие простоты эксплуатации и обслуживания. Однако существенным недостатком процесса измельчения посредством шаровых мельниц является низкий коэффициент полезного действия.

Основным параметром, который определяет режим работы шаровой мельницы, является рабочая скорость вращения барабана. Угловая скорость вращения барабана мельницы  $\omega$  прямо пропорциональна коэффициенту режима измельчения  $\psi$ :

$$\omega(\psi) = \psi \omega_{кр} = \psi \sqrt{\frac{g}{R}}, \quad (1)$$

где  $\omega_{кр}$  – расчетное значение критической скорости по формуле,  $c^{-1}$ ;  $R$  – радиус внутренней поверхности барабана, м;  $g$  – ускорение свободного падения,  $m/c^2$ ;  $\psi$  – коэффициенту режима измельчения, обычно, согласно рекомендациям [1 – 3], принимается равным 0,75.

Для оценки эффективности и интенсификации процесса измельчения путем подбора наиболее рационального режима работы шаровой мельницы

© М.М. Кузнецова, В.Е. Веды, 2013

необходимо сформулировать функциональную зависимость параметров процесса измельчения.

Энергия, которая расходуется на измельчение материала, обеспечивается за счет кинетической энергии шаровой загрузки мельницы:

$$\begin{aligned} A_{\text{изм}} &= A_{\text{кш}} \\ A_{\text{кш}} &= A'_{\text{кш}} \eta \end{aligned} \quad (2)$$

где  $A_{\text{изм}}$  – энергия, которая расходуется на измельчения материала, Дж;  $A_{\text{кш}}$  – кинетическая энергия шаровой загрузки, которая расходуется на измельчение материала, Дж;  $A'_{\text{кш}}$  – полная кинетическая энергия шаровой загрузки, Дж;  $\eta$  – коэффициент полезного действия процесса измельчения.

Учитывая цикличность воздействия мелющей загрузки на измельчаемый материал и поэтапность процесса измельчения вследствие накопления разрушающих напряжений в объеме частиц материала, можно утверждать, что кинетическая энергия шаровой загрузки, которая расходуется на измельчение материала пропорциональна количеству оборотов барабана мельницы и количеству циклов циркуляции шаровой загрузки за один оборот барабана:

$$A_{\text{кш}} = \frac{m_{\text{ш}} v_{\text{эн}}^2}{2} b \gamma \quad (3)$$

где  $m_{\text{ш}}$  – масса шаровой загрузки, кг;  $b$  – количество оборотов барабана, необходимое для накопления энергии разрушения частицы;  $\gamma$  – количество циклов загрузки за один оборот барабана мельницы;  $v_{\text{эн}}$  – приведенное значение скорости движения мелющих тел, обеспечивающее кинетическую энергию шаровой загрузки, м/с, определяемое по выражению:

$$v_{\text{эн}} = c v_{\text{ср}} = c \frac{\omega R}{2}, \quad (4)$$

где  $c$  – коэффициент скорости движения мелющих тел;  $R$  – радиус внутренней поверхности барабана мельницы, м;  $\omega$  – угловая скорость вращения барабана мельницы, рад/с;  $v_{\text{ср}}$  – среднее значение линейной скорости движения мелющих тел, м/с.

Количество оборотов барабана мельницы, необходимое для обеспече-

ния энергии разрушения частицы, рассчитывается исходя из необходимого времени измельчения материала и скорости вращения барабана мельницы:

$$b = \frac{t}{T_{вр}} = \frac{t\omega}{2\pi} \quad (5)$$

где  $T_{вр}$  – период вращения барабана мельницы, с;  $t$  – время измельчения материала, с.

Количество циклов загрузки за один оборот барабана определяется из зависимости:

$$\Gamma = \frac{1 - k^2}{\varphi} \quad (6)$$

где  $k$  – коэффициент, который соответствует отношению радиуса внутреннего контура загрузки к радиусу внешнего контура, определяется по справочным данным [2, 3],  $\varphi$  – степень загрузки барабана мельницы. Обычно принимается  $\varphi = 0,3$ .

Подставляя выражения (5) и (6) в зависимость (3) можно получить выражение, определяющее кинетическую энергию шаровой загрузки, затрачиваемую на измельчение материала:

$$A_{кин} = \frac{m_{ш} v_{эн}^2}{2} b \gamma \eta = \frac{m_{ш} v_{ср}^2}{2} \frac{t\omega}{2\pi} \Gamma = \frac{m_{ш} \left( \frac{c\omega R}{2} \right)^2}{2} \frac{t\omega (1 - k^2)}{2\pi \varphi} \Gamma = \frac{m_{ш} c^2 \omega^3 R^2 t (1 - k^2) \Gamma}{16\pi \varphi} \quad (7)$$

Функциональную зависимость параметров измельчения можно получить, путем приравнивания выражения для определения кинетической энергии мелющей загрузки, которая приходится на измельчение материала (7) и энергии, необходимой на измельчение материала [4]:

$$\frac{m_{ш} c^2 \omega^3 R^2 t (1 - k^2) \Gamma}{16\pi \varphi} = \frac{m_M}{2Ec} \left( y_{пр}^2 \frac{1 - p \left| 10 \lg \frac{sk}{s} \right| + 1}{1 - p} + y_T^2 \left( 1 - p \left| 10 \lg \frac{sk}{s} \right| \right) \right), \quad (8)$$

где  $E$  – модуль упругости измельчаемого материала, Па;  $\rho$  – плотность измельчаемого материала, кг/м<sup>3</sup>;  $\sigma_{np}$  – практическое значение предела прочности материала, Па;  $\sigma_T$  – теоретический значение предела прочности, Па;  $s$  – удельная поверхность материала, который подается в мельницу, м<sup>2</sup>/кг;  $s_k$  – удельная поверхность измельченного материала, м<sup>2</sup>/кг;  $p$  – параметр, характеризующий долю энергии, которая приходится на измельчение ударом.

Значение коэффициента полезного действия процесса измельчения определяется на основе зависимости (8) как:

$$\eta = \frac{8\pi m_M \varphi}{E \rho m_k \omega^3 R^2 t (1 - k^2) c^2} \left( \sigma_{np}^2 \frac{1 - p \left| 10 \lg \frac{s_k}{s} \right| + 1}{1 - p} + \sigma_T^2 \left( 1 - p \left| 10 \lg \frac{s_k}{s} \right| \right) \right). \quad (9)$$

Для определения зависимости коэффициента полезного действия от коэффициента режима измельчения  $\psi$  необходимо выразить в виде зависимости от  $\psi$  связанные с ним параметры уравнения (9).

Коэффициент  $k$ , согласно данным таблицы, можно выразить в виде полиномиальной зависимости третьего порядка:

$$k(\psi) = 5,0583\psi^3 - 15,087\psi^2 + 15,193\psi - 4,3392. \quad (10)$$

Таблица – Зависимость коэффициента  $k$  от коэффициента режима измельчения  $\psi$

$\psi$	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0	1,05	1,1
$k$	0,11	0,3	0,45	0,55	0,635	0,7	0,746	0,777	0,802	0,819	0,831	0,84	0,845

Значение коэффициента скорости движения мелющих тел  $c$  и значение параметра  $p$  зависят только от режима вращения барабана мельницы, т.е. от коэффициента режима измельчения  $\psi$ . Учитывая (1) и (10), функциональная зависимость  $\eta(\psi)$  приобретает следующий вид:

$$\eta(\psi) = \frac{8\pi m_M \varphi}{E \rho m_{\psi} \omega^3 R^2 t (1 - k(\psi)^2) c(\psi)^2} \left( y_{np}^2 \frac{1 - p(\psi) \left| 10 \lg \frac{s_k}{s} \right| + 1}{1 - p(\psi)} + y_T^2 \left( 1 - p(\psi) \left| 10 \lg \frac{s_k}{s} \right| \right) \right) \quad (11)$$



Упростим выражение (11):

$$z(\psi) = \frac{B}{\psi(\psi)^3(1-k(\psi)^2)c(\psi)^2} \left( y_{np}^2 \frac{1-p(\psi)^{b+1}}{1-p(\psi)} + y_T^2(1-p(\psi)^b) \right), \quad (12)$$

где  $B = \frac{8\pi m_M \varphi}{E \rho m_u R^2 t}$ ;  $b = \left| 10 \lg \frac{s_k}{s} \right|$ .

Исследование функции (12) на экстремум дает возможность определить значение коэффициента режима измельчения, которое соответствует максимальному значению коэффициента полезного действия процесса измельчения:

$$\frac{d}{d\psi} \left( \frac{y_{np}^2 \frac{1-p(\psi)^{b+1}}{1-p(\psi)} + y_T^2(1-p(\psi)^b)}{\psi(\psi)^3(1-k(\psi)^2)c(\psi)^2} \right) = 0. \quad (13)$$

Графическое изображение выражений (12) и (13) представлено рисунком.

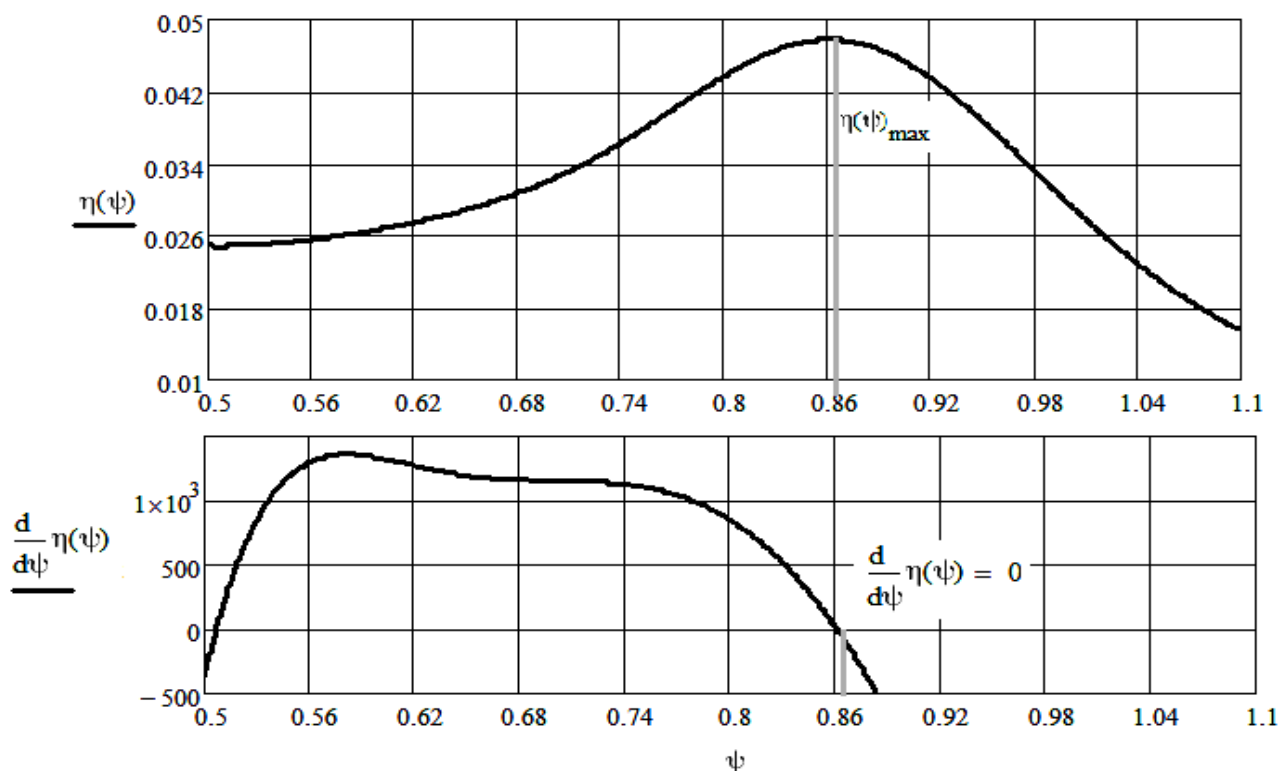


Рисунок – Зависимость коэффициента полезного действия и функции дифференциала коэффициента полезного действия от коэффициента режима измельчения

Решение дифференциального уравнения (13) определяет значение коэффициента режима измельчения  $\psi$  – доли значения расчетной критической скорости, которое соответствует максимальному значению коэффициента полезного действия процесса измельчения.

Таким образом впервые предложено теоретическое обоснование расчета энергоэффективного режима измельчения материала в шаровой мельнице с учетом характеристик измельчаемого материала.

**Список литературы:** 1. Сапожников М.Я. Механическое оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций / М.Я. Сапожников. – М.: Высшая школа, 1971. – 382 с. 2. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности / П.М. Сиденко. – [2-е изд., перераб.]. – М.: Химия, 1977 – 368 с. 3. Андреев С.Е. Измельчение и грохочение полезных ископаемых / С.Е. Андреев, В.А.Перов, В.В. Зверевич. – [3-е изд., доп. и перераб.]. – М.: Недра, 1983. – 415 с. 4. Кузнецова М.М. Вплив способу подрібнення на енерговитрати процесу / М.М. Кузнецова, В.Є. Ведь // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2013. – № 2. – С. 18 – 22.

*Поступила в редколлегию 12.12.13*

УДК. 666.9.022.3

**Расчет энергоэффективного режима работы шаровой мельницы / М.М. КУЗНЕЦОВА, В.Е. ВЕДЬ** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 13 – 18. – Бібліогр.: 4 назв.

У статті представлено результати аналітичних досліджень процесу помелу сипких матеріалів у кульовому млині. Отримано диференціальне рівняння, розв'язання якого визначає значення коефіцієнту режиму подрібнення, який відповідає максимальному значенню коефіцієнта корисної дії процесу подрібнення.

**Ключові слова:** подрібнення, кульовий млин, коефіцієнт режиму подрібнення.

The article presents the results of analytical research of the grinding process of a granular materials in a ball mill. The solution of the differential equation determines the value of the coefficient of grinding mode, that corresponds to the high efficiency of the grinding process.

**Keywords:** grinding, ball mill, coefficient of grinding mode.

*А.Н. РЯЗАНОВ*, канд. техн. наук, проф., ЛНАУ, Луганск,  
*В.И. ВИННИЧЕНКО*, д-р техн. наук, проф., ХНУБА, Харьков,  
*С.В. ЩЕБЛЫКИН*, зам. директора, ООО ИПФ «Спецтехстрой», Харьков,  
*Н.И. ТЕЛЯТНИКОВА*, гл. технол., ХЭЦЗ, Харьков

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕМЕНТА ИЗ ДОЛОМИТОВОГО ОТСЕВА

Осуществлен обжиг доломитового щебня и отсева доломита в муфельной и вращающейся печи. Установлено, что отсев доломита пригоден для получения доломитового клинкера. Исследованы качественные характеристики цементов при затворении их бишофитом и хлористым магнием шестиводным. Показано, что при использовании в качестве затворителя бишофита, качество доломитового цемента повышается.

**Ключевые слова:** доломит, клинкер, цемент, обжиг, вращающаяся печь, химический состав, физико-механические испытания, прочность на сжатие.

Снижение энергозатрат на производство продукции путем применения отходов является перспективным направлением развития технологий строительных материалов и изделий. В связи с этим, актуальное значение приобретает проблема осуществления мер, направленных на комплексное использование минеральных ресурсов и охрану природной среды. Подходы к ее решению при получении строительных материалов отражены во многих работах отечественных и зарубежных ученых. Несмотря на большой объем и достигнутые [1 – 7] успехи исследований, проблема остается актуальной, особенно для производства строительных материалов.

Доломитовые породы – одна из распространенных и недостаточно освоенных разновидностей минерального сырья. Они могут применяться для производства различных типов вяжущих веществ и строительных материалов на их основе. Однако в настоящее время такие материалы практически не выпускаются промышленностью, хотя за рубежом выпускается – и уже поставляется в Украину – большое количество строительных материалов и изделий на основе карбоната магния (магнезитов) и двойных карбонатов кальция и магния (доломитов). С использованием таких вяжущих веществ изготавливаются различные виды отделочных и теплоизоляционных материалов.

Одним из преимуществ магнезиальных вяжущих веществ является значительно меньшие энергетические затраты на их производство, по сравнению с производством извести и портландцемента.

© А.Н. Рязанов, В.И. Винниченко, С.В. Щеблыкин, Н.Н. Телятникова, 2013

Основными достоинствами магнезиальных вяжущих веществ являются: высокая механическая прочность при быстром её нарастании в начальный период твердения, повышенные, по сравнению с другими вяжущими, показатели пределов прочности при изгибе, плотная структура затвердевшего магнезиального камня при невысокой истинной и средней плотности, низкая теплопроводность, высокая прочность сцепления с заполнителями при изготовлении магнезиальных бетонов и растворов, а также достаточно высокая коррозионная стойкость.

Установлено, что продукты твердения некоторых магнезиальных вяжущих веществ имеют чрезвычайно высокую стойкость к действию морской воды, минерализованных подземных вод, растворов солей и щелочей, намного превышающую стойкость продуктов твердения специальных видов портландцемента.

Среди многих строительных материалов и изделий магнезиальные отличаются тем, что наряду с их высокой экологичностью они обладают также резко выраженным оздоровительным эффектом (полы, штукатурки и многие изделия, используемые внутри помещений). Эффект обусловлен тем, что в качестве затворителя применяется раствор бишофита, выделяющий в окружающую среду микроэлементы и вещества, типичные для морской воды.

Это делает целесообразной постановку вопроса о разработке технологий производства таких вяжущих и материалов на их основе.

Доломит достаточно широко распространен в природе.

В Украине имеются в наличии месторождения доломитов, сырье которых используется для производства материалов, потребляемых металлургической промышленностью.

Исторически так сложилось, что за время работы предприятий накоплено большое количество «отходов» – мелких фракций доломитов, которые находятся в отвалах.

Так, например, площадь земель, занимаемая всеми отвалами Докучаевского флюсодоломитового комбината, перерабатывающего доломит в огнеупорные материалы для металлургической промышленности, составляет 1183,3 га, в том числе под отвалами вскрышных пород – 1083 га.

Всего по состоянию на 01.01.2000 г. в отвалах комбината накоплено 515749 тысяч тонн отходов.

Как показали наши исследования, такие отходы представляют собой ценное сырье для производства доломитовых вяжущих – извести и цемента.

Использование отходов, т.е. отсева фракции  $\leq 5$  мм, создает значительные преимущества по сравнению с технологиями, основанными на применении природного сырья.

К ним относятся:

- уменьшение энергетических затрат за счет исключения операции дробления исходного сырья;
- отсутствие необходимости применения дорогостоящего дробильного оборудования;
- высвобождение земельных площадей, отводимых для размещения отвалов;
- улучшение санитарно-гигиенических условий труда.

Преимуществами получения доломитового клинкера по сравнению с портландцементным являются:

- снижение расхода энергетических ресурсов,
- уменьшение выбросов парниковообразующих газов в атмосферу,
- уменьшение эксплуатационных затрат за счет того, что сырьевая смесь является однокомпонентной.

Теоретические затраты тепловой энергии образования доломитового клинкера представляют собой затраты тепла на диссоциацию  $MgCO_3$ , некоторого количества  $CaCO_3$ , а также дегидратацию примесей:

$$q_{kl} = G_{CaCO_3}^C \cdot (\Delta H_t)_1 + G_{MgCO_3}^C \cdot (\Delta H_t)_2 + G_{AS_2H_2}^C \cdot (\Delta H_t)_3$$

где:  $G_{CaCO_3}^C$ ,  $G_{MgCO_3}^C$ ,  $G_{AS_2H_2}^C$  – соответственно содержание карбоната кальция, карбоната магния и алюмосиликатов в доломите на 1 кг клинкера,  $(\Delta H_t)_1$ ,  $(\Delta H_t)_2$ ,  $(\Delta H_t)_3$  – энтальпия реакций декарбонизации карбоната кальция, карбоната магния, алюмосиликатной примеси.

Вычисленная по этой формуле величина теоретических затрат тепловой энергии для обжига доломита, состав которого представлен в табл. 1, составляет 225 ккал/ кг клинкера.

Таблица 1 – Химический состав исходного доломита

Вид материала	ППП	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$\Sigma$
Фракция 10-20	45,92	2,15	0,60	0,52	29,83	20,53	99,55

Для сравнения – теоретический расход тепла на обжиг портландцемент-

ного клинкера Краматорского цементного завода составляет 425 ккал/кг клинкера.

Фактический расход топлива на обжиг зависит от влажности сырьевого материала и коэффициента полезного действия теплового агрегата. Иными словами, при равенстве исходной влажности сырьевой смеси и коэффициента полезного действия печи, расход топлива на обжиг доломитового клинкера ниже по сравнению с портландцементным на 47 %, т.е. почти в два раза.

Проведены исследования получения доломитового клинкера и цемента на его основе в лабораторных и полупромышленных условиях.

**Характеристика исходного материала.** Для исследований использован доломит фракции 10-20 и отсев доломита фракции  $\leq 5$  мм.

Исходную влажность сырьевых материалов определяли в соответствии с СТУ МВИ 23908222.015-04 «Методика выполнения измерений влажности сырьевых материалов, сырьевой смеси, гипса, активных минеральных добавок».

Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влажность исходного материала

№ п/п	Наименование сырьевых материалов	Влажность (W), % по массе
1	Фракция 10-20	7,8
2	Фракция $\leq 5$ мм	10

Отбор представительной средней пробы осуществляли по общепринятой методике, основанной на последовательном квартовании с одновременным дроблением материала и сокращении массы пробы до 50 г, которую после измельчения до полного прохождения через сито № 008, использовали для химического анализа.

Измерения химического состава материалов выполняли по ДСТУ Б В.2.7-202:2009 «Будівельні матеріали. Цементи та матеріали цементного виробництва. Методи хімічного аналізу».

При химическом анализе материалов проводили определение массовой доли: потерь при прокаливании, оксидов – кремния, алюминия, железа, кальция, магния. Химический состав доломита представлен в (табл. 1)

При изготовлении образцов для физико-механических испытаний использовались:

- песок стандартный для испытаний цементов – ГОСТ 6139-2003;
- вода водопроводная техническая соответствующая ГОСТ 23732-79;
- магнезий хлористый шестиводный, ГОСТ 4209, классификации «ч».

**Влияние температуры обжига на содержание активного оксида кальция.** На первом этапе исследований осуществляли обжиг доломитового щебня в муфельной печи с контролем активного оксида кальция и потерь при прокаливании.

Изменение содержания активного оксида кальция представлено на рис. 1.

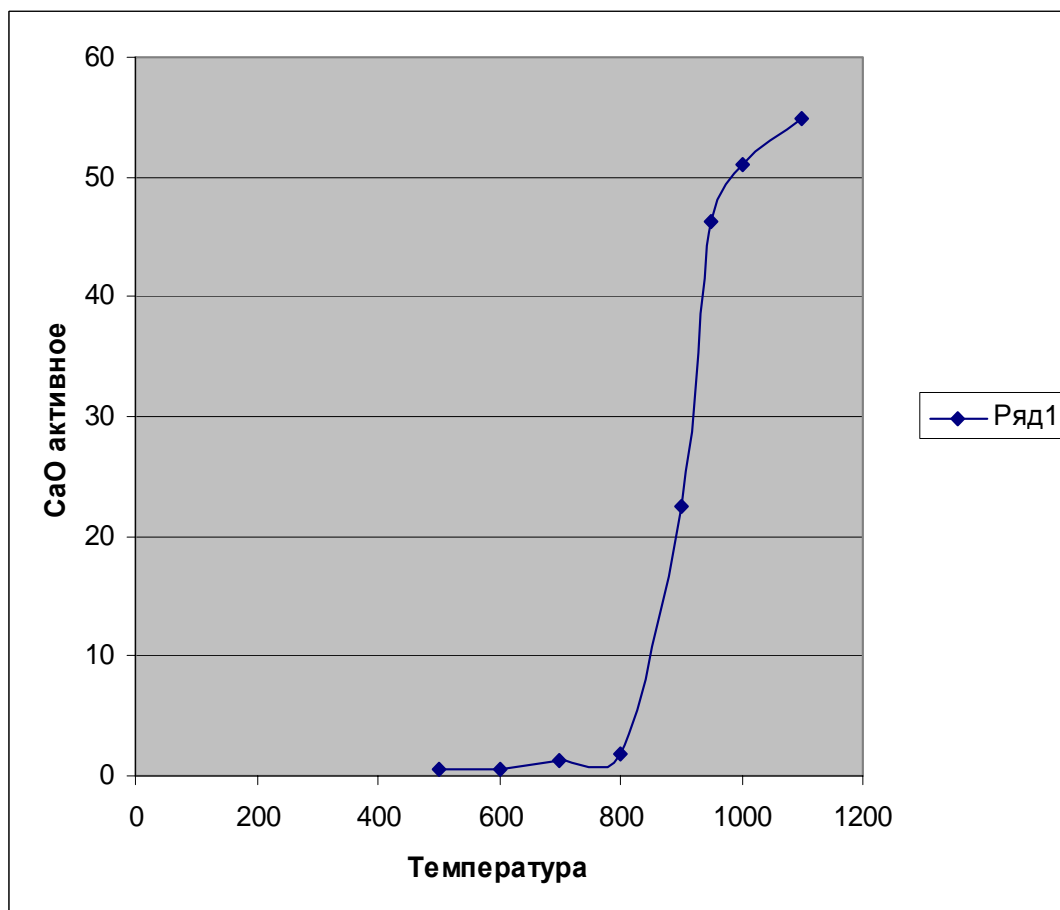


Рис. 1 – Влияние температуры на содержание активного оксида кальция в материале

Анализируя результаты обжига фракционированного доломита можно сказать, что разложение карбоната кальция начинается при температуре около 700 – 780 °С и продолжается до температуры 1150 °С.

**Влияние температуры обжига на величину потерь при прокаливании.** Судя по химическому составу и близким значениям содержания экспериментальных значений потерь при прокаливании (ППП – в результатах химического анализа), а также идентичности значений теоретической величины содержания диоксида углерода, можно предполагать, что величина PPP ориентировочно соответствует процентному содержанию ухода углекислого газа из карбонатов кальция и магния. На рис. 2 представлены экспериментальные данные по определению PPP в фракционированном доломите в за-

висимости от температуры обжига в муфельной печи.

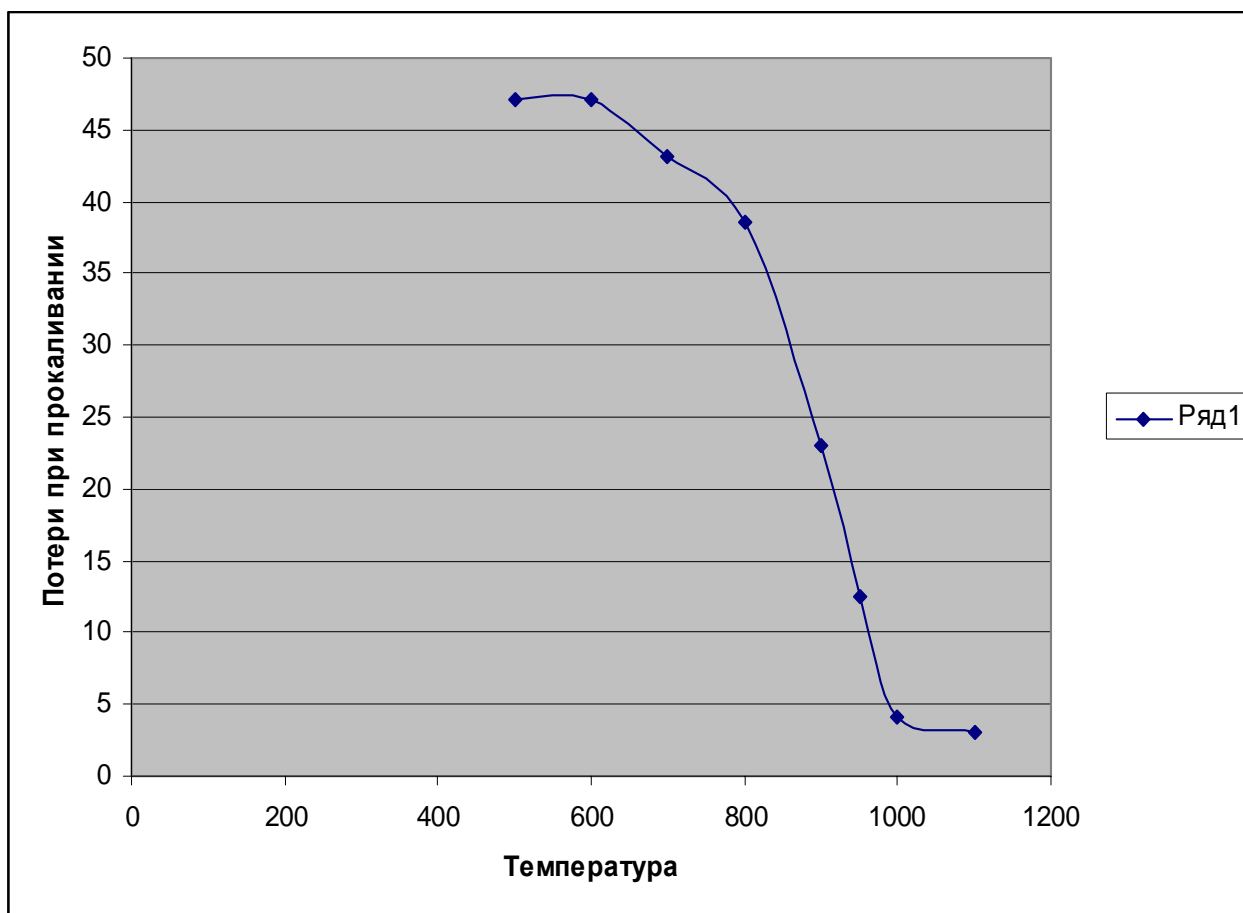


Рис. 2 – Изменение ППП материала в зависимости от температуры обжига

Ниже даны сравнительные показатели величины основных оксидов теоретические и полученные путем замеров при обжиге в муфельной печи фракционированного доломита.

**Показатели доломитового цемента, полученного обжигом в муфельной печи.** Для ориентации в оценке показателей состава сырого доломита и продуктов его обжига подсчитаны теоретически возможное количество оксидов и представлены результаты фактически выполненного химического анализа составов, которые приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы содержание активных оксидов в клинкере составляет:  $\text{CaO}_a - 0,61 \%$ ,  $\text{MgO}_a - 25,22 \%$ . Химический анализ полученного клинкера выполняли по ДСТУ Б В.2.7-202:2009 «Будівельні матеріали. Цементи та матеріали цементного виробництва. Методи хімічного аналізу».

Результаты фактического химического анализа клинкера, полученного при обжиге в муфельной печи фракционированного доломита, представлены в табл. 4.

Полученный клинкер исследовали по качественным характеристикам.



Для определения прочностных показателей формовали образцы двумя способами – с добавлением песка в соотношении 1 : 3 и в тесте.

Затворение осуществляли раствором хлористого магния шестиводного (порошок) разбавленного водой до плотности 1,2 г/см<sup>3</sup>.

Результаты физико-механических испытаний представлены в табл. 5

Таблица 3 – Содержание оксидов и ППП в клинкере

	CaO/CaO <sub>a</sub> , %	MgO/MgO <sub>a</sub> , %	ППП, %
<b>Сырье</b>			
- теоретически (по реакции)	30,41	21,86	47,73
- по данным заказчика	30,02	20,50	46,39
- химический анализ пробы щебня	29,83	19,02	45,92
<b>Доломитовый клинкер</b>			
- теоретически (по реакции)	39,94/0	28,72/28,72	31,34
- химический анализ пробы клинкера из щебня	36,69/0,61	25,25/25,22	33,63

Таблица 4 – Химический состав

Доломитовый клинкер	ППП	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO <sub>a</sub>	Σ	CaO <sub>a</sub>
Фракция 10-20	33,63	2,64	0,74	0,64	36,69	25,25	99,29	0,61

Таблица 5 – Результаты физико-механических испытаний

Наименование пробы	Остаток на сите	Способ формования	В/Ц	Сроки схватывания час/мин.		Предел прочности при сжатии (кгс/см <sup>2</sup> ) в сроки			
	№ 008			начало	конец	1 сутки	3 суток	7 суток	28 суток
CaO <sub>a</sub> -0,61	9,3	1 : 3 с песком	0,42			65	110	135	225
CaO <sub>a</sub> -0,61	9,3	тесто	0,30	0,45	2-35	188	–	438	595

Как видно по результатам испытаний, прочность на сжатие образцов, полученных при формовании в тесте, выше образцов, сформованных с песком, более, чем в два раза во все сроки твердения и составляет соответственно в 28 суток 225 и 595 кгс/см<sup>2</sup>.

Далее осуществлен обжиг отсева доломита во вращающейся печи длиной 7 м. В период обжига в установившемся режиме работы печи через каждый час отбирались пробы обожженного доломита для контроля свободного оксида кальция и потерь при прокаливании.

Содержание свободного оксида кальция определяли по СТУ МВИ 23908222.024-04 «Методика выполнения измерений массовой доли свободного оксида кальция в цементах и клинкерах цементного производства».

Продукты, полученные в результате обжига, усреднялись и от них отбирались пробы для дальнейшего проведения исследований.

Химический состав клинкера, полученного из отсева, представлен в табл. 6.

Таблица 6 – Химический состав доломитового клинкера

Вид материала	ППП	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CaO <sub>акт</sub>	MgO <sub>акт</sub>
Клинкер из доломитового отсева	34,37	6,96	0,97	1,31	31,42	1,51	21,54

### **Физико-механические исследования.**

Особенностью доломитового вяжущего (каустический доломит) является то, что для его затворения используются растворы солей магния.

В наших исследованиях применяли:

- водный раствор порошкообразного MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup>,
- жидкий раствор минерала бишофит (Полтава).

Проводились испытания:

- в тесте пластической консистенции – без добавок и заполнителей;
- в растворе с заполнителем – песком.

Каждый из клинкеров были тщательно усреднены и отобраны для исследования их физико-механических свойств.

Результаты испытаний применения бишофита в качестве затворителя показали, что плотность затворителя влияет:

- на сроки схватывания: при увеличении плотности ускоряются сроки схватывания;
- на прочность при сжатии и изгибе: при увеличении плотности увеличивается прочность на сжатие и изгиб.

Показатели прочности на сжатие образцов в тесте выше, чем соответствующие показатели образцов с песком.

Наилучшие результаты, удовлетворяющие требования стандартов по срокам схватывания (начало схватывания не ранее, чем через 20 минут, а конец не позднее, чем через 6 часов – ГОСТ 1216) получены при использовании бишофита плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup> в тесте, при этом прочность на сжатие составляет 31,3 МПа.

При затворении раствором бишофита плотностью  $1,27 \text{ г/см}^3$  прочность образцов на сжатие соответствует марке 400, но сроки схватывания очень короткие: начало схватывания всего 15 минут. Хотя для получения в дальнейшем быстротсхватывающихся цементов полученные результаты могут представлять интерес с точки зрения возможности регулирования сроков схватывания при помощи изменения плотности затворителя. На рис. 3 показано сравнение кинетики нарастания прочности для цементов, которые затворены раствором порошкообразного шестиводного хлористого магния и бишофита с одинаковой плотностью –  $1,2 \text{ г/см}^3$ .

Следовательно, по результатам проведения физико-механических исследований лучшие результаты, удовлетворяющие требованиям существующих стандартов, показали образцы, затворенные бишофитом, плотностью  $1,2 \text{ г/см}^3$ .

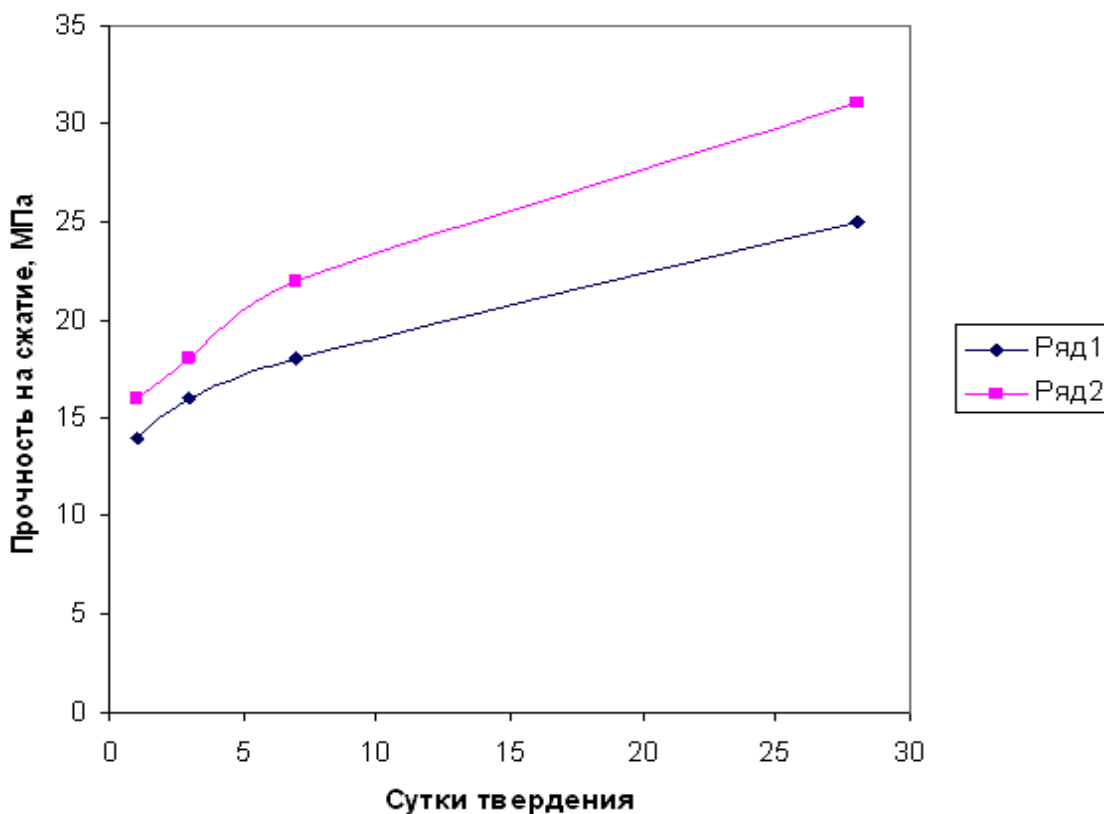


Рис. 3 – Кинетика нарастания прочности на сжатие доломитового цемента при затворении: 1 – водным раствором порошкообразного шестиводного хлористого магния, 2 – раствором бишофита.

### Выводы:

1. Показано, что снижение энергетических затрат на обжиг доломитового клинкера по сравнению с портландцементным составляет более 45 %.

2. Проведен обжиг доломитового щебня фракции 10-20 мм в муфельной печи в интервале температур (450 – 1200) °С. Установлена оптимальная температура обжига для получения доломитового клинкера – 720 °С.

Осуществлены физико-механические испытания полученного цемента. Образцы были изготовлены с песком (соотношение клинкера и строительного песка 1 : 3) и в тесте. Затворитель – порошкообразный хлористый магний шестиводный (водный раствор с плотностью 1,2 кг/см<sup>3</sup>).

Полученный продукт обжига имеет показатели:

– с песком:

- водоцементное отношение 0,42;

- предел прочности на сжатие – в возрасте 1 суток – 65 кг/см<sup>2</sup>, в возрасте 28 суток – 225 кг/см<sup>2</sup>;

– в тесте:

- сроки схватывания: начало – 40 минут, конец – 2 часа 24 минут;

- водоцементное отношение 0,30;

- предел прочности на сжатие – в возрасте 1 суток – 188 кг/см<sup>2</sup>, в возрасте 28 суток – 595 кг/см<sup>2</sup>.

3. Путем обжига во вращающейся печи установлено, что отсев доломита пригоден для получения доломитового клинкера. Предел прочности на сжатие в возрасте 28 суток достигает 300 кг/см<sup>2</sup>.

**Список литературы.** 1. Козлова В.К. Комплексное использование доломитов Таензинского месторождения / [В.К. Козлова, Т.Ф. Свит, А.М. Душевина и др.] // Строительные материалы. – 2004. – № 1. – С. 29 – 31. 2. Зырянова В.Н. Водостойкие композиционные магнезиальные вяжущие вещества с использованием природного и техногенного сырья / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин // III(XI) Международного совещания по химии цемента, 27-29 окт. 2009 г.: тезисы докл. – М., 2009. – С. 97 – 100. 3. Августиник А.И. Физико-химические процессы при обжиге доломит-серпентинитовой шихты для получения водоустойчивого доломитового клинкера / А.И. Августиник, П.Н. Бабин // Огнеупоры. – 1956. – № 7. – С. 322 – 326. 4. Крамар Л.Я. Особенности твердения магнезиального вяжущего / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов // Цемент и его применение. – 2006. – № 5-6. – С. 21 – 24. 5. Mazuranić S. Magnesium oxychloride cement obtained from partially calcined dolomite / S. Mazuranić, H. Biliuski, B. Matcovic // J. Amer. Ceram. Soc. – 1982. – Vol. 65, № 10. – P. 523 – 526. 9. Боженов П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология / П.И. Боженов. – М.: Из-во Ассоциации строительных вузов, 1994. – 266 с. 6. Бирюлева Д.К. Доломитовый цемент повышенной прочности и водостойкости: дис. ... кандидата техн. наук: 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Д.К. Бирюлева. – Казань, 2000. – 169 с. 7. Patent 53/092 United States Patent Office. Improved composition to be used as a Cement and as a Plastic Material for Molding Various Articles / S. Sorel; 6.03.1866.

Поступила в редакцию 18.10.13

**Исследование цемента из доломитового отсева / А.Н. РЯЗАНОВ, В.И. ВИННИЧЕНКО, С.В. ЩЕБЛЫКИН, Н.Н. ТЕЛЯТНИКОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 19 – 29. – Бібліогр. 7 назв.**

Здійснений випал доломітового щебеню і відсівання доломіту в муфельній і обертовій печі. Встановлено, що відсівання доломіту придатне для одержання доломітового клінкеру. Досліджені якісні характеристики цементів, що затворювались бішофітом та хлористим магнієм шестиводним. Показано, що при використанні в якості затворювача бішофита, якість доломітового цементу підвищується.

**Ключові слова:** доломіт, клінкер, цемент, випал, піч, що обертається, хімічний склад, фізико-механічні випробування, міцність на стиск.

Done roasting dolomite crushed rock aggregate and dolomite in a muffle kiln. Found that screening for suitable dolomite clinker. The qualitative characteristics of cement in for the creation of bishofit and magnesium chloride hexahydrate. It is shown that, when used as a mixing bishofit quality dolomite cement increases.

**Keywords:** dolomite, clinker, cement, fired, rotary kiln, chemical composition, physical and mechanical testing of compressive strength.

**А.В. ДЕМЕНТИЙ**, мл. науч. сотр., НТУ «ХПИ»,  
**А.Н. БУТЕНКО**, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПИ»,  
**А.Я. ЛОБОЙКО**, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПИ»

## **ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ И ПОРИСТОСТИ СЛОЯ ТИТАНА (IV) ОКСИДА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ТОЛСТОСЛОЙНОГО АНОДИРОВАНИЯ, ОТ СОСТАВА АКТИВАТОРА**

В статье рассмотрен процесс толстослойного анодирования титана при использовании в качестве активатора лития хлорида, натрия хлорида, калия хлорида, рубидия хлорида, цезия хлорида. Изучено влияние ионного радиуса элемента, входящего в состав активатора, на толщину и пористость оксидного слоя при толстослойном анодировании титана.

**Ключевые слова:** анодирование титана, активатор, ионный радиус, толщина слоя титана (IV) оксида, пористость слоя титана (IV) оксида.

**Введение.** В последние годы появляется все более возрастающий интерес к катализаторам на металлических носителях [1, 2], которые получают путем нанесения на поверхность первичного носителя катализатора функционального покрытия.

© А.В. Дементий, А.Н. Бутенко, А.Я. Лобойко, 2013

Вторичный носитель позволяет существенно снизить удельное содержание активных компонентов в катализаторе, а также исключить взаимодействие каталитически активного вещества с металлом носителя, что может отрицательно сказаться на активности катализатора.

Для создания пористого слоя на поверхность первичного металлического носителя можно нанести еще слой (например, титан (IV) оксид на поверхность титановой пластины) с высокоразвитой поверхностью и большой адсорбционной способностью, на который затем наносят каталитически активное вещество.

Наилучшим вариантом, в случае металлических носителей, является окисление поверхности металла, в результате которого оксид становится неотъемлемой частью поверхности металла и прочно с ней связан [1].

Эффективным способом получения указанного покрытия является электрохимический метод, который позволяет получить пленку оксида, обладающую хорошей адгезией, достаточной пористостью и большой удельной поверхностью.

Известно, что пленки анодного титана (IV) оксида, благодаря уникальной микроструктуре, обладают высокой адсорбционной способностью и могут использоваться в качестве вторичного носителя для катализатора.

В связи с этим представляло интерес установить оптимальные параметры процесса для создания покрытия с заданными значениями толщины и пористости.

**Методика эксперимента.** Перед оксидированием титановую пластину обезжиривали, промывали и подвергали специальному химическому активированию в растворах кислот. В качестве носителя использовали пластины, изготовленные из титана марки ОТ-1, размером  $100 \times 20 \times 1$  мм.

В работах [3, 4] приведен состав электролита и режимы для толсто-слоистого анодирования титана: сульфатная кислота концентрацией  $280 - 560$  г / м<sup>3</sup>, натрия хлорид концентрацией  $60 - 190$  г / дм<sup>3</sup> (активатор процесса). Режим анодирования: температура  $313 - 323$  К, плотность тока  $2 - 4$  А / дм<sup>2</sup>, напряжение  $40 - 50$  В. Плотность тока ступенчато повышали через каждые  $2 - 3$  мин на  $0,5$  А / дм<sup>2</sup> до напряжения пробоя, после которого устанавливается указанная анодная плотность тока, при которой продолжали электролиз до получения пленки заданной толщины. Применение указанного электролита позволяет получить на поверхности первичного носителя слой титана (IV) оксида толщиной до  $100$  мкм.

Ранее нами было установлено, что оптимальная толщина оксидной пленки, позволяющая получить носитель с приемлемыми значениями прочности и термостабильности, находится в пределах 15 – 20 мкм. При этом имеется возможность нанести на поверхность полученного носителя необходимое количество каталитически активного вещества.

Следует отметить, что по литературным данным [5] электропроводности растворов натрия хлорида и калия хлорида составляют при 298 К и молярной концентрации соли 0,7 моль / дм<sup>3</sup> соответственно  $\chi_{\text{NaCl}} = 6,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  и  $\chi_{\text{KCl}} = 7,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Поэтому можно предположить, что электролит состава сульфатная кислота / калия хлорид также может быть перспективным для осуществления процесса толстослойного анодирования титана.

Нами проведены эксперименты по толстослойному анодированию титана в двух различных электролитах: сульфатная кислота / натрия хлорид, сульфатная кислота / калия хлорид (табл. 1).

Таблица 1 – Режимы анодирования и параметры полученных оксидных покрытий

№ п/п	Состав электролита	Концентрация активатора, моль / дм <sup>3</sup>	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Время оксидирования, мин	Толщина оксидного слоя, мкм	Пористость оксидного слоя, %
1	Сульфатная кислота / натрия хлорид	1,8	2,0	60	21,0	55,5
2	Сульфатная кислота / калия хлорид	1,8	2,0	50	19,7	56,3

Анализ приведенных данных (табл. 1) позволяет утверждать, что оксидная пленка оптимальной толщины около 20,0 мкм, не зависимо от состава активатора, имеет объемную долю пористости в пределах 55 – 57 %.

В случае использования электролита сульфатная кислота / калия хлорид оксидный слой необходимой толщины и пористости образуется за 50 минут, а для электролита сульфатная кислота / натрия хлорид это время составляет 60 минут.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние на толщину вторичного носителя и его пористость таких систем, как сульфатная кислота / литий хлорид, сульфатная кислота / рубидий хлорид и сульфатная кислота /

цезий хлорид. Ниже в представлены сравнительные данные о радиусах ионов  $S^1$ -элементов по Белову и Бокию [6] (табл. 2) и об электропроводности растворов активатора [5] (табл. 3).

Таблица 2 – Радиусы ионов  $S^1$ -элементов

Ион	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+
Радиус иона, нм	0,68	0,98	1,33	1,49	1,65

Таблица 3 – Электропроводность растворов активатора при 298 К

Состав активатора	Молярная концентрация активатора в растворе, моль / $дм^3$	Удельная электропроводность раствора, $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$
LiCl	0,7	5,7
NaCl	0,7	6,7
KCl	0,7	7,9
RbCl	0,7	8,2
CsCl	0,7	8,3

В табл. 4 представлены данные о влиянии состава активатора на свойства полученного оксидного покрытия

Таблица 4 – Влияние состава активатора на свойства оксидного покрытия

Состав электролита	Толщина оксидного слоя, мкм	Пористость оксидной пленки, %	Время анодирования, мин
$H_2SO_4 / LiCl$	20,0	55,2	66
$H_2SO_4 / NaCl$	21,0	55,5	60
$H_2SO_4 / KCl$	19,7	56,3	53
$H_2SO_4 / RbCl$	20,4	56,7	50
$H_2SO_4 / CsCl$	19,6	55,9	47

В табл. 5 представлена зависимость оптимального времени анодирования титана от радиуса ионов  $S^1$ -элементов, входящих в состав активатора.

Таблица 5 – Зависимость оптимального времени анодирования титана от радиуса ионов  $S^1$ -элемента, входящего в состав активатора

Состав электролита	Ион	Радиус иона, нм	Время анодирования, мин
$H_2SO_4 / LiCl$	$Li^+$	0,68	66
$H_2SO_4 / NaCl$	$Na^+$	0,98	60
$H_2SO_4 / KCl$	$K^+$	1,33	53
$H_2SO_4 / RbCl$	$Rb^+$	1,49	50
$H_2SO_4 / CsCl$	$Cs^+$	1,65	47



**Выводы.** На основании проведенных экспериментов можно прийти к выводу, что с увеличением радиуса иона  $S^1$ -элемента, входящего в состав активатора, уменьшается время получения оксидного слоя оптимальной толщины и пористости. Причем эта зависимость при одинаковых молярных концентрациях активаторов различного состава носит линейный характер и ее можно выразить в виде следующего эмпирического уравнения:  $Y = 79,26 - 19,78 X$ , где  $Y$  – оптимальное время анодирования титана, мин;  $X$  – радиус иона  $S^1$ -элемента, входящего в состав активатора, нм.

**Список литературы:** 1. *Стайлз Э.Б.* Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Э.Б. Стайлз; [пер. с англ. Л.А. Абрамовой]. – М.: Химия, 1991. – 240 с. 2. *Мухленов И.П.* Технология катализаторов / [И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко]; под ред. И.П. Мухленова. – Л.: Химия, 1979. – 328 с. 3. *Беленький М.А.* Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М.: Metallurgy, 1985. – 288 с. 4. *Аверьянов Е.Е.* Справочник по анодированию / Аверьянов Е.Е. – М.: Metallurgy, 1985. – 224 с. 5. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с. 6. Справочник химика: в 6 т. / под ред. Б.П. Никольского. – М. – Л.: Химия, 1968. – Т. 1. – 1966. – 1072 с.

*Поступила в редколлегию 08.10.13*

УДК 621.35

**Зависимость толщины и пористости слоя титана (IV) оксида, получаемого методом толстослойного анодирования, от состава активатора / А.В. ДЕМЕНТИЙ, А.Н. БУТЕНКО, А.Я. ЛОБОЙКО // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 29 – 33. – Бібліогр.: 5 назв.**

У статті розглянуто процес товстошарового анодування титану з використанням в якості активатора літію хлориду, натрію хлориду, калію хлориду, рубідію хлориду, цезію хлориду. Вивчено вплив іонного радіусу елементу, що входить до складу активатора, на товщину та пористість оксидного шару при товстошаровому анодуванні титану.

**Ключові слова:** анодування титану, активатор, іонний радіус, товщина шару титану (IV) оксиду, пористість шару титану (IV) оксиду.

This article describes how thick-anodizing using titanium as an activator of lithium chloride, sodium chloride, potassium chloride, rubidium chloride, cesium chloride. The influence of the ionic radius of the element, which is part of the activator, the thickness and porosity of the oxide layer with a thick-layer anodized titanium.

**Keywords:** anodizing titanium, activator, ion radius, the thickness of the layer of titanium (IV) oxide, the porosity of the layer of titanium (IV) oxide.

**В. І. ГОЛЕУС**, д-р техн. наук, проф., ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ,  
**Ан. А. САЛЕЙ**, асп., ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ,  
**Т. Ф. ШУЛЬГА**, канд. техн. наук, асист., ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ

## **ВПЛИВ ЛУЖНИХ ОКСИДІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕМАЛЕЙ ДЛЯ АЛЮМІНІЮ**

Необхідність в електроізоляційних покриттях на алюмінії при виготовленні малопотужних плівкових нагрівачів обумовлена технічною та економічною доцільністю заміни керамічних підкладок на металеві. В зв'язку з цим до емалевих покриттів, окрім антикорозійних та декоративних властивостей, пред'являють також додаткові вимоги до їх експлуатаційних характеристик. До таких характеристик емалевих покриттів можна віднести підвищені значення їх теплостійкості, хімічної стійкості, електроізоляційних та інших властивостей. Розглянута можливість покращення хімічних та електричних властивостей лужно-силікатного скла за рахунок так званого «полілужного ефекту».

**Ключові слова:** полілужний ефект, водостійкість, дилатометричні властивості, динас.

**Вступ.** Невисокі значення хімічної стійкості та електричного опору емалей для алюмінію обумовлені вмістом у їх складі значної кількості оксидів лужних металів. Виключення зі складу цих оксидів неможливе через те, що вони забезпечують високі значення ТКЛР емалі та низьку температуру випалу покриття.

**Аналіз останніх досліджень та літератури.** З літератури [1 – 3] відомо, що покращити значення водостійкості та питомого електричного опору емалей можна за рахунок так званого «полілужного ефекту» та збільшення кількості компонентів у складі емалей.

При цьому необхідно враховувати, що електроізоляційні емалі для алюмінію повинні характеризуватися наступними властивостями: температура випалу покриття 560 – 600 °С, термічний коефіцієнт лінійного розширення – понад  $100 \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$ , температура початку розм'якшення – не менше 300 °С та пробивна напруга покриттів при 20 °С – не менше 2000 В.

Для одержання покриттів на алюмінію рекомендовано використовувати як базову, оксидну систему  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{Na}_2\text{O}$  [1].

© В.І. Голєус, Ан.А. Салєй, Т.Ф. Шулєга, 2013

Оксидний склад склофрит для цих емалевих покриттів може бути наступний (мол. %):  $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_5) - 52,0$ ;  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 - 14,0$ ;  $(\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{CoO} + \text{CuO}) - 7,0$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 27,0$ . Вказана склофрита містить значну кількість оксиду натрію, що обумовлює відносно невисокі значення хімічної стійкості та питомого електричного опору покриттів на її основі.

**Мета статті, постановка задачі.** Враховуючи це в роботі поставлена мета експериментальними дослідженнями встановити вплив на властивості вказаної склофрити часткової заміни в її складі  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Li}_2\text{O}$  та  $\text{K}_2\text{O}$ .

**Матеріали досліджень.** Шихти дослідних емалевих стекол готували з використанням наступних сировинних матеріалів: кварцовий пісок, борна кислота, карбонати стронцію, літію, калію, барію, кальцію, натрію, ортофосфат натрію, оксиди титану, цинку, заліза (III), алюмінію, ванадію (V), вісмуту (III), цирконію, міді (II) та кобальту (II). Варку скла проводили в шамотних тиглях при температурі  $1150 - 1200$  °C протягом 40 хвилин, для одержання грануляту утворений за таких умов склотворний розплав виливали на холодну воду.

Значення властивостей скла і покриттів на його основі визначали з використанням методик і засобів вимірювання, які є загальновизнаними в хімії та технології скла: кварцовий дилатометр ДКВ-5А, густину скла гідростатичним методом, хімічну стійкість скла зерновим методом за ГОСТ 10134.1-82. Дослідження властивостей скла залежно від його хімічного складу проводили з використання симплекс-решітчатого планування експериментів Шеффе.

В результаті виконаних експериментів встановлено, що значення властивостей емалевого скла залежно від кількості введених оксидів літію та калію знаходяться в наступних межах: водостійкість (вилуговування)  $0,14 - 0,35$  см<sup>3</sup>/г, що відповідає II–III гідролітичному класу; питомий електричний опір при  $150$  °C  $\rho = 10^{7,5} - 10^{11}$  Ом·см; температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) в інтервалі  $20 - 400$  °C  $(110-131) \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$ ; дилатометрична температура початку розм'якшення (ТПР)  $458 - 514$  °C; густина  $2,9 - 3,05$  г/см<sup>3</sup>.

Після обробки дослідних даних експериментально-статистичними методами були отримані рівняння регресії, які описують закономірності зміни властивостей базового емалевого скла в залежності від вмісту в його складі оксидів  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{K}_2\text{O}$ . Графічну ілюстрацію встановлених закономірностей подано на рис. 1.

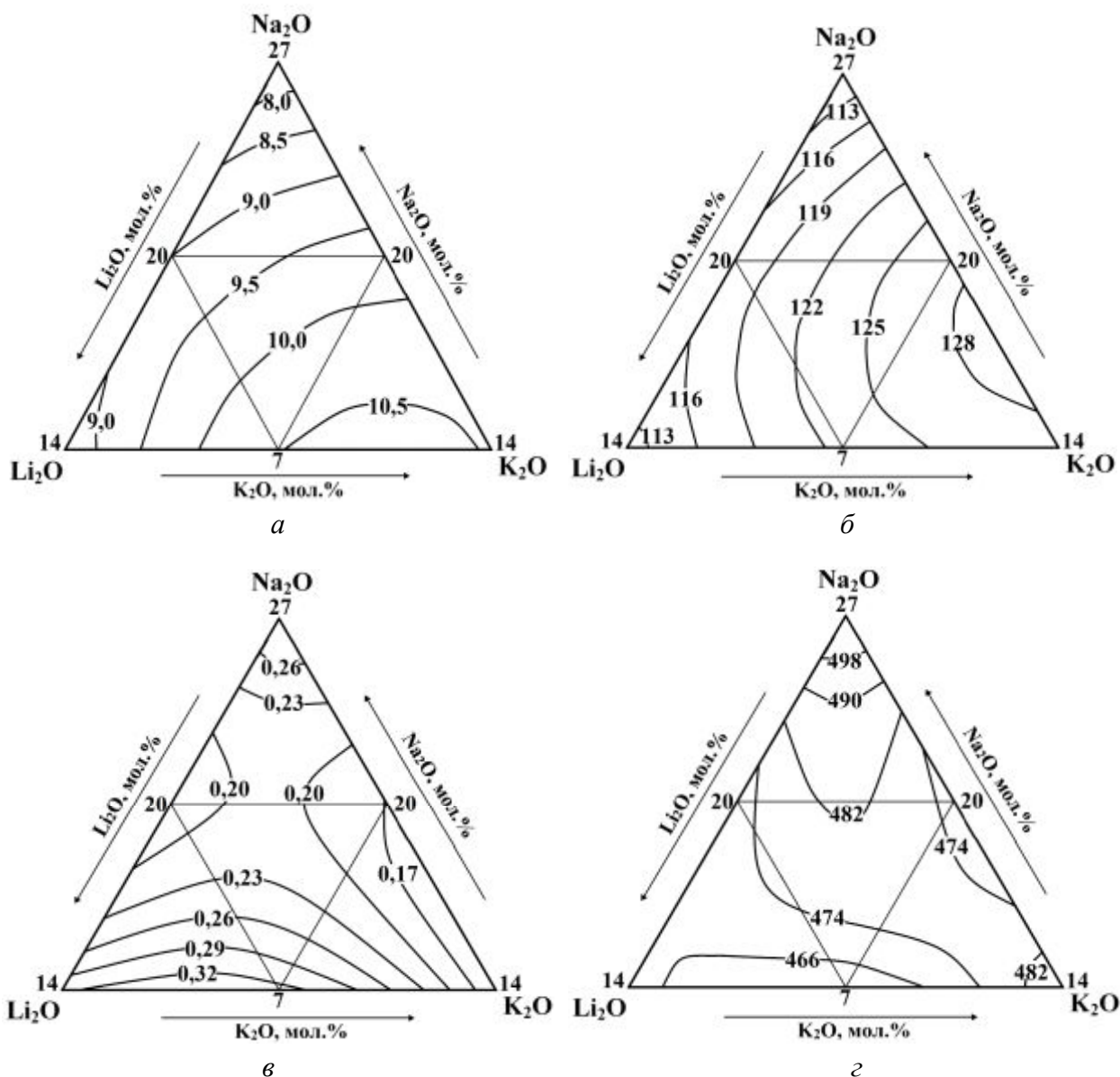


Рис. 1 – Залежність: *a* – питомого електричного опору, *б* – ТКЛР, *в* – водостійкості, *г* – ТПР емалей для алюмінію від вмісту в їх складі оксидів лужних металів.

Отримані закономірності зміни властивостей дослідного скла залежно від вмісту в його складі Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O і K<sub>2</sub>O добре корелюють з даними [1].

**Результати досліджень.** З даних рис. 1, видно, що введення до складу скла оксидів Li<sub>2</sub>O і K<sub>2</sub>O сприяє значному підвищенню його електричного опору та зменшенню значень ТПР. Заміна Na<sub>2</sub>O на Li<sub>2</sub>O суттєво не впливає на ТКЛР та водостійкість скла. Навпаки заміна Na<sub>2</sub>O на K<sub>2</sub>O сприяє значному підвищенню водостійкості та ТКЛР емалевого скла.

Окрім цього одержані експериментальні дані дають підставу вважати, що емалеві покриття для алюмінію з підвищеними значеннями водостійкості та електричного опору можуть бути одержані на основі склофрит з вмістом 1 – 4 мол. % Li<sub>2</sub>O та 7 – 13 мол. % K<sub>2</sub>O. Пробне емалювання підтвердило мо-

жливість одержання на основі цих склофрит електроізоляційних покриттів на алюмінієвих виробках електротехнічного призначення.

З метою подальшого підвищення ТКЛР покриття та наближення його значень до ТКЛР алюмінію в роботі досліджено вплив добавок подрібненого динасу до складу емалевого шлікеру на дилатометричні властивості склокристалічного покриття на алюмінію.

Динас, попередньо подрібнений до розміру часточок 50 – 60 мкм, вводили на помел шлікеру у кількості 5, 10, 15, 20 мас. ч. на 100 мас. ч. скла.

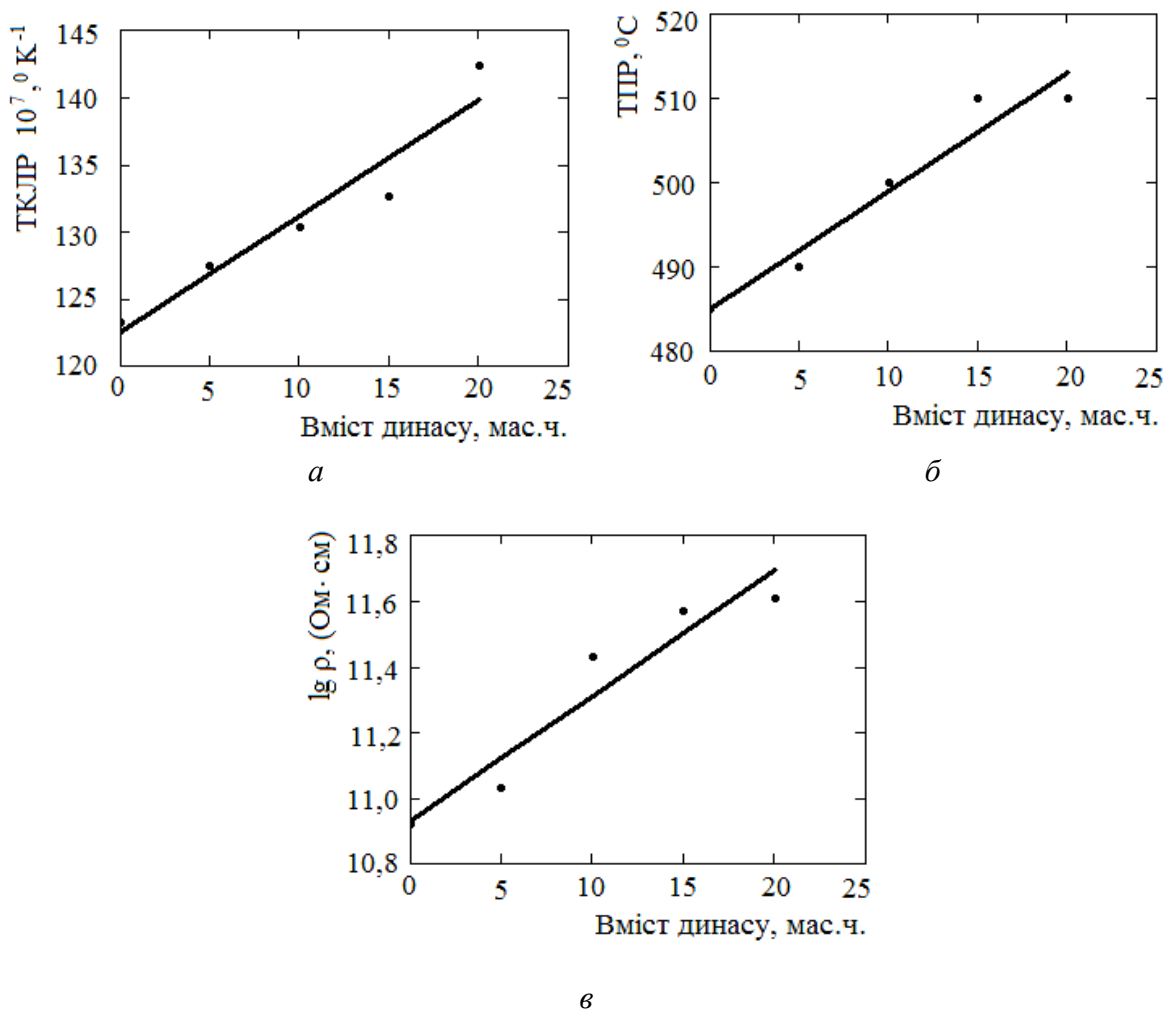


Рис. 2 – Залежність: *a* – ТКЛР, *б* – ТПР, *в* – питомого електричного опору від вмісту добавки динасу.

Дані рис. 2 показують, що введення динасу до складу емалевого шлікеру сприяє підвищенню ТКЛР склокристалічних покриттів з  $123,3 \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$  до  $142,4 \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$ , температури початку розм'якшення до  $510 \text{ }^{\circ}\text{C}$  і питомого електричного опору з  $10^{10,9}$  до  $10^{11,6}$  Ом·см.

## Висновки.

Таким чином в роботі експериментальними дослідженнями встановлено, що одержання емалевих покриттів на алюмінію з підвищеними значеннями водостійкості та електричного опору можливе на основі склофрит з наступним вмістом лужних оксидів: понад 7 мол. %  $K_2O$ , до 5 мол. %  $Li_2O$  та до 20 мол. %  $Na_2O$ .

При цьому необхідні значення ТКЛР покриттів можна досягнути введенням до їх складу тонкомолотого динасу в кількості до 20 мас. ч.

**Список літератури:** 1. Брагина, Л. Л. Технология эмали и защитных покрытий: учебн. пособ. для студ. вузов / [Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.]. – Х.: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с. 2. Голеус, В. И. Электроизоляционные эмали для алюминия / В. И. Голеус, Т. Ф. Шульга // Вісник НТУ «ХПИ». – 2009. – № 22. – С. 14 – 19. 3. Анпен А.А. Химия стекла / А.А. Анпен. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.

Надійшла до редколегії 28.10.13

УДК 666.293

**Вплив лужних оксидів на властивості емалей для алюмінію / В.І. ГОЛЕУС, Ан.А. САЛЄЙ, Т.Ф. ШУЛЬГА** // Вісник НТУ «ХПИ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 34 – 38. – Бібліогр.: 3 назв.

Необходимость в электроизоляционных покрытиях на алюминии при изготовлении маломощных пленочных нагревателей обусловлена технической и экономической целесообразностью замены керамических подкладок на металлические. В этой связи к эмалевым покрытиям, кроме антикоррозийных и декоративных свойств, предъявляют также дополнительные требования к их эксплуатационным характеристикам. К таким характеристикам эмалевых покрытий можно отнести повышенные значения их теплостойкости, химической стойкости, электроизоляционных и других свойств. Рассмотренная возможность улучшения химических и электрических свойств щелочно-силикатного стекла за счет так называемого «полищелочного эффекта».

**Ключевые слова:** полищелочной эффект, водостойкость, dilatометрические свойства, динас.

Need for electroinsulating covers on aluminum at production of low-power film heaters is caused by technical and economic feasibility of replacement of ceramic linings on the metal. In this regard to enamel coverings, except anticorrosive and decorative properties, make also additional demands to their operational characteristics. It is possible to refer the increased values of their heat resistance, chemical firmness, electroinsulating and other properties to such characteristics of enamel coverings. Considered possibility of improvement of chemical and electric properties of alkaline and silicate glass at the expense of so-called "polyalkaline effect".

**Keywords:** polyalkaline effect, water resistance, dilatometric properties, dynas.

**О.М. ДУБОВЕЦЬ**, канд. техн. наук, доц., НТУ "ХПІ",  
**І.І. ЛИТВИНЕНКО**, канд. техн. наук, проф., НТУ "ХПІ",  
**Є.І. ЛИТВИНЕНКО**, канд. техн. наук, доц., НТУ "ХПІ",  
**В.П. КАЧОМАНОВА**, студ., НТУ "ХПІ"

## МОДЕРНІЗАЦІЯ ЩІЛЬНОМІРА

У статті вирішені питання модернізації, що включають залежність результатів виміру від неспівпадання глибин занурення стержня поплавця і компенсаційного стержня в контролюєму рідину.

**Ключові слова:** щільність, поплавець, неспівпадання, занурення, стрижень, датчик, ємкість, важель.

Щільномір відноситься до вимірювальної техніки і може бути використана для вимірювання щільності рідин на підприємствах хімічної, будівельної, харчової і інших галузей промисловості, де потрібно вимірювати щільність з мінімальною погрішністю, коли на результати вимірювання можуть впливати навіть незначні зміни рівня контрольованих рідин, їх в'язкість і властивості, визначувані поверхневим натягненням.

Відомий щільномір який містить ємність з вхідним і вихідним, вертикально встановленим з отворами в бічній стінці, патрубками, поплавцем, плаваючий в контрольованій рідині і сполучений через упор з пружинним чутливим елементом, закріпленим в опорах, датчик, реєструючий величину деформації пружинного елемента і вторинний прилад [1].

Недоліками відомого щільноміра є залежність результатів виміру від нестабільності витрати рідини, можливості заростання отворів вихідного патрубка при роботі на дисперсних рідинах, зміни в'язкості контрольованої рідини і від впливу сил поверхневого натягнення рідини у разі потреби вимірювання її щільності з мінімальною погрішністю.

Найбільш близьким за технічною суттю і результатом є щільномір для рідини, що містить ємність для контрольованої рідини, поплавець з жорстким стрижнем, який з'єднано з чутливим елементом датчика сил, пружинну нитку, прикріплену до жорсткого стержня і перекинуту через шків, який може повертатися без тертя на горизонтальній осі, компенсаційний стрижень, який з'єднано з пружинною ниткою з протилежного щодо поплавця боку шківа,

© О.М. Дубовець, І.І. Литвиненко, Є.І. Литвиненко, В.П. Качоманова, 2013

при цьому конструкція щільноміра забезпечує ідентичність діаметру жорсткого стрижня і компенсаційного стрижня і матеріалів, з яких стержни виготовлені [2].

Гідністю прототипу є виключення залежності результатів виміру щільності від неспівпадання і змінності сил поверхневого натягу контрольованих рідких середовищ.

Недоліками даного щільноміра для рідини є:

1) можливість прослизання нитки на шківі, якщо вона не з'єднана з його поверхнею:

2) при зміні щільності рідкого середовища поплавець із закріпленим на ньому жорстким стрижнем і компенсаційний стрижень, переміщуються в протилежних напрямках, внаслідок чого змінюється глибина їх занурення в рідину, що приводить до виникнення додаткової погрішності виміру;

3) нитка в процесі експлуатації обов'язково розтягується, що приводить до порушення первинного положення щодо один одного жорсткого і компенсаційного стрижнів, рівного їх занурення в контрольовану рідину.

Завданням модернізації щільноміра є виключення залежності результатів вимірів щільноміра від зміни рівня і в'язкості контрольованої рідини в ємності і забезпечення рівноцінності занурення стрижня, закріпленого на поплавці і компенсаційного стрижня при зміні рівня рідкого середовища в ємності, її щільності і в'язкості.

Вказане завдання вирішується за рахунок того, що у відомому щільномірі, що містить ємність з контрольованою рідиною, поплавець із закріпленим на його поверхні жорстким стрижнем, з'єднаним з нерухомим датчиком сил, компенсаційний стрижень, виготовлений з матеріалу ідентичного матеріалу жорсткого стрижня поплавця і що має однакові з ним діаметри, пристрій для забезпечення зв'язку жорсткого стрижня з компенсаційним стрижнем і переміщеннями поплавця при зміні щільності контролюємої рідини і нерухомий датчик сил, а відповідно до корисної моделі стрижень поплавця, закріплений на поплавці і компенсаційний стрижень встановлені за допомогою осей з можливістю вільного повороту на кінцях протилежних, таких, що мають рівну довжину важелів, при цьому важіль, на якому встановлений компенсаційний стрижень, закріплений з дотриманням перпендикулярності на верхньому з двох паралельно розташованих валів, важіль, на якому встановлений стрижень поплавця, закріплений з дотриманням перпендикулярності на нижньому валу, а паралельні вали кінематично з'єднані між собою за допомогою зу-



бчатої передачі, що складається з двох ідентичних шестерінок, закріплених на протилежних валах.

Схема щільноміра приведена на рис. 1, на рис. 2 показаний вигляд по А – А на взаєморозташування і з'єднання важелів, валів і шестерень.

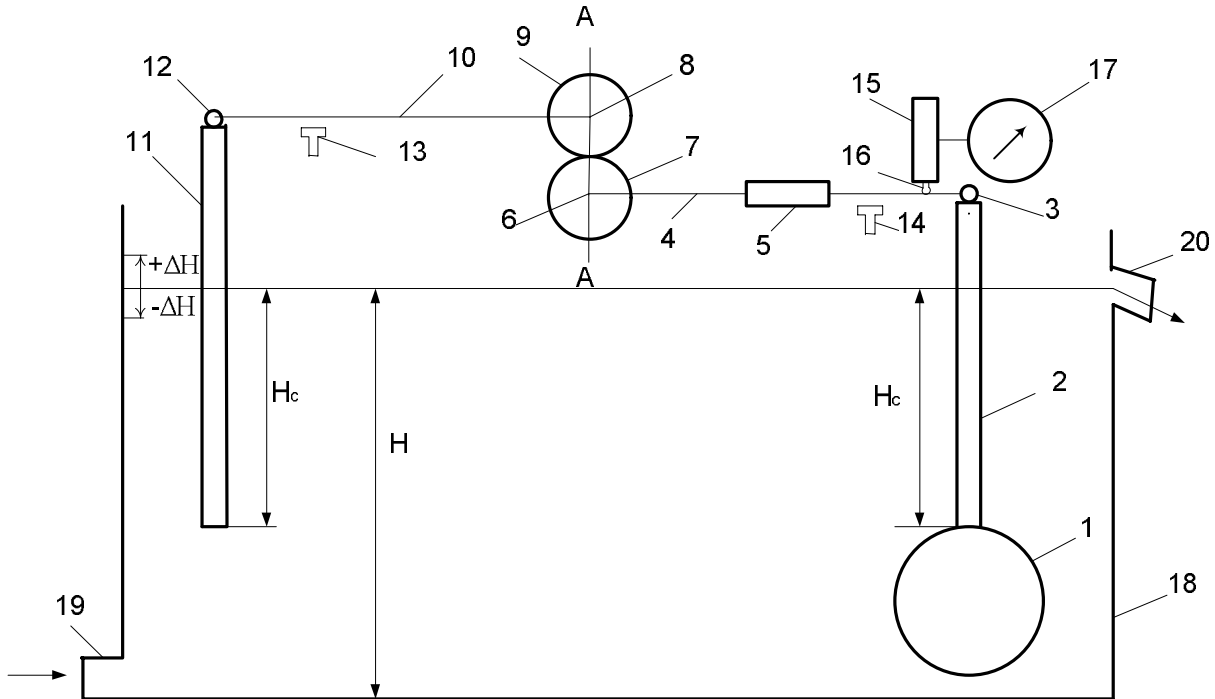


Рис. 1 – Модернізований щільномір

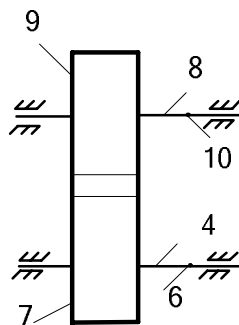


Рис. 2 – Вид щільноміру по А – А

Щільномір містить поплавець 1 із закріпленим на його поверхні стрижнем поплавця 2, встановленим з можливістю вільного повороту на осі 3, закріпленою на правому кінці важеля 4, контрвантаж 5, встановлений на важелі 4 з можливістю переміщення і закріплення, вал 6, на якому закріплений з дотриманням перпендикулярності лівий кінець важеля 4, шестерню 7, закріплену на валу 6, вал 8, встановлений паралельно валу 6, на якому закріплена шестерня 9, що знаходиться в зачепленні з шестернею 7, важіль 10, правий кі-

нець якого закріплений з дотриманням перпендикулярності на валу 8, компенсаційний стрижень 11, встановлений з можливістю вільного повороту на осі 12, закріпленою на лівому кінці важеля 10, опори 13 і 14 відповідно для важелів 13 і 4, нерухомий датчик сил 15, чутливий елемент якого 16 спирається на важіль 4, вимірювальний прилад 17 з шкалою, яка проградуїрована в одиницях вимірювання щільності контрольованої рідини і приймальну ємність 18 з контрольованою рідиною. При цьому вали 7 і 8 встановлені друг над другом (в одній вертикальній площині), важелі 4 і 10 мають рівну довжину, а компенсаційний стрижень 11 і стрижень поплавця 2, виконані з одного матеріалу, мають однакові діаметри і встановлені так, що при горизонтальному і будь-якому іншому положенні важелів 4 і 10 стрижні занурені в контрольовану рідину на рівну глибину  $H_C$ .

Робота модернізованого щільноміра здійснюється таким чином.

Щільномір щодо приймальної ємності 18 встановлюється так, щоб глибина занурення стрижня поплавця 2 в контрольоване середовище дорівнювала приблизно половині його загальної висоти  $H_C$ , що відповідає рівню переливного пристрою 20 ємностей 18. За допомогою контрвантажу 4 (його переміщення) здійснюється настроювання щільноміра на мінімальне значення щільності контрольованої рідини і установка покажчика вимірювального приладу на відмітку, відповідну вказаному значенню.

У приймальну ємність 18 безперервно подається через патрубок 19 контрольована рідина, заповнюючи її до рівня  $H$ , і витікаючи з ємності через переливний пристрій 20. При цьому враховується, що рівень  $H$  може змінюватися в межах ( $H \leftrightarrow H + \Delta h$ ) залежно від зміни витрати рідини, що поступає в ємність 18, і її в'язкості.

Відомо, що рідини, маючи певне значення щільності і межі зміни щільності, одночасно характеризуються в'язкістю і поверхневим натягом, які також можуть змінюватися при реалізації технологічного процесу, в якому рідини використовуються як початкові середовища. Очевидно тому, що зміна рівня рідини в приймальній ємності 18, а також її в'язкості і поверхневого натягу робитимуть вплив на результати виміру щільності (приводити до появи додаткової похибки виміру), якщо конструкція щільноміра не передбачає ефективну компенсацію їх впливу.

Модернізація конструкції щільноміра виключає всі перераховані причини появи додаткової погрішності.

Якщо, наприклад, рівень контрольованої рідини  $H$  зміниться на  $\Delta h$ , що

може викликатися і збільшенням витрати рідини, що подається в ємність 18, і збільшенням її в'язкості, то вказане приведе до одночасного збільшення занурення в рідину стрижня поплавця 2 і компенсаційного стрижня 11, до рівного збільшення виштовхуючих сил, що діють на них, компенсуючих один одного, оскільки вони прикладені до протилежних кінців важелів 4 і 11. Завдяки цьому не порушується рівновага системи важеля і не змінюється показання вимірювального приладу 17.

При зміні сил поверхневого натягу рідини змінюються одночасно на рівну величину сили, що впливають однонаправлено і на стрижень поплавок 2, і на компенсаційний стрижень 11, що виключає порушення рівноваги системи важеля.

При зміні щільності контрольованої рідини рівновага важеля описується формулою

$$P_{\Sigma} = V\rho g + H_C S_{\text{ж}} \rho g - H_C S_{\text{к}} \rho g = V\rho g$$

де  $V$  – об'єм поплавок;  $\rho$  – щільність контрольованої рідини;  $g$  – прискорення вільного падіння;  $S_{\text{ж}}$  – поверхня стрижня поплавок 2, на яку діють сили поверхневого натягу;  $S_{\text{к}}$  – поверхня компенсаційного стрижня 11, на яку діють сили поверхневого натягу.

Оскільки  $S_{\text{к}} = S_{\text{ж}}$  (діаметри і матеріали стрижнів ідентичні), то на важіль 4 впливає тільки виштовхуюча сила, що діє на поплавець, яка пропорційна щільності контрольованої рідини.

При збільшенні щільності рідини поплавець 1 переміщує за допомогою стрижня поплавця 2 правий кінець важеля 4 вгору на деяку величину, яка визначається протидією чутливого елемента датчика сил 15. Це приводить до деякого зменшення глибини занурення в рідину стрижня поплавок 2, до повороту проти годинникової стрілки валу 6 і закріпленою на ньому шестерні 7, до повороту по годинникової стрілки шестерні 9, валу 8, лівого кінця важеля 10 і переміщенню вгору (на величину переміщення стрижня поплавця 2) компенсаційного стрижня 11, що встановлює рівність глибин занурення стрижнів 2 і 11 в контрольовану рідину. Поворот важелів 4 і 10 при зміні щільності рідини також не змінює вертикального положення вказаних стрижнів. Це забезпечується тим, що щільність матеріалу стрижнів більше максимальної щільності контрольованої рідини в (1,5 – 2,0) рази і стрижні встановлено (підвішені) на осях відповідно 3 і 12. Тому при повороті важелів 4,

11 стрижні під дією сили тяжіння повертаються в протилежному напрямі і займають вертикальне положення. Гойдання стрижнів на осях також виключається, чому сприяє, по-перше, незначні кутові відхилення важелів 4 і 10 і, головне, в'язкість контрольованої рідини, що виконує функцію демпфера.

При переміщенні правого кінця важеля 4 (унаслідок збільшення щільності контролюємої рідини) важіль 4 впливає на чутливий елемент 16 датчика сил 15, який одночасно врівноважує дану дію і формує вихідний електричний сигнал. Вихідний сигнал датчика сил передається на вхід вимірювального приладу 17 з шкалою, проградуєваною в одиницях вимірювання щільності.

В порівнянні з прототипом модернізований щільномір:

1) виключає залежність результатів вимірювання від неспівпадання глибин занурення стрижня поплавця і компенсаційного стрижня в контрольовану рідину;

2) дозволяє здійснювати настроювання щільноміра на заданий діапазон виміру, виключаючи додаткове навантаження на вимірювальну систему і зменшуючи тим самим діапазон шкали вимірювального приладу;

3) унеможливорює виникнення додаткової погрішності виміру від прослизання або подовження елементів системи важеля щільноміра.

**Список літератури:** 1. А.с. СССР № 1441264, кл. G01N 9/10, 1988. 2. А.с. СССР № 1608492, кл. G01N 9/10, 1990.

*Надійшла до редколегії 21.10.13*

УДК 66.02

**Модернізація щільноміра / О.М. ДУБОВЕЦЬ, І.І. ЛИТВИНЕНКО, Є.І. ЛИТВИНЕНКО, В.П. КАЧОМАНОВА** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 39 – 44. – Бібліогр.: 2 назв.

В статье решены вопросы модернизации, включающие зависимость результатов измерения от несовпадения глубин погружения стержня поплавка и компенсационного стержня в контролируемую жидкость.

**Ключевые слова:** плотность, поплавков, несовпадение, погружение, стержень, датчик, емкость, рычаг.

In the article questions of modernisations are decided, including dependence of results of measuring from the lack of coincidence of depths of immersion of bar of float and compensative bar in the controlled liquid.

**Keywords:** density, float mismatch, immersion rod sensor filling amount, levers.

*А.Н. ДУБОВЕЦ*, канд. техн. наук, доц., УИПА, Харьков,  
*И.И. ЛИТВИНЕНКО*, канд. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",  
*М.А. ПОДУСТОВ*, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",  
*Ю.Ю. ХОМЯКОВ*, инж., НТУ "ХПИ",  
*С.З. ЗЕЛЕНЦОВ*, вед. инж., НТУ "ХПИ"

## **МОДЕРНИЗАЦИЯ ВИСКОЗИМЕТРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАЗОВЫХ ЗАКОНОВ ИЗМЕРЕНИЯ**

В статье рассмотрен опыт конструирования средств измерения вязкости в процессе функционирования закона Пуазейля. Приведены примеры измерения вязкости по значению величин входящих в закон Пуазейля.

**Ключевые слова:** конструирование, вязкость, вискозиметр, чувствительность, капилляр, параметр, измерение, зависимость, уровень, емкость.

Практический опыт конструирования средств измерения вязкости показывает, что в процессе их модернизации используются, как правило, физические модели – экспериментальные установки, позволяющие определить скрытые причины возникновения конкретных недостатков и с высокой степенью вероятности сформулировать методы их устранения.

Однако подобный подход не всегда может быть использован, так как, во-первых, физическую модель необходимо разработать, во-вторых, на указанную модель автоматически переносятся недостатки модернизируемого средства измерения и, в-третьих, возмущения, подаваемые на физическую модель, не могут превышать допустимых значений.

Именно поэтому, необходимо в процессе модернизации средств измерения, направленных на исключение имеющихся недостатков, использовать методы, позволяющие прогнозировать последствия предполагаемых их конструктивных изменений.

В процессе разработки метода модернизации вискозиметров, позволяющего без построения физической модели – экспериментальной установки получать достоверные прогнозные данные, с последующим их использованием в процессе исключения недостатков существующих приборов для измерения вязкости использовались три аксиомы:

1) любое средство измерения обязательно реализует конкретный физический (или другой) закон или закономерность;

© А.Н. Дубовец, И.И. Литвиненко, М.А. Подустов, Ю.Ю. Хомяков, С.З. Зеленцов, 2013

2) рабочим органом любого средства измерения является его чувствительный элемент, выходной сигнал которого материализует формулу, лежащую в основе средства измерения; работоспособность средства измерения и его функциональные возможности зависят (в большинстве случаев) от метрологических и надежностных характеристик именно чувствительного элемента;

3) конструктивное решение средства измерения (кроме чувствительного элемента) обеспечивается в большинстве случаев рациональным выбором серийно выпускаемых элементов (преобразователи, усилители, реверсивные двигатели, устройства представления информации, блоки сигнализации и регулирования), которые встраиваются в корпус средства измерения, объединяя их в многофункциональный блок.

Разрабатываемый метод прогнозирования поведения капиллярных вискозиметров после его модернизации базировался на неоспоримом факте взаимосвязи выходного сигнала чувствительного элемента с базовой формулой закона измерения.

Предлагаемый метод был опробован (и демонстрируется) на основе конструкции капиллярного вискозиметра, реализующего в процессе функционирования закон Пуазейля.

Целью метода является получение достоверной информации, которая может быть использована при модернизации существующих и разработке новых конструкций капиллярных вискозиметров.

Капиллярные вискозиметры функционируют в соответствии с формулой Пуазейля

$$\mu = k \frac{\pi r^4}{Ql} \Delta P \quad (1)$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость;  $k$  – коэффициент;  $r$  – радиус капилляра;  $Q$  – расход жидкости через капилляр;  $l$  – длина капилляра;  $\Delta P$  – перепад давления на концах капилляра.

Из (1) следует, что при постоянных значениях  $k$ ,  $Q$ ,  $l$ ,  $r$

$$\mu = K \Delta P = F(\Delta P) \quad (2)$$

В учебной и специальной литературе отмечается, что погрешность измерения капиллярных вискозиметров не превышает 2 % и определяется в ос-

новном точностью поддержания температуры и расхода, что является их существенным достоинством и позволяет использовать в качестве «образцовых» при градуировке шкал других видов приборов для измерения вязкости.

Обязательная взаимосвязь выходного сигнала чувствительного элемента капиллярного вискозиметра с законом, лежащим в основе метода измерения, позволила сделать вывод о возможности использования формулы закона Пуазейля в качестве математической модели, преобразование которой позволяет получить необходимую информацию для его усовершенствования.

Если необходимо, например, решить задачу повышения чувствительности капиллярного вискозиметра – уменьшения его порога чувствительности, то формула (1) может быть преобразована к виду

$$\Delta P = \mu \frac{l}{r^4} \frac{Q}{k\pi} \quad (3)$$

из которой следует, что порог чувствительности капиллярного вискозиметра уменьшается при увеличении длины капилляра и уменьшении его радиуса. При этом очевидно, что уменьшение радиуса капилляра нецелесообразно, так как при этом уменьшается его пропускная способность, что при автоматическом измерении вязкости в промышленных условиях недопустимо. Увеличивать длину капилляра также нецелесообразно, так как это приводит к увеличению габаритов вискозиметра.

На основе анализа полученной информации возникают одновременно несколько вопросов:

- 1) как без увеличения  $r$  капилляра увеличить в необходимое число раз его пропускную способность;
- 2) как увеличить длину капилляра, не увеличивая габаритов вискозиметра.

Преобразуя формулу (3) получим

$$\Delta P = \frac{lQ}{r^4 k\pi} = \frac{lQn}{r^4 nk\pi} \quad (4)$$

из которой следует, что пропускная способность капиллярного вискозиметра может быть увеличена в  $n$  раз, не изменяя радиус капилляра  $r$ , посредством использования батареи патрубков, в которой каждый капилляр имеет радиус  $r$ .

Длина капилляра также может быть увеличена в  $n$  раз, если линейный капилляр заменить на спиральный, у которого каждый виток спирали выполнен в виде эллипса.

Предлагаемый метод базируется на информации, что все параметры, входящие в формулу (1) подразделяются на три группы (и это относится к любым формулам – законам, которые реализуются конструкциями различных средств измерения):

- 1) стабилизированные конструктивным исполнением;
- 2) стабилизированные посредством управления;
- 3) представляющие информацию о значении контролируемого параметра (в рассматриваемом случае – вязкости жидкости).

В рассматриваемом случае к первой группе параметров относятся  $l$  – длина капилляра и  $r$  – радиус капилляра, ко второй группе  $Q$  – расход жидкости через капилляр, который стабилизируется при помощи шестеренчатого насоса, к третьей группе  $\Delta P$  – перепад давлений на концах капилляра, по значению которого определяется текущее значение вязкости исследуемой жидкости.

Из формулы (1) следует, что функциональная зависимость (2) может иметь место, если в (1) все члены, кроме одного –  $\Delta P$  имеют постоянные значения, которые задаются конструктивными параметрами элементов, входящих в состав капиллярного вискозиметра ( $r$  и  $l = const$ ) и стабилизированным параметром посредством управления расходом жидкости через капилляр –  $Q$ .

Естественно возникает вопрос о возможности измерения вязкости по значению другой величины, входящей в формулу Пуазейля. При этом следует подчеркнуть, что процесс измерения предполагает при реализации измерения выразить измеряемую величину через другие величины, одни из которых могут быть постоянными конструктивно, другие постоянными за счет управления, а одна – переменной, поддающаяся измерению и пропорционально отображающая измеряемую величину – вязкость.

Например, для измерения вязкости можно использовать зависимость  $\mu = F(r^4)$  при  $k, l, Q, \Delta P = const$ , т.е. в данном случае переменной величиной является радиус капилляра –  $r$ .

При этом справедливо

$$\mu Ql = K\Delta P r^4; \quad \frac{\mu}{r^4} = \frac{K\Delta P}{Ql} = const; \quad \frac{\mu \pm \Delta\mu}{(r \pm \Delta r)} = \frac{K\Delta P}{Ql} = const \quad (5)$$



Из (4) следует, что при  $\frac{K\Delta P}{Ql} = const$  вязкость жидкости может определяться по переменному значению  $r$ . При этом знаки приращения вязкости жидкости и значения  $r$  должны совпадать, т.е. при увеличении вязкости должен увеличиваться радиус капилляра и наоборот.

В формуле (4) индикатором изменения вязкости является перепад давлений  $\Delta P$ , знак приращения которого  $\pm \Delta P$  указывает характер изменения вязкости исследуемой жидкости при  $Q = const$ .

Конструкция вискозиметра должна обеспечить изменение радиуса  $r$  капилляра таким образом, чтобы вернуть  $\Delta P$  к заданному постоянному значению. В данном случае приращение  $\pm \Delta r$  характеризует приращение вязкости, а значение  $r$  при  $\Delta P = const$  – текущее значение вязкости исследуемой жидкости. Может быть также рассмотрен вариант  $\mu = F(Q)$  при  $K, r, l, \Delta P = const$ , в соответствии с которым:

1) вязкость исследуемой жидкости –  $\mu$  должна определяться по текущему значению ее расхода –  $Q$ ;

2) в качестве индикатора достоверности текущего значения вязкости следует выбрать параметр  $\Delta P$  (при выполнении условия  $\Delta P = const$ );

3) расход исследуемой жидкости  $Q$  должен изменяться только при нарушении равенства  $\Delta P = const$  до момента восстановления указанного равенства;

4) для измерения  $Q$  следует выбрать прибор, шкала которого должна быть проградуирована в единицах измерения вязкости.

Если  $\mu = F(Q)$  при  $K, r, l, \Delta P = const$ , то равенство  $\mu Ql = K\Delta Pr^4$  сохранится при условии, если

$$(\mu \pm \Delta\mu)(Q \mp \Delta Q) = \frac{Kr^4\Delta P}{l} = const \quad (6)$$

Из (5) следует, что при  $\frac{Kr^4\Delta P}{l} = const$  вязкость жидкости может изменяться по переменному значению  $Q$ . При этом зависимость между  $\mu$  и  $Q$  будет обратно пропорциональной, т.е. при увеличении вязкости расход жидкости через капилляр должен уменьшаться и наоборот.

Возможен также вариант  $\mu = F(l)$  при  $K, r, \Delta P, Q = const$ , в соответствии с которым:

1) вязкость исследуемой жидкости должна определяться по текущему

значению длины капилляра –  $l$ ;

2) в качестве индикатора «достоверности» текущего значения вязкости следует выбрать разность давления на концах капилляра –  $\Delta P$ ;

3) поддержание разности давления на заданном уровне  $\Delta P = \text{const}$  следует обеспечивать за счет изменения длины капилляра  $l$  (при стабилизированном расходе  $Q$  расходе жидкости через капилляр.

4) параметром, стабилизированным конструктивно, является радиус капилляра –  $r$ , параметром, стабилизированным посредством управления – расход жидкости через капилляр –  $Q$ .

Если  $\mu = F(l)$  при  $K, r, \Delta P, Q = \text{const}$ , то

$$\mu l = \frac{K r^4 \Delta P}{Q} = \text{const}$$

$$(\mu \pm \Delta \mu)(l \mp \Delta l) = \frac{K r^4 \Delta P}{Q} = \text{const} \quad (6)$$

Следовательно, вязкость жидкой среды в рассматриваемом случае может определяться по переменному значению длины капилляра  $l$ . При этом знаки приращения вязкости жидкости  $\mu$  и значения  $l$  должны быть противоположными.

При определении возможных вариантов представления вязкости жидкости через параметры, входящие в формулу Пуазейля, необходимо выявлять также «сложные» параметры, которые могут быть представлены конкретными законами или закономерностями.

К указанным параметрам относится, например, расход жидкости –  $Q$ , который стабилизируется в (1) при помощи насоса-дозатора. Но

$$Q = s v \quad (8)$$

где  $s$  – площадь поперечного сечения проточного тракта (питающий патрубок, капилляр, трубопровод), в котором движется жидкость,  $v$  – скорость движения жидкости в проточном тракте.

Кроме того,

$$v = \sqrt{2gH} \quad (9)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения;  $H$  – высота столба жидкости, обеспечивающая жидкости движение со скоростью  $v$ .

При этом очевидно, что скорость  $v$  движения жидкости (и, следовательно,  $Q$ ), может изменяться за счет изменения  $H$ , что позволяет стабилизировать  $Q$  и  $v$  за счет стабилизации  $H$ , и изменять  $Q$  и  $v$  по заданной программе посредством изменения  $H$ .

После выявления всех зависимостей, представляющих составные элементы формулы Пуазейля, (или другого закона) появляется возможность их практического использования.

Можно рассмотреть вопрос об использовании в капиллярном вискозиметре напорной системы, реализующей формулу  $Q = vs = s\sqrt{2gH}$  для обеспечения постоянства в системе уровня жидкости  $H$ , используя, например цилиндрическую емкость с переливным устройством в боковой стенке (схема вискозиметра представлена на рис. 1).

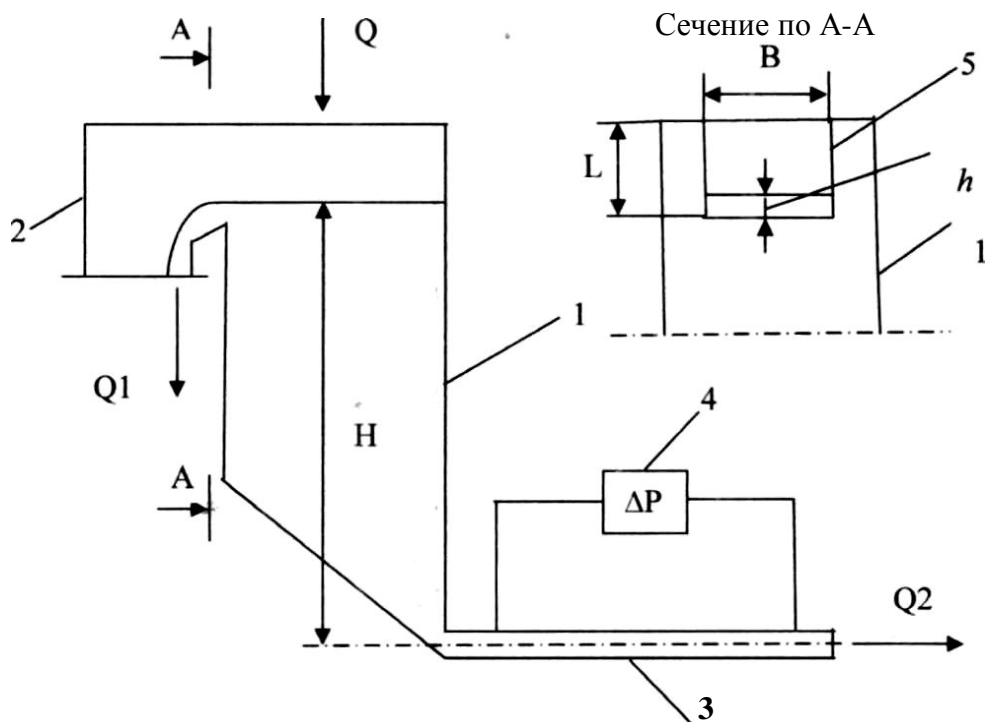


Рис. 1 – Схема вискозиметра: 1 – приемная (цилиндрическая) емкость вискозиметра; 2 – переливное устройство; 3 – капилляр; 4 – измерительный прибор; 5 – прямоугольная щель переливного устройства, вырезанная в стенке приемной емкости;  $\Delta P$  – перепад давлений на концах капилляра;  $B$  – ширина щели;  $h$  – высота слоя жидкости над сливным порогом (в щели переливного устройства);  $L$  – высота (глубина) щели переливного устройства.

Но в этом случае необходимо или стабилизировать  $Q$ , или создать условия, при выполнении которых колебания  $Q$  в допустимых пределах не будут влиять на значение  $Q_2$ .

Другими словами  $Q_2 = const$ , если при  $Q = Q + \Delta Q$  будет выполняться условие  $Q_1 = Q_1 + \Delta Q$ .

Если предположить, что уровень жидкости, поступающей в приемную емкость вискозиметра, изменяется на величину  $h$ , то можно записать

$$Q_2 = kB\sqrt{2g(H_{\Pi} + h)} = kB\sqrt{2g\left(1 + \frac{h}{H_{\Pi}}\right)H_{\Pi}} \quad (9)$$

из которых следует, что чем больше значение  $H_{\Pi}$  относительно  $h$  или отношение  $h/H_{\Pi}$ , тем в меньшей степени значение  $h$  оказывает на расход  $Q_2$  жидкой среды через капилляр.

Следовательно, при конструировании напорной системы с переливным устройством необходимо максимально увеличить высоту  $H_{\Pi}$  приемной емкости, но это одновременно, что необходимо принимать во внимание, увеличивает габариты вискозиметра.

Поэтому представляет интерес предложение о необходимости увеличения ширины  $B$  щели переливного устройства, в процессе которого использовалась формула

$$Q_1 = kBh\sqrt{2gh} = kB\sqrt{2gh^3/2} \quad (10)$$

преобразованная в равенство

$$Q_1 = kB\sqrt{2gh^3/2} = const = k(B + \Delta B)\sqrt{2g(h - \Delta h)^3/2} \quad (11)$$

на основе которого следует вывод, что погрешность измерения вязкости за счет изменения расхода жидкости, поступающей в приемную емкость в пределах  $(Q + \Delta Q)$ , может быть уменьшена за счет увеличения ширины щели  $B$  переливного устройства, где  $k$  – коэффициент пропорциональности;  $\Delta B$  – приращение ширины щели переливного устройства;  $\Delta h$  – приращение высоты слоя жидкости над сливным порогом переливного устройства.

Из формулы (11) также следует, что:

1) условием для минимизации высоты  $h$  слоя жидкости над сливным порогом является  $h \rightarrow 0$  при  $B \rightarrow \infty$ ;

2) с позиций гидравлики идеальная щель не должна иметь боковых стенок, так как они, во-первых, способствуют увеличению уровня жидкости над сливным порогом при увеличении  $Q$  и, во-вторых, являются дополнительным сопротивлением движению жидкости через площадь поперечного сечения щели.

По существу необходимо создать щель, которая не имеет боковых стенок и обеспечивает условие  $h \rightarrow 0$  при  $B \rightarrow \infty$  без изменения высоты приемной емкости капиллярного вискозиметра.

Решение указанных вопросов обеспечивают конструкции приемных емкостей, приведенные на рис. 2 и 3.

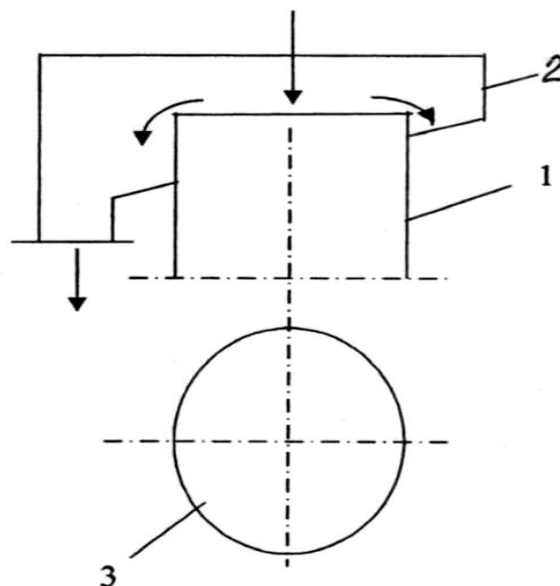


Рис. 2 – Конструкция верхней части приемной емкости: 1 – цилиндрическая приемная емкость; 2 – переливное устройство; 3 – периметр переливного порога.

Первая из них исключает боковые стенки приемной емкости, используя в качестве сливного порога периметр верхней части цилиндрической приемной емкости 1.

Второе предлагает дополнительное увеличение диаметра верхней части приемной емкости за счет установки расширителя 4.

При этом второе решение может осуществляться при сохранении высоты приемной емкости и даже ее уменьшении.

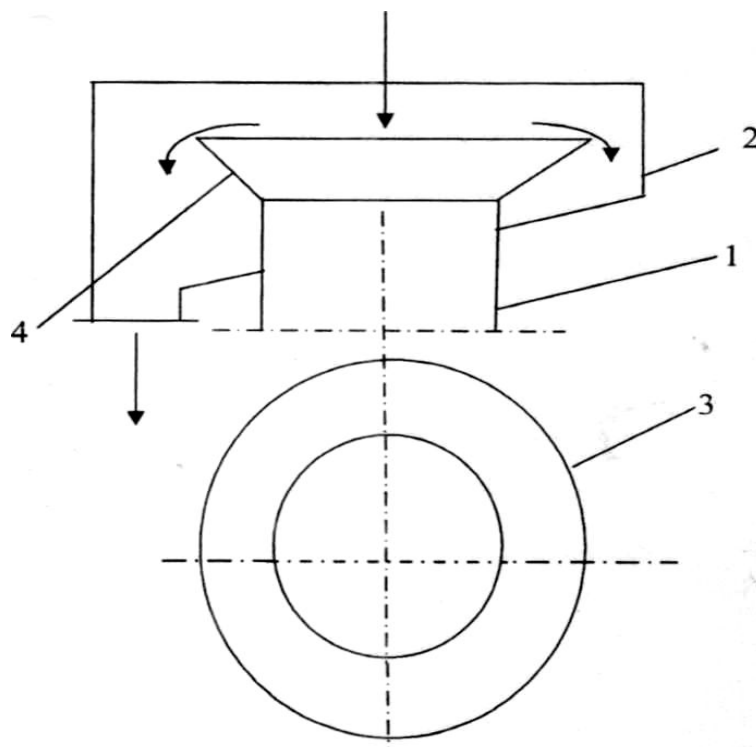


Рис. 3 – Конструкция верхней части приемной емкости с увеличением диаметра: 1 – цилиндрическая приемная емкость; 2 – переливное устройство; 3 – периметр переливного порога; 4 – расширитель цилиндрической приемной емкости.

### **Выводы:**

1. Приводимая в учебниках и излагаемая в процессе лекционных занятий информация о законах, используемых при разработке капиллярных вискозиметров, в большинстве случаев является догмой, подтверждающей неразрывную связь теории с практикой – практическую ценность изучаемых законов, но не обеспечивающая возможность их использования при модернизации конструкций капиллярных вискозиметров.

2. Рационально в процессе представления законов, на основе которых создаются капиллярные вискозиметры (и другие средства измерения), входящие в формулу закона параметры, разделять на, стабилизированные конструктивно, стабилизируемые посредством управления и контролируемые.

3. Наличие в формуле нескольких взаимосвязанных конкретным законом параметров обеспечивает возможность получить на «теоретическом» уровне в виде модели несколько вариантов выражения контролируемого параметра через другие, входящие в формулу закона, и установить закономерность функционирования средства измерения (число, последовательность и содержание операций), которые оно должно выполнять в процессе измерения контролируемого параметра.

4. Каждое выделенное «теоретическое» представление контролируемого параметра должно быть материализовано примерами его практического использования, так как именно на данном этапе проявляется творческое воображение - переход от абстрактного представления к материальной модели - конструкции средства измерения с новыми, более эффективными характеристиками.

5. Этап преобразования формул, на базе которых основано средство измерения позволяет определить без создания лабораторной установки все возможные варианты «теоретического» представления конструкций средства измерения и выбрать из них лучшее – перенести опыт методики модернизации капиллярных вискозиметров на другие средства измерения.

**Список литературы:** 1. А.с. 1307305 СССР, G01N 11/00. Питающая емкость вискозиметра / А.Н. Дубовец, М.А. Дубовец (СССР); заявл. 04.11.85; опубл. 30.04.87, Бюл. № 16. 2. Кулаков М.В. Технологические измерения и приборы для химических производств: учебник для вузов / М.В. Кулаков. – [3-е изд.]. – М.: Машиностроение, 1983. – 424 с. 3. Патент на корисну модель 48997, G01N 11/00. Вискозиметр / Григорова О.М., Дубовець О.М., Жукова Ю.А.; заявник та патентовласник Українська інженерно-педагогічна академія; заявл. 06.11.09; опубл. 12.04.10, Бюл. № 7.

*Поступила в редколлегию 21.10.13*

УДК 378.1:159.955

**Модернизация вискозиметров с использованием базовых законов измерения / А.Н. ДУБОВЕЦ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, М.А. ПОДУСТОВ, Ю.Ю. ХОМЯКОВ, С.З. ЗЕЛЕНЦОВ // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 45 – 55. – Бібліогр.: 3 назв.**

У статті розглянуто досвід конструювання засобів вимірювання в'язкості в процесі функціонування закону Пуазейля. Наведені приклади вимірювання в'язкості по значенню величин вхідних в закон Пуазейля.

**Ключові слова:** конструювання, в'язкість, вискозиметр, чутливість, капіляр, параметр, вимірювання, залежність, рівень, ємність.

The article describes the experience of designing tools viscosity measurements during operation Poiseuille law. The examples of the viscosity measurement units meaningfully included in Poiseuille's law.

**Keywords:** design, viscosity, viscometer, sensitivity, capillary, parameter, measurement, the dependence of the level of capacity.

*А.В. ЗАЦ*, науч. сотрудн., ННЦ «ХФТИ»,  
*Л.С. ГЛАЗУНОВ*, вед. инж. исслед., ННЦ «ХФТИ»,  
*В.В. КУЗЬМЕНКО*, нач. ускорителя, ННЦ «ХФТИ»,  
*В.В. ЛЕВЕНЕЦ*, д-р физ.-мат. наук, нач. отдела, ННЦ «ХФТИ»,  
*Д.В. ЛЫСАН*, мл. науч. сотрудн., ННЦ «ХФТИ»,  
*В.М. ПИСТРЯК*, канд. физ.-мат. наук, нач. лаб., ННЦ «ХФТИ»,  
*И.В. СЕРДЮК*, мл. науч. сотрудн., ННЦ «ХФТИ»,  
*В.А. СТОЛБОВОЙ*, канд. тех. наук, науч. сотрудн., ННЦ «ХФТИ»

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАДИАЦИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ TiN И MoN

Проведено облучение серии покрытий TiN и MoN на нержавеющей стали на аналитической ядерно-физической установке «Сокол». Показано, что экспериментальное оборудование АЯФК «Сокол» позволяет проводить широкий круг экспериментов по исследованию радиационных воздействий на материалы. Определены условия проведения облучения различными ионами с требуемым набором энергий, для оценки влияния радиационного излучения на покрытия.

**Ключевые слова:** покрытия, ионы, облучение, радиационное повреждение, облучательный канал, моделирование.

**Введение.** Целесообразность использования материалов в ядерных энергетических установках (ЯЭУ) определенного типа зависит от конструктивных особенностей ЯЭУ, используемого теплоносителя, энергетического спектра нейтронов и т.д. Нейтронное облучение материалов приводит к следующим изменениям характеристик материалов: упрочнению; низко- (НТРО) и высокотемпературному (ВТРО) радиационному охрупчиванию; радиационной ползучести; радиационному росту и радиационному распуханию; появлению наведенной активности.

Именно эти характеристики, наряду с коррозионной стойкостью, являются приоритетными при оценке и сравнении различных конструкционных материалов. При разработке новых материалов главной задачей является достижение минимального или допустимого изменения этих характеристик с целью обеспечения требуемой надежности и долговечности элементов конструкции [1].

© А.В. Зац, Л.С. Глазунов, В.В. Кузьменко, В.В. Левенец, Д.В. Лысан, В.М. Пистряк,  
И.В. Сердюк, В.А. Столбовой, 2013



Исследование радиационной стойкости материалов осуществляется главным образом на исследовательских или действующих ЯЭУ, что связано с большими финансовыми трудозатратами и длительным сроком проведения работ. Некоторой альтернативой таких исследований выступает облучение материалов на ускорителях. Лидирующее положение в этом направлении занимает ИФТТМТ ННЦ ХФТИ.

Нанокристаллические материалы, в том числе в виде покрытий, находят все большее применение в промышленном производстве. Связано это с удачным сочетанием электрофизических и коррозионных свойств. Кроме этого, такого рода объекты должны обладать повышенной сопротивляемостью к радиационному воздействию. Малый размер зерен ( $5 \div 100$  нм) и относительно большой объем, занимаемый их границами, создают хорошие предпосылки для аннигиляции и рекомбинации точечных дефектов, возникающих под облучением. В результате этого следует ожидать эффективное торможение негативных процессов, связанных с дефектообразованием, таких как растрескивание, охрупчивание, снижение прочности и др. [2].

Для улучшения коррозионных характеристик внутриреакторных устройств могут быть использованы различного рода покрытия. При этом они должны не ухудшать теплофизических параметров ТВЭЛов и обеспечивать возможность предотвращения ситуаций, подобных Фукусима-1. Для этого необходимо проведение широкомасштабных исследований физико-механических свойств покрытий при радиационном воздействии.

Первичные акты радиационной повреждаемости облучаемых материалов связаны с возбуждением их электронной и атомной подсистем, с протеканием ядерных реакций и со смещением атомов кристаллической решетки из первоначальных равновесных положений. Эффективность ядерных и атомных процессов при этом зависит от типа и параметров излучений и природы облучаемых материалов.

В ННЦ ХФТИ на протяжении нескольких десятилетий проводится большой комплекс имитационных исследований по влиянию облучения на механические свойства различных металлов и сплавов. В основном задача заключается в адекватной замене нейтронного облучения, характерного для реакторов, облучением частицами (тяжелыми ионами, протонами, электронами, гамма-квантами) с помощью ускорителей заряженных частиц. При этом возникает вопрос о степени соответствия радиационных повреждений материалов при облучении частицами разной природы и о критериях подоб-

ности процессов, протекающих в материале при облучении. Эти вопросы решаются путем проведения сравнительных корреляционных экспериментов по облучению хорошо известных материалов частицами разной природы. Это позволило с помощью облучения на ускорителях исследовать явления, связанные с созданием и развитием радиационных дефектов в материале [3].

Целью настоящего исследования было проведение модельных экспериментов по облучению покрытий на основе TiN и MoN с помощью электростатического ускорителя.

**Экспериментальное оборудование.** Эксперимент проводили на аналитическом ядерно-физическом комплексе (АЯФК) «Сокол», который состоит из следующих основных элементов:

- электростатического ускорителя горизонтального типа с выходными устройствами;
- экспериментальных камер для применения набора ядерно-физических методов анализа;
- измерительно-вычислительного оборудования, позволяющего управлять работой комплекса и автоматизировать обработку результатов эксперимента.

Высокочастотный источник ионов, используемый на ускорителе, может обеспечить пучки ионов практически всех газов. Канал облучения материалов позволяет транспортировать ионы с энергией в диапазоне 0,2 ÷ 2 МэВ с массами вплоть до ксенона.

Схема канала облучения показана на рис. 1 [4].

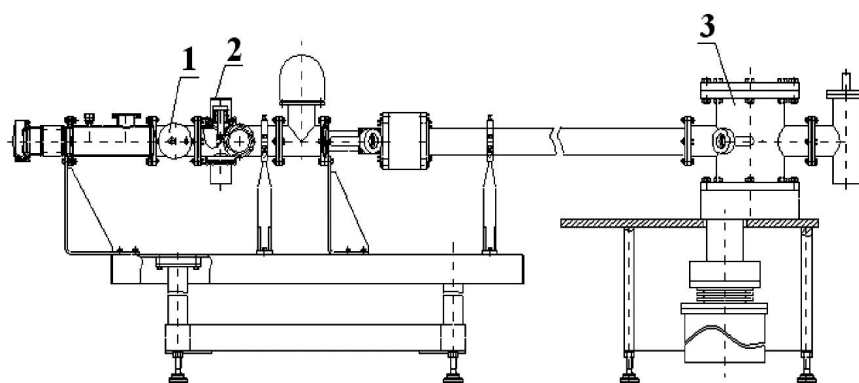


Рис. 1 – Схема канала облучения

Он состоит из следующих основных узлов: щелевого прибора (1); системы развертки (2); камеры облучения (3); системы вакуумной откачки; участков ионопровода; подставок с системами юстировки.

Щелевой прибор выполняет две функции – он является выходной щелью масс-анализатора и одновременно элементом системы стабилизации энергии ускоренных ионов. Электростатическая система развертки обеспечивает одинаковое отклонение ионов пучка независимо от массы.

Система сканирования отвечает следующим требованиям:

диапазон энергий пучка ионов..... 0,2 – 2 МэВ;  
 ток пучка ионов..... 0,01 – 5 мкА;  
 расстояние между сканирующим устройством и мишенью..... 1800 мм;  
 непостоянство дозы облучения по «кадру»..... ~ 10% ( $\pm 5\%$ );  
 размер сканируемой области мишени по осям X и Y.....  $\pm 2 - \pm 20$  мм;  
 диаметр пучка ионов..... ~ 2 мм;  
 метод отклонения пучка..... электростатический;  
 частота развертки пучка по оси «X»..... 700 Гц;  
 частота развертки пучка по оси «Y»..... 80 Гц;

Такая система позволяет реализовать следующие режимы облучения: облучение всей поверхности образца; облучение любой половины поверхности образца; облучение любой четверти поверхности образца. Схема крепления образцов приведена на рис. 2.

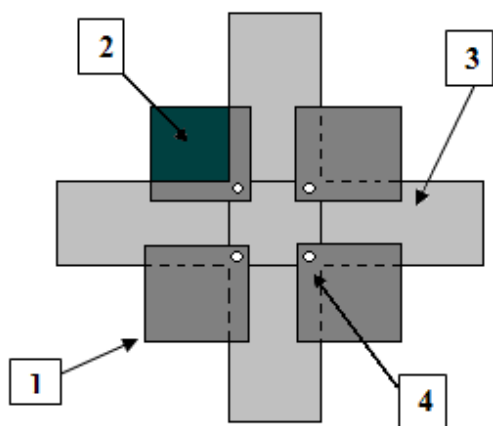


Рис. 2 – Схема крепления образцов:  
 1 – исследуемый образец; 2 – область облучения; 3 – держатели для образцов;  
 4 – отверстие для крепления образцов.

сов.

Покрyтия TiN и MoN наносились на нержавеющую сталь типа 12X18H9T ( $C \leq 0,12$ ;  $Si \leq 0,8$ ;  $Mn \leq 2,0$ ;  $S < 0,020$ ;  $P < 0,035$ ;  $Cr - 17,0-19,0$ ;  $Ni - 8,0-9,5$ ;  $Ti - 0,6-0,8$ ;  $Cu \leq 0,30$ ).

Камера образцов создана на базе универсального вакуумного поста ВУП-4 и позволяет при облучении использовать его стандартное оснащение (нагреватель, охладитель, системы крепления образцов и др.).

Остаточное давление газа в камере во время облучения поддерживается на уровне  $5 \cdot 10^{-4}$  Па.

**Условия облучения.** Облучению была подвергнута серия образцов, полученных на модифицированной установке БУЛАТ-6, снабженной дополнительно генератором высоковольтных импульсов.

На подложку стали подавали постоянный отрицательный потенциал – 200 В. Наряду с ним подавали импульсы отрицательного потенциала амплитудой 2 кВ, длительностью 10 мкс и частотой следования 7 кГц. Ток дугового разряда в испарителе составлял  $100 \div 110$  А, давление азота 0,66 Па.

Канал облучения АЯФК «Сокол» был использован для облучения ионами серии образцов с покрытиями, которые отличались материалом и технологией нанесения. Выбраны типы ионов –  $H^+$ ,  $He^+$  и  $Ar^+$ , которые по проникающей способности перекрывают всю толщину покрытия (таблица). Дозы облучения равнялись  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Размеры образцов составляли  $20 \times 20$  мм, для сканирования была выбрана область  $15 \times 15$  мм. Равномерность облучения по поверхности составила ~ 5 %.

Энергия пучка ионов подбиралась таким образом, чтобы глубина проникновения была несколько микрон, и основное повреждение наносилось покрытию, а не подложке. Подбор тока пучка осуществлялся так, чтобы получить оптимальную статистику при измерениях, а также учитывая температуру исследуемых образцов.

Таблица — Параметры облучения образцов в общем случае

Тип ионов	Энергия, кэВ	Ток, мкА
$H^+$	150	1,8
$H^+$	400	6
$He^+$	400	2,7
$He^+$	600	4,4
$Ar^+$	1000	3
$Ar^+$	1800	3

С помощью программы TRIM были рассчитаны радиационные повреждения, нанесенные исследуемым покрытиям (рис. 3, 4).

Данная программа использует квантово-механическую обработку ион-атомных столкновений в твердом теле, основываясь на статистическом распределении Монте-Карло [5].

Из рисунков видно, что ионы аргона с энергией 1 МэВ локально наносят больше повреждения, а ионы с энергией 1,8 МэВ обладают большей проникающей способностью и в сумме сильнее повреждают исследуемый образец. Максимальная концентрация внедренных ионов аргона в процессе облучения соответствует максимальному радиационному повреждению, а также наибольшему энерговыделению, которое находится в пределах толщины покрытия. Аналогичная тенденция наблюдается и для ионов гелия и водорода.

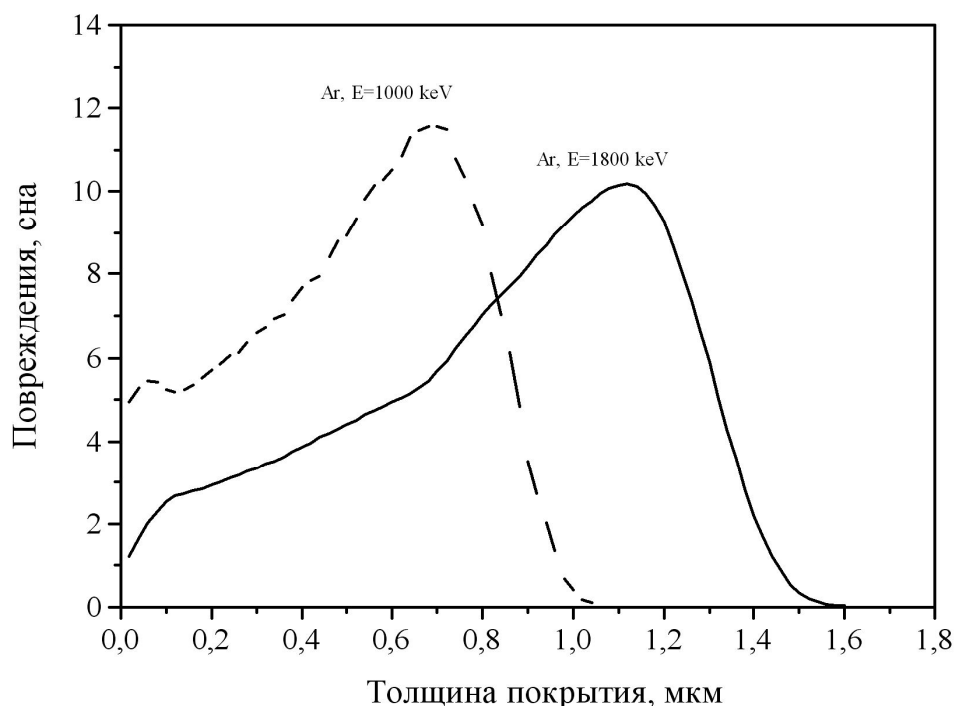


Рис. 3 – Радиационные повреждения, созданные ионами аргона в покрытии TiN

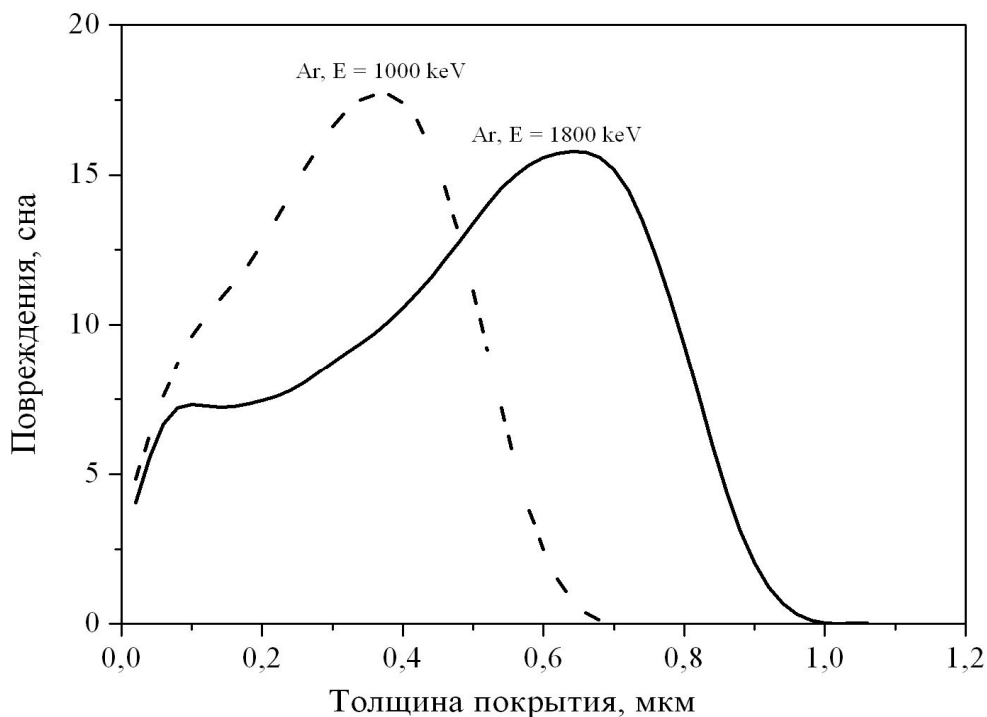


Рис. 4 – Радиационные повреждения, созданные ионами аргона в покрытии MoN

**Температурный режим.** Конструкционные материалы под действием облучения испытывают структурные превращения, оказывающие отрицательное влияние в первую очередь на механические свойства и коррозионную стойкость.

Кроме флюенса, на свойства материалов оказывает влияние температура, при которой проходит облучение.

Наиболее резко охрупчивание аустенитных сталей проявляется после облучения в температурном интервале 250 – 350 °С [6].

Действие низкотемпературного облучения на свойства металла связано преимущественно с образованием точечных дефектов. В условиях облучения выше температуры рекристаллизации (высокотемпературное облучение) роль точечных радиационных дефектов снижается. Вакансии и межузельные атомы частично аннигилируют друг с другом, частично взаимодействуют с примесями, дислокациями, границами раздела. Оставшиеся межузельные атомы и вакансии объединяются в кластеры, которые в свою очередь могут превращаться соответственно в дислокационные петли межузельного или вакансионного типа.

Высокотемпературное облучение активизирует диффузионные процессы и способствует распаду пересыщенных твердых растворов – старению. Этим объясняется высокотемпературная хрупкость аустенитных хромоникелевых сталей. Активизацией диффузионных процессов также объясняется снижение длительной прочности при облучении [6]. Температура облучения – один из основных параметров, определяющих вероятность образования стабильных радиационных дефектов, их форму, скорость зарождения и роста. Исходя из этого, в эксперименте использовались такие токи пучков ионов, чтобы температура образцов не превышала 300 °С.

### **Выводы.**

В данном эксперименте проведена оценка условий облучения покрытий. Выбраны типы ионов и необходимые параметры облучения. Настоящий эксперимент позволяет, используя ускоренные заряженные частицы, моделировать процессы, происходящие при радиационном воздействии в активных зонах реакторов. А в силу малой проникающей способности ионов облучения, позволяет определить влияние радиационного излучения на покрытия.

Проведенное облучение серии образцов на облучательном канале АЯФК «Сокол» дает возможность инициировать радиационное повреждение материалов. Одним из преимуществ этой установки является то, что облучение можно проводить различными ионами. В качестве исследуемых материалов можно использовать любые твердые образцы. Проводить эксперимент можно одновременно с несколькими образцами, что значительно сокращает время

исследования. Кроме того, АЯФК «Сокол» оснащенный таким составом экспериментального оборудования, что позволяет смотреть локальное распределение примесей, состав исследуемых образцов, что, в свою очередь, решает широкий круг аналитических задач не только в области материаловедения, но и экологии, биологии, медицины.

**Список литературы:** 1. *Воеводин В.Н.* Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века / *В.Н. Воеводин* // ВАНТ. – 2007. – № 2. – (Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение). – С. 10 – 22. 2. *Василенко Р.Л.* Радиационная повреждаемость нанокристаллических CrN-покрытий / *Р.Л. Василенко, А.Г. Гугля, М.Л. Литвиненко* // ВАНТ. – 2005. – № 5. – (Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение). – С. 201 – 204. 3. *Неклюдов И.М.* Изменение механических свойств и параметров деформационного упрочнения металлов и сплавов при облучении / *И.М. Неклюдов, Л.С. Ожигов, А.Г. Руденко* // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – 2010. – Вип. 2 (34). – (Серія: Загальнонаукові і спеціальні дослідження). – С. 155 – 161. 4. *Бондаренко В.Н.* Аналитический ядерно-физический комплекс ННЦ ХФТИ «Сокол» / [*В.Н. Бондаренко, Л.С. Глазунов, А.В. Гончаров и др.*] // Current Problems in Nuclear Physics and Atomic Energy: International conf., 29 May – 03 June, 2006 у.: transaction. – Kyiv (Ukraine), 2006. – P. 852 – 857. 5. Particle interaction with matter [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.srim.org>. 6. *Зборищик А.М.* Новые материалы в металлургии: конспект лекций. – Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. – 253 с.

*Поступила в редколлегию 01.10.13*

УДК 621.384.653

**Моделирование процессов радиационного повреждения покрытий на основе TiN и MoN** / *А.В. ЗАЦ, Л.С. ГЛАЗУНОВ, В.В. КУЗЬМЕНКО, В.В. ЛЕВЕНЕЦ, Д.В. ЛЫСАН, В.М. ПИСТРЯК, И.В. СЕРДЮК, В.А. СТОЛБОВОЙ* // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 56 – 64. – Бібліогр.: 6 назв.

Проведено опромінення серії покриттів TiN та MoN на неіржавіючій сталі на аналітичній ядерно-фізичній установці «Сокол». Показано, що експериментальне обладнання АЯФУ «Сокол» дозволяє проводити широке коло експериментів з дослідження радіаційних впливів на матеріали. Визначено умови проведення опромінення різними іонами з необхідним набором енергій, для оцінки впливу радіаційного випромінювання на покриття.

**Ключові слова:** покриття, іони, опромінення, радіаційне пошкодження, канал опромінення, моделювання.

A series of irradiation of TiN and MoN coatings on stainless steel on the analytical nuclear physics facilities "Sokol" is conducted. It is shown that the experimental equipment ANPF "Sokol" allows for a wide range of experiments on the effects of radiation on materials. The conditions of irradiation with different ions with the required set of energies to evaluate the effect of radiation on the surface are specified.

**Keywords:** coating, ions, irradiation, radiation damage, irradiation channel, modeling.

**В.Ю. КРАМАРЕНКО**, д-р хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»

## **НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ. 1. ПРОСТЫЕ РЕАКЦИИ**

Путем преобразования основного аналитического уравнения неизотермической кинетики предложен алгоритм определения кинетических параметров для простых реакций.

**Ключевые слова:** термический анализ, неизотермическая кинетика, формальная кинетика, простые реакции, порядок реакции.

**Введение.** Использование данных термического анализа, полученных в неизотермических условиях, для последующего определения кинетических параметров исследуемого процесса, имеет давнюю историю. Согласно [1], первый эксперимент, посвященный такому подходу, был осуществлен в 1928 году. Развитие измерительной техники, накопление экспериментальных результатов и совершенствование методов математического описания данных, полученных в неизотермических условиях, послужило основой для расширения области использования таких измерений.

В настоящее время, неизотермическая кинетика применяется для трех основных направлений решения кинетических задач в физикохимии полимеров:

- 1) исследование кинетики термической (термоокислительной) деструкции методом термогравиметрии;
- 2) исследование кинетики химических реакций методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) или дифференциального термического анализа (ДТА);
- 3) исследование кинетики кристаллизации методами дилатометрии, ДСК или ДТА.

Следует отметить, что, несмотря на очевидные особенности, связанные с приготовлением образцов (порошки, смеси реакционноспособных компонентов, расплавы) и условий проведения эксперимента (в режиме нагревания для реакций отверждения или охлаждения для кристаллизации из расплава), подходы к математической обработке получаемых результатов являются общими.

Классификация таких приемов впервые была осуществлена Флинном и

© В.Ю. Крамаренко 2013



Уоллом еще в 1966 году [2], и рассматривалась в ряде монографий, переведенных на русский язык [3, 4]. В зависимости от типа полученных экспериментальных данных и используемых преобразований такие приемы относят к интегральным, дифференциальным или специальным. Для первых двух групп методов определение кинетических параметров основывается на анализе температурной зависимости степени завершенности процесса  $\alpha_i$  или ее производной по температуре  $(d\alpha/dT)_i$ .

Наиболее известными примерами таких подходов являются метод Киссинджера [5] и метод Фримена-Кэролла [6]. Использование специальных методов предполагает использование результатов, полученных несколькими экспериментами при различных скоростях нагревания; могут одновременно включать данные как в интегральной, так и в дифференциальной форме; и/или требуют дополнительных специальных преобразований. Приоритет этого направления относят к работам Рича [7] и Фридмана [8].

Следует отметить, что все предложенные подходы являются математически обоснованными и, следовательно, предполагают получение одинаковых расчетных результатов, различия в которых могут быть связаны только с возникновением погрешностей на стадии измерений или вследствие необходимых математических преобразований [9]. Необходимость повышения высокой плотности записи результатов для снижения первой группы погрешностей, в частности, отмечалась Шестаком [4].

Однако, эта проблема, как и сложности математической обработки неизотермических экспериментов в целом, на сегодняшний день не являются определяющими для современной измерительной техники, особенно при наличии специального программного обеспечения. Тем не менее, в качестве одного из недостатков неизотермического подхода рассматривается очень большой разброс в значениях кинетических параметров.

Например, анализ 15 исследований разложения карбоната кальция, цитируемый в [1], свидетельствует, что различия в определяемых энергиях активации составляют от 26 до 377 ккал/моль, а предэкспоненциального множителя от  $10^2$  до  $10^{69} \text{ с}^{-1}$ !

Подобная проблема большого несовпадения расчетных значений кинетических параметров относится и к изучению кинетики деполимеризации полистирола [9], и реакций отверждения эпоксидных смол аминными отвердителями [10], т.е. для всех задач термического анализа. Очевидно, что на фоне существенного развития измерительной техники, такая причина может быть

связана только с различием в использованных математических приемах обработки результатов. Другими словами, выбор оптимальной математической модели для описания кинетики по-прежнему остается проблемой для экспериментатора. Разработке наиболее простого алгоритма оценки кинетических параметров для простых реакций посвящена предлагаемая работа.

**Теоретическое рассмотрение.** К формально простым относят реакции (процессы), скорость которых в изотермических условиях описывается уравнением:

$$d\alpha / d\tau = k(T)(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень завершенности процесса;  $n$  – порядок реакции;  $k(T)$  – константа скорости, которая зависит от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

где  $E$  и  $A$  – значения энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Разделение переменных и интегрирование позволяет представить зависимость степени завершенности процесса от времени  $\tau_i$ :

$$\alpha_i = 1 - \exp(-k(T)\tau_i), \text{ для } n = 1 \quad (3a)$$

$$\alpha_i = 1 - [1 - (1 - n)k(T)\tau_i]^{1/(1-n)}, \text{ для } n \neq 1 \quad (3b)$$

В неизотермическом эксперименте с постоянной скоростью изменения температуры  $\beta = dT/d\tau = const$ , производная степени завершенности реакции от температуры представляется в виде:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

Для определения интегральной формы зависимости необходимо разделение переменных и интегрирование по  $\alpha$  и  $T$ , соответственно:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0(\alpha=0)}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (5)$$

где  $T_0$  – температура, при которой измеряемый сигнал начинает отклоняться от базовой линии.

Интеграл в левой части уравнения (5) имеет строгое решение, аналогичное изотермическому эксперименту. Правый интеграл строгого решения не имеет, но может быть представлен разложением в ряд (в зарубежной литературе называется «основным аналитическим уравнением», ОАУ):

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \left[ \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} i! \left(\frac{RT}{E}\right)^{i+1} \quad (6)$$

В зависимости от значения  $n$ , температурная зависимость  $\alpha_i$  представляется двумя уравнениями:

$$\alpha_i = 1 - \exp\left(-\frac{ART_i^2}{\beta E} \left[ \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \right] \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} i! \left(\frac{RT_i}{E}\right)^{i-1}\right), \quad n = 1 \quad (7a)$$

$$\alpha_i = 1 - \left[ 1 - (1-n) \frac{ART_i^2}{\beta E} \left[ \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \right] \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} i! \left(\frac{RT_i}{E}\right)^{i-1} \right]^{1/(1-n)}, \quad n \neq 1 \quad (7b)$$

Таким образом, корректное определение трех неизвестных параметров –  $A$ ,  $E$  и  $n$ , позволяет осуществить прямую проверку экспериментальных данных посредством построения дифференциальной или интегральной зависимости по уравнению (4) или (7), соответственно.

Необходимо учитывать, что нахождение сразу трех параметров (например, путем перебора), может привести к нескольким решениям с достаточно близким качеством подгонки, вследствие т.н. «компенсационного эффекта» [4, 11]. Именно по этой причине, даже для самых известных и многократно изученных объектов в значениях кинетических параметров обнаруживаются существенные расхождения. Уменьшение такого эффекта возможно путем ограничения числа переменных, что может быть осуществлено непосред-

ственно из экспериментальных результатов.

Дифференцирование уравнения (4) позволяет определить вторую производную по температуре:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left( \frac{E}{RT^2} - \frac{n}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT} \right) \quad (8)$$

В положении максимума теплового эффекта (ДСК, ДТА) или в точке перегиба на температурной зависимости потери массы (термогравиметрия) значение второй производной равняется нулю. Таким образом, уравнение (8) позволяет показать, что независимо от скорости нагревания между значениями  $E$  и  $n$ , в такой точке должно выполняться следующее условие:

$$E = nRT_{\max}^2 \frac{(d\alpha/dT)_{\max}}{(1-\alpha_{\max})} \quad (9)$$

или разделив определяемые и экспериментальные параметры:

$$\frac{E}{n} = RT_{\max}^2 \frac{(d\alpha/dT)_{\max}}{(1-\alpha_{\max})} = const \quad (10)$$

где  $T_{\max}$ ,  $\alpha_{\max}$  и  $(d\alpha/dT)_{\max}$  – температура максимума теплового эффекта, степень завершенности и скорость реакции при  $T_{\max}$ , соответственно (рис. 1).

Постоянство отношения  $E/n$  означает: во-первых, что завышение, например, параметра  $E$ , должно компенсироваться соответствующим завышением  $n$ , и наоборот; а, во-вторых, зная один из параметров ( $E$  или  $n$ ), можно легко определить второй по уравнению (9), используя данные, определяемые непосредственно из эксперимента. Дальнейшее упрощение нахождения кинетических параметров можно осуществить, предположив, что  $RT \ll E$ , т.е. что процесс осуществляется при сравнительно низкой температуре или при высоких значениях энергии активации. В рамках такого допущения можно ограничиться числом членов ряда  $i$ , что приводит к упрощению уравнений (7а) и (7б):

$$\alpha_i = 1 - \exp \left[ - \frac{ART_i^2}{\beta E} \exp \left( - \frac{E}{RT_i} \right) \right], n = 1 \quad (11a)$$

$$\alpha_i = 1 - \left[ 1 - (1-n) \frac{ART_i^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \right]^{1/(1-n)}, n \neq 1 \quad (116)$$

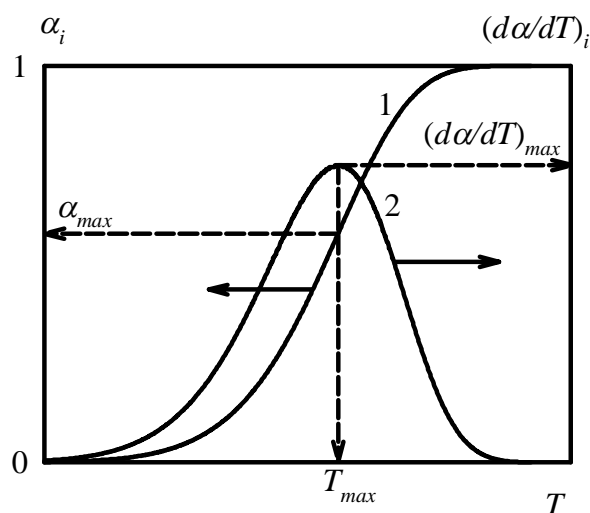


Рис. 1 – Температурная зависимость степени завершенности (1) и скорости процесса в неизотермическом эксперименте (2). Пояснения в тексте.

В характеристической точке  $T_i = T_{max}$ , осуществив замену  $\alpha = \alpha_{max}$  и подстановку из уравнений (4) и (9), путем несложных преобразований получаем:

$$\alpha_{max} = 1 - \exp(-1) = 0.632, n = 1 \quad (12a)$$

$$\alpha_{max} = 1 - n \left( \frac{1}{1-n} \right), n \neq 1 \quad (12б)$$

Очевидно, что уравнение (12б) не имеет решения относительно определяемого параметра  $n$  через  $\alpha_{max}$ , однако, эта зависимость легко определяется численно и может быть представлена графически (рис. 2) или в форме табличных значений (табл. 1).

Таблица 1 – Зависимость  $n$  от степени завершенности процесса при  $T_{max}$ .

$\alpha_{max}$	0.750	0.632	0.556	0.500	0.457	0.423
$n$	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

Примечательно, что существование такой корреляции было установлено Горовитцем и Мецгером еще в 1963 году при разработке метода анализа данных термогравиметрических измерений [12], а влияние отношения  $E/RT$  на предсказываемое значение  $n$  неоднократно рассматривалось различными ав-

торами [13]. Проверка существования такой корреляции также может быть использована для осуществления первых итераций при вычислении кинетических параметров методами нелинейной регрессии.

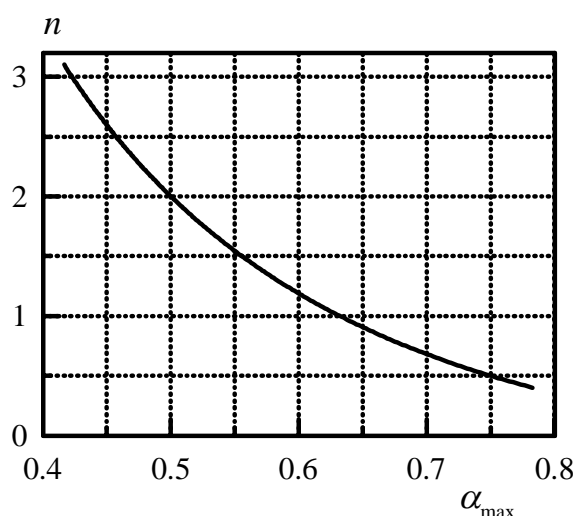


Рис. 2 – Зависимость порядка реакции от степени завершенности процесса при  $T_{\max}$  в соответствии с уравнением (12).

**Моделирование.** При очевидной условности подхода, выбор значений кинетических параметров осуществляли таким образом, чтобы, во-первых, не выполнялось условие  $RT \ll E$ , т.е. специально вносилась ошибка, требующая увеличения числа членов ряда в ОАУ.

Во-вторых, предполагалось, что при использовании наиболее распространенных экспериментальных скоростей нагревания от 1 до 10 К/мин., положение максимумов тепловых эффектов было близким к экспериментальным данным некаталитического отверждения эпоксидных олигомеров ароматическими диаминами [14].

Такой результат обеспечивает следующие кинетические параметры:  $n = 2$ ,  $E = 40$  кДж/моль,  $A = 6 \cdot 10^{-3}$  мин.<sup>-1</sup>. Моделирование интегральных зависимостей осуществлялось для четырех скоростей нагревания (1, 2, 5, 10 К/мин.) с использованием подстановки  $x = E/RT$  и дополнительной функции  $\pi(x)$ , позволяющей наиболее точно выразить сумму членов ряда в уравнении (7б) [15]:

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (13)$$

Благодаря такой подстановке, уравнение (76) преобразуется к виду:

$$\alpha_i = 1 - \left[ 1 - (1-n) \frac{AT_i}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \pi(x) \right]^{1/(1-n)} \quad (14)$$

Температурный интервал для каждой скорости нагревания задавался из расчета определения степени завершенности реакции на интервале 0,1 – 0,9 с шагом изменения температуры, обеспечивающей точность 0,1 К.

Дифференциальную зависимость, соответствующую форме теплового эффекта, можно рассчитать по уравнению (4), или путем численного дифференцирования  $\alpha_i$  по  $T_i$ . В пределах выбранных температурных интервалов и шага  $T_i$ , эти два способа дают одинаковый результат.

**Алгоритм расчета кинетических параметров.** Из расчетных зависимостей, представленных на рис. 3, определяли значения  $T_{\max}$ ,  $\alpha_{\max}$  и  $(d\alpha/dT)_{\max}$ .

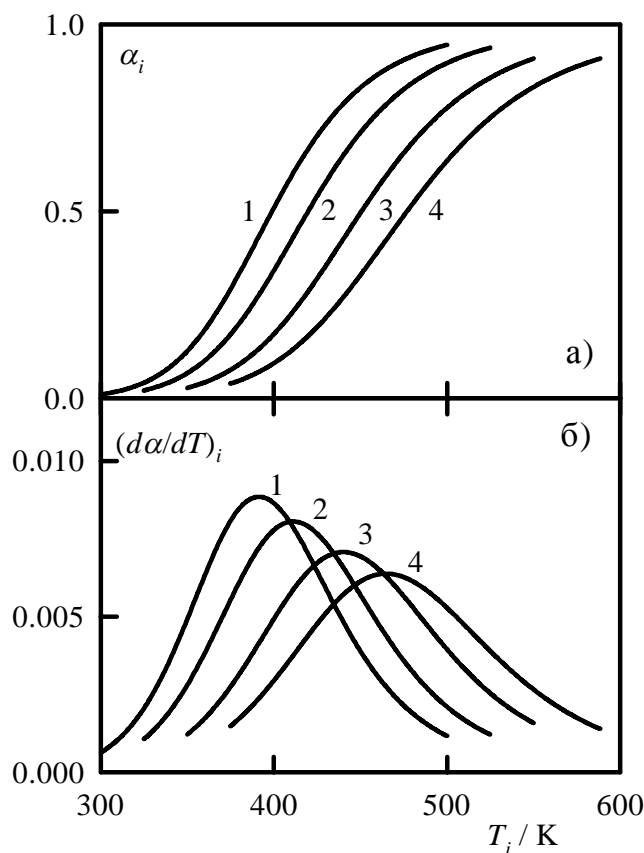


Рис. 3 – Температурная зависимость  $\alpha_i$  и  $(d\alpha/dT)_i$  для скоростей нагревания: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 10 К/мин.<sup>-1</sup>. Кинетические параметры:  $n = 2$ ,  $E = 40$  кДж/моль,  $A = 6 \cdot 10^{-3}$  мин.<sup>-1</sup>.

Затем рассчитывали отношение  $E/n$  по уравнению (10), а по значениям  $\alpha_{\max}$  и уравнению (12б) – значение  $n$ , позволяющее определить значение энергии активации (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты моделирования.

$\beta$ , К/мин.	Значения, определенные из термограмм			Расчетные параметры		
	$T_{\max}$ , К	$(d\alpha/dT)_{\max} \times 10^3$ , мин. <sup>-1</sup>	$\alpha_{\max}$	$E/n$ , кДж/моль	$n$	$E$ , кДж/моль
1	391,5	8,849	0,434	19,93	2,82	56,22
2	411,2	8,057	0,431	19,91	2,84	56,52
5	440,3	7,074	0,427	19,90	2,93	58,29
10	464,9	6,379	0,424	19,90	2,98	59,37

Из данных, представленных в таблице 2, следует, что значения  $\alpha_{\max}$  действительно оказываются практически независимыми от скорости нагревания. Наблюдается незначительная тенденция к уменьшению  $\alpha_{\max}$  с увеличением  $\beta$ , что связано со смещением температурного интервала теплового эффекта, а, следовательно, с изменением соотношения  $E/RT$ .

Тем не менее, абсолютные значения  $n$  оказываются меньше теоретического 0,5 (табл. 1), и как следствие, прямое определение порядка и энергии активации непосредственно из экспериментальных данных по уравнениям (12б) и (10), приводит к одновременному завышению значений этих двух кинетических параметров. Примечательно, что отношение  $E/n$  оказывается очень близким к теоретическому (19,90 – 19,93 и 20,00, соответственно), вследствие компенсационного эффекта.

Нахождение истинных значений кинетических параметров может быть осуществлено несколькими простыми приемами. Очевидно, что логарифмирование уравнения (4) позволяет представить его в форме линейной зависимости:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i - n \ln(1 - \alpha_i) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{R T_i} \quad (15)$$

Подстановка различных значений  $n$  (рис. 4) сопровождается искривлением этих зависимостей, и только истинное значение  $n = 2$  позволяет получить прямую линию с коэффициентом парной корреляции  $\langle r \rangle = 1$  и параметрами уравнения:  $\ln(A/\beta) = 6,397$  и  $E/R = 4810,9$ , которые соответствуют значениям кинетических параметров, задаваемых на стадии моделирования:



$A = 5,9998 \cdot 10^{-3} \text{ мин.}^{-1}$  и  $E = 39,9998 \text{ кДж/моль}$ .

Более того, форма искривления зависимостей уравнения (15) может быть подсказкой, в какую сторону необходимо изменять варьируемый параметр  $n$  (рис. 4).

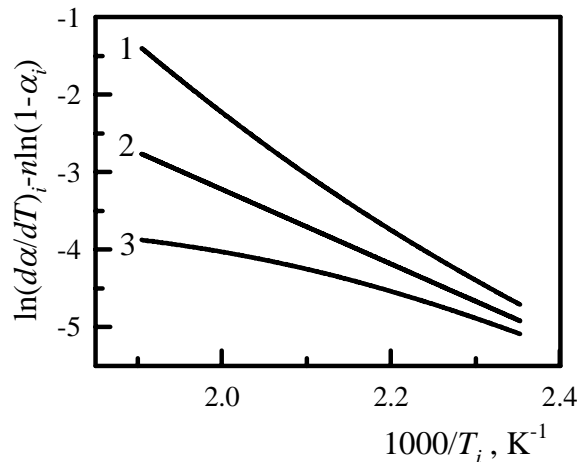


Рис. 4 – Зависимости в координатах уравнения (15) для различных значений  $n$ : 1 – 2,98; 2 – 2,00; 3 – 1,20. Скорость нагревания  $\beta = 10 \text{ К/мин}$ .

Как и ожидалось, представление данных, соответствующих другим скоростям нагревания (рис. 5), демонстрирует серию параллельных прямых ( $E/R$  – постоянная величина) с различными значениями пересечения с осью ординат (пропорционально различным  $\beta$ ).

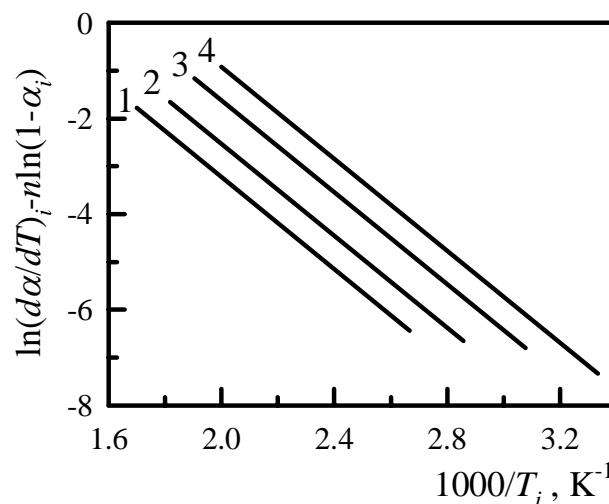


Рис. 5 – Зависимости в координатах уравнения (15) для  $n = 2$  и различных значений  $\beta$ : 1 – 10; 2 – 5; 3 – 2; 4 – 1 К/мин.

Второй прием уточнения значения  $n$  был предложен Малеком [16]. Со-

гласно этому методу необходимо ввести дополнительное преобразование в виде функции  $z(\alpha)$ :

$$z(\alpha) = \pi(x) \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_i T_i \quad (16)$$

Замечательным свойством предложенного подхода является то обстоятельство, что представление  $z(\alpha)$  от  $\alpha_i$  независимо от скорости нагревания и от использованных значений энергии активации для последующего определения  $\pi(x)$  по уравнению (13), характеризуется наличием максимума с общей координатой по оси абсцисс. Его положение позволяет определить параметр  $\alpha_p$  (показано стрелкой на рис. 6), точно соответствующий значению  $n$ , по уравнению (12) или по данным табл. 1.

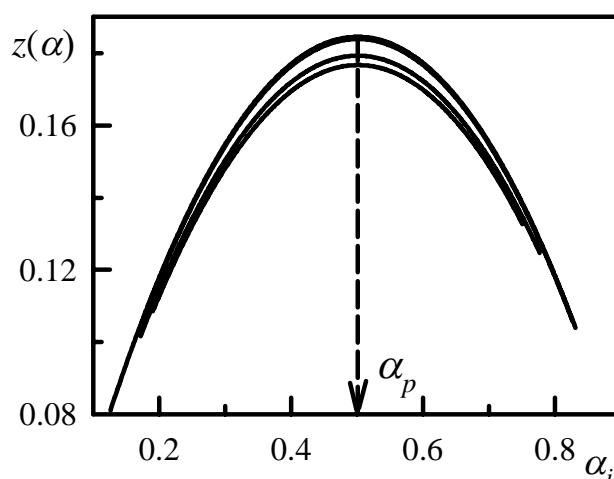


Рис. 6 – Зависимости функции  $z(\alpha)$  для различных скоростей нагревания от степени завершенности процесса. Ордината положения максимума уменьшается с увеличением  $\beta$ .

Как видно из данных рис. 6, моделирование таких зависимостей для четырех скоростей нагревания и значений энергии активации, представленных в табл. 2, демонстрирует единственное значение  $\alpha_p = 0,5$ , соответствующее теоретическому значению  $\alpha_{\max}$  для  $n = 2$  (табл. 1).

Таким образом, для расчета кинетических параметров простых реакций предлагается следующий алгоритм:

- 1) определение значений  $T_{\max}$ ,  $\alpha_{\max}$  и  $(d\alpha/dT)_{\max}$  непосредственно из экспериментальных данных;
- 2) Определение порядка реакции по уравнению (12);
- 3) расчет энергии активации по уравнению (9);

4) проверка линейности зависимости по уравнению (12) и уточнение значения  $n$  методом последовательных приближений или путем использования метода Малека для его точного определения;

5) расчет остальных кинетических параметров;

6) построение расчетных кинетических кривых по уравнениям (4) и (7).

Предлагаемый алгоритм может быть использован даже при единственной скорости измерения. Критерием правильности расчетных кинетических параметров должна быть их независимость для других скоростей нагревания и/или совпадение с расчетными значениями при проведении измерений в изотермических условиях.

**Список литературы:** 1. Prasad T.P. Non-isothermal kinetics: some merits and limitations / T.P. Prasad, S.B. Kanungo, H.S. Ray // *Thermochim. Acta.* – 1992. – Vol. 203. – P. 503 – 514. 2. Flinn J.H. General treatment of the thermogravimetry of polymers / J.H. Flinn, L.A. Wall // *J. Res. Natur. Bur. Stand.* – 1966. – Vol. 70A, № 6. – P. 487 – 523. 3. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с. 4. Шестак Я. Теория термического анализа / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 456 с. 5. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // *Anal. Chem.* – 1957. – Vol. 29, № 11. – P. 1703 – 1706. 6. Freeman E.S. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate / E.S. Freeman, B. Carrol // *J. Phys. Chem.* – 1958. – Vol. 62. – P. 394 – 397. 7. Reich L. A rapid estimation of activation energy from thermogravimetric traces / L. Reich // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* – 1964. – Vol. 2, № 6. – P. 621 – 623. 8. Friedman H.L. New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data / H.L. Friedman // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* – 1969. – Vol. 7, № 1. – P. 41 – 46. 9. Carrasco F. The evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric data: comparison between established methods and the general analytical equation / F. Carrasco // *Thermochim. Acta.* – 1993. – Vol. 213. – P. 115 – 134. 10. Vyazovkin S. Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry / S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuol // *Macromolecules* – 1996. – Vol. 29, № 6. – P. 1867 – 1873. 11. Zsako J. The kinetic compensation effect / J. Zsako // *J. Therm. Anal.* – 1976. – Vol. 9, № 1. – P. 101 – 108. 12. Horowitz H.H. A new analysis of thermogravimetric traces / H.H. Horowitz, G. Metzger // *Anal. Chem.* – 1963. – Vol. 35, № 10. – P. 1464 – 1468. 13. Agrawal R.K. Analysis of non-isothermal reaction kinetics. Part 1. Simple reactions / R.K. Agrawal // *Thermochim. Acta.* – 1992. – Vol. 203. – P. 93 – 110. 14. Zvetkov V.L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine / V.L. Zvetkov // *Polymer.* – 2001. – Vol. 42, № 16. – P. 6687 – 6697. 15. Senum G.I. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function / G.I. Senum, R.T. Yang // *J. Therm. Anal.* – 1977. – Vol. 11, № 3. – P. 445 – 447. 16. Malek J. The kinetic analysis of non-isothermal data / J. Malek // *Thermochim. Acta.* – 1992. – Vol. 200. – P. 257 – 269.

Поступила в редколлегию 28.10.13

**Неизотермическая кинетика в термическом анализе полимеров. 1. Простые реакции / В.Ю. КРАМАРЕНКО** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 64 – 76. – Бібліогр.: 16 назв.

Шляхом перетворення основного аналітичного рівняння неізотермічної кінетики запропоновано алгоритм визначення кінетичних параметрів щодо простих реакцій.

**Ключові слова:** термічний аналіз, неізотермічна кінетика, формальна кінетика, прості реакції, порядок реакції.

An algorithm of kinetic parameters determination for simple reactions has been proposed by transformation of general analytic equation of non-isothermal kinetics.

**Keywords:** thermal analysis, non-isothermal kinetics, formal kinetics, simple reactions, reaction order.

**В.Ю. КРАМАРЕНКО**, д-р хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»,  
**А.А. АНАЦКИЙ**, магистр, НТУ «ХПИ»,  
**И.Н. КАСЬЯНЕНКО**, магистр, НТУ «ХПИ»

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Предложено уравнение температурной зависимости внутренних напряжений полимерных покрытий.

**Ключевые слова:** внутренние напряжения, температурная зависимость, полимерные покрытия.

**Введение.** Адгезионный контакт, возникающий при взаимодействии двух разнородных материалов, обычно сопровождается возникновением внутренних напряжений (ВН). Это связано с различием их физических свойств, а применительно к лакокрасочным материалам (ЛКМ), наносимым на твердые подложки – с возможностью реализации усадки только по толщине покрытия. Развитие усадочных явлений, обычно рассматриваемое с точки зрения уменьшения объема за счет: испарения растворителя или дисперсионной среды; охлаждения (в случае высокотемпературного формирования); протекания химических реакций или физических явлений (стеклование

© В.Ю. Крамаренко, А.Ю. Анацкий, И.Н. Касьяненко, 2013

или кристаллизация), может сопровождаться самопроизвольным растрескиванием или отслаиванием покрытия. Поэтому изучение явлений, связанных с возникновением, развитием и релаксацией ВН, всегда осуществляется в контексте потенциального прогнозирования срока службы покрытий в зависимости от их условий эксплуатации [1 – 4].

Одним из основных факторов, определяющих абсолютные значения ВН, является физическое состояние полимера в покрытии, поскольку переход из жидкого в стеклообразное или кристаллическое состояние сопровождаются возрастанием модуля упругости на 2 – 3 порядка по сравнению с полимерами, остающимися в высокоэластическом состоянии. Для последних, сохранение сегментальной подвижности полимерных цепочек, обеспечивает релаксацию ВН вплоть до нулевых значений, что является типичным эффектом температурных зависимостей ВН, при приближении к температуре стеклования ( $T_g$ ) или плавления ( $T_m$ ).

Несмотря на достаточно большой экспериментальный материал, относящийся к исследованию зависимости переменных значений ВН ( $\sigma_i$ ) от температуры ( $T_i$ ), математическое описание таких зависимостей для аморфных полимеров чаще всего ограничивается общим рассмотрением термических ВН в линейной форме [1 – 3, 5]:

$$y_i = \Delta\alpha E(T_g - T_i)/(1 - \mu) \quad (1)$$

где:  $\Delta\alpha$  – разность коэффициентов термического расширения полимера и подложки;  $E$  и  $\mu$  – модуль упругости и коэффициент Пуассона для данного полимера.

Это выражение справедливо с точки зрения температурной зависимости усадки при постоянстве характеристических параметров. Однако, модуль упругости, во-первых, также зависит от температуры, а, во-вторых, переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние всегда происходит в некотором температурном интервале ( $\Delta T$ ). Ширина этого интервала существенным образом зависит: от молекулярно-массового распределения для линейных полимеров; композиционного состава (присутствие наполнителя и/или пластификатора); от плотности сшивки для полимерных сеток, увеличение которой может сопровождаться как увеличением [6, 7], так и уменьшением  $\Delta T$  [8].

Как следствие, экспериментальные температурные зависимости ВН часто демонстрируют отклонение от линейной зависимости, и могут характеризоваться “S”-образной формой (рис. 1).

Экспериментальный диапазон измерений обычно ограничивается интервалом комнатная температура – температура стеклования (плавления) полимера (участок 1 на рис. 1). Если этот интервал оказывается достаточно узким, визуальное оценивание нелинейности достаточно затруднительно, и дальнейшее увеличение ВН с понижением температуры может соответствовать как уравнению (1) (участок 2), так и нелинейной форме (участок 3).

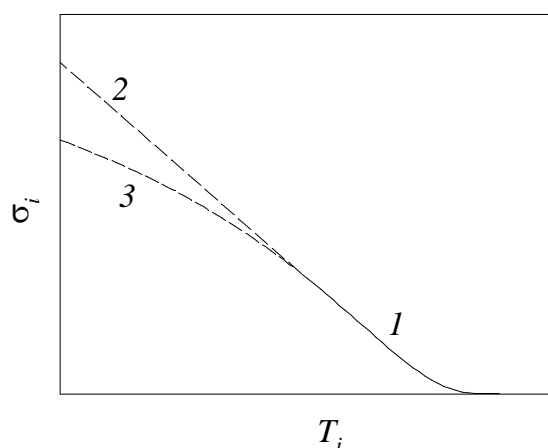


Рис. 1 – Схематичное представление температурной зависимости внутренних напряжений: 1 – часть зависимости, определяемая экспериментально; 2 – линейная зависимость; 3 – “S”-образная зависимость.

Первоначально нелинейность зависимости  $\sigma_i(T_i)$  связывали с незавершенностью химических реакций для эпоксидных пленкообразователей [2]. Однако этот эффект обнаруживается как для неотвержденных и отвержденных олигоэфирмалеинатов [9], катодфоретических покрытий [10], так и для линейных аморфных и кристаллических полимеров [1]. Поиск математического описания такой зависимости является целью предлагаемой работы.

**Уравнение температурной зависимости ВН.** Выбор функции осуществляли из следующих соображений. Подобные зависимости встречается в полимерной физикохимии при рассмотрении некоторых явлений, например, при описании зависимости вязкости от скорости сдвига или частотных зависимостей действительной части комплексной диэлектрической проницаемости в области основного или низкотемпературных релаксационных переходов.

Однако математические модели описания таких зависимостей разрабо-

таны для изотермических условий эксперимента из расчета асимптотического приближения рассматриваемых параметров к предельным значениям в граничных условиях, т.е. при нулевых или бесконечных скоростях (частотах), соответственно.

В тоже время, рассматриваемая зависимость должна включать значение температуры, при которой функция должна обращаться в ноль.

Такому условию отвечает известное уравнение Фогеля-Фулчера-Таманна [11], используемое, для описания в том числе температурной зависимости времени  $\alpha$ -релаксации ( $\tau_i$ ) в рамках концепции «сильного-хрупкого» стеклования [12]:

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T_i - T_0}\right) \quad (2)$$

Было установлено, что описание зависимости ВН от температуры может быть осуществлено использованием уравнения похожего вида:

$$y_i = y_{\max} \exp\left(-\frac{kT_i}{T_0 - T_i}\right) \quad (3)$$

или, с использованием единственного значения переменной:

$$y_i = y_{\max} \exp\left(-\frac{k}{T_0/T_i - 1}\right) \quad (4)$$

где:  $\sigma_{\max}$  – максимальное значение ВН, отвечающие условию  $T_i \rightarrow 0$ ;  $T_0$  – критическое значение температуры, отвечающее условию  $\sigma_i \rightarrow 0$ ;  $k$  – параметр, учитывающий кривизну формы зависимости.

Координаты точки перегиба (условие  $d^2\sigma/dT^2 = 0$ ) соответствуют значениям:

$$T^* = T_0(1 - k/2) \quad (5)$$

$$\sigma^* = \sigma_{\max} \exp(k - 2) \quad (6)$$

Очевидно, что при  $k = 2$ , координаты точки перегиба становятся равны-

ми  $T^* = 0$  и  $\sigma^* = \sigma_{\max}$ .

Поскольку два из трех параметров уравнения (4) имеют физический смысл ( $\sigma_{\max}$ ,  $T_0$ ), представлялось целесообразным оценить, каким образом значения безразмерного параметра  $k$  проявляются на форме зависимостей ВН от температуры. С этой целью были построены расчетные зависимости  $\sigma_i(T_i)$  при постоянных значениях  $\sigma_{\max}$  и  $T_0$  (рис. 2).

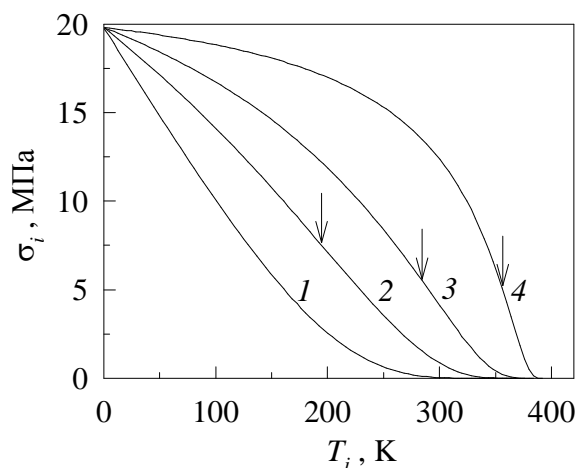


Рис. 2 – Расчетные зависимости  $\sigma_i(T_i)$  для различных значений  $k$ : 1 –  $k = 2$ ; 2 –  $k = 1$ ; 3 –  $k = 0,5$ ; 4 –  $k = 0,15$ .  $\sigma_{\max} = 19,8$  МПа,  $T_0 = 395,5$  К. Стрелками показаны точки перегиба.

Как следует из уравнений (5), (6), уменьшение значения  $k$  сопровождается смещением точек перегиба в сторону повышенных температур с одновременным увеличением крутизны зависимостей  $\sigma_i(T_i)$ .

**Апробация.** Учитывая, что наиболее эффективным приемом варьирования как абсолютных значений ВН, так и температуры стеклования является пластификация стеклообразных полимеров, для оценки пригодности уравнения (4) была приготовлена серия композиций дианового эпоксидного олигомера с различным содержанием дибутилфталата (ДБФ).

Отверждение 70 % растворов в толуоле алифатическим полиамином осуществляли до полного исчерпания функциональных групп ступенчатым нагреванием. Детали получения композиций, отверждения образцов и определения температуры стеклования методом дифференциальной сканирующей калориметрии представлены в работе [13].

Консольный метод [14] в режиме нагревания со скоростью 1 К/мин. использовался для измерения переменных значений ВН покрытий с точностью оценки температуры  $\pm 0,5$  К.



Определение параметров ( $k$ ,  $T_0$ ,  $\sigma_{\max}$ ) осуществляли одновременной подгонкой методом нелинейной регрессии уравнения (4) в логарифмической форме:

$$\ln y_i = \ln y_{\max} - \frac{k}{T_0 / T_i - 1} \quad (5)$$

Качество подгонки, соответствующее параметрам  $k = 0,487 \pm 0,034$ ;  $T_0 = 395,5 \pm 1,6$  К;  $\sigma_{\max} = 19,9 \pm 2,2$  МПа, можно оценить из данных, представленных на рис. 3.

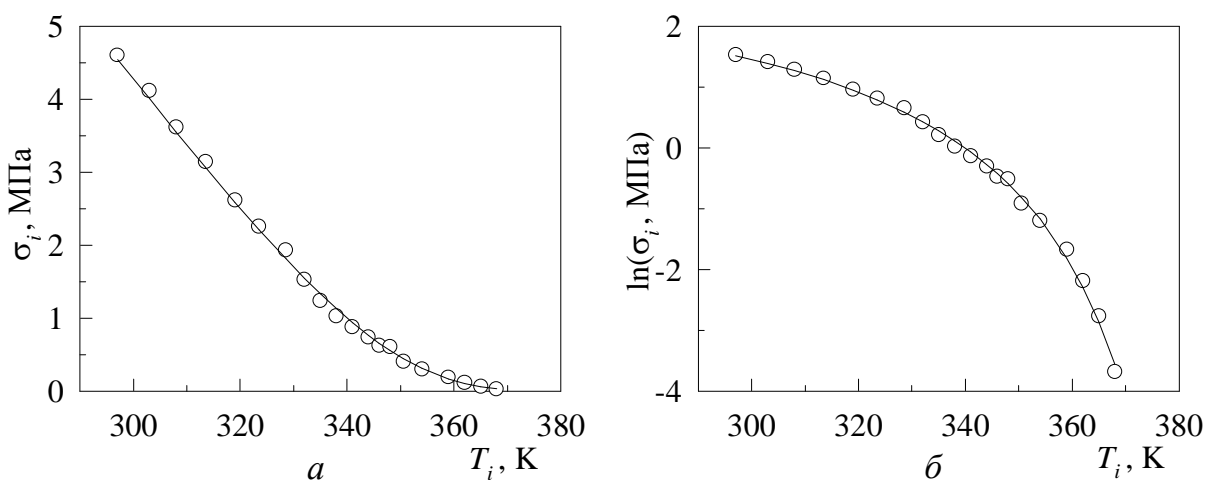


Рис. 3 – Температурная зависимость внутренних напряжений непластифицированного образца в прямых (а) и полулогарифмических координатах (б). Точками показаны экспериментальные значения. Сплошные линии – результаты подгонки по уравнению (4).

Параметры уравнения (4) для композиций с переменным содержанием ДБФ представлены в таблице.

Таблица – Параметры уравнения (4) для композиций с переменным содержанием пластификатора.

Содержание ДБФ, масс. %	$k$	$T_0$ , К	$\sigma_{\max}$ , МПа
0	0,487	395,5	19,8
5	0,353	365,0	10,1
7	0,197	343,0	6,5
10	0,173	330,4	6,6
15	0,236	335,8	6,9

Как следует из данных, представленных в таблице, с увеличением содержания пластификатора происходит закономерное снижение параметра  $T_0$ ,

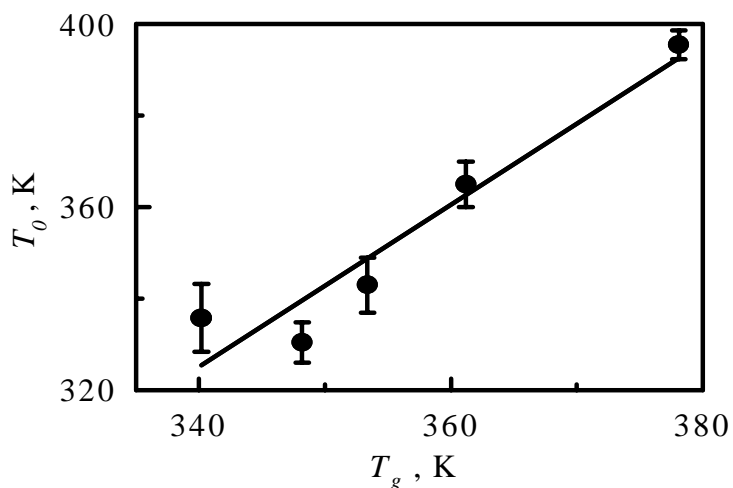


Рис. 4 – Зависимость параметра  $T_0$  от температуры стеклования пластифицированных эпокси-минных сеток

ней мере, для первых трех образцов ряда), также является естественным отражением эффекта пластификации. Учитывая ограниченный температурный интервал и ограниченное число экспериментальных значений при одновременном варьировании сразу трех подгоночных параметров, описание эффекта пластификации в рамках предложенного уравнения, можно рассматривать как удовлетворительное.

### Выводы.

На основании анализа литературных данных и экспериментальных зависимостей внутренних напряжений полимерных покрытий от температуры предложено трехпараметрическое уравнение, учитывающее нелинейность формы таких зависимостей.

Расширение температурного интервала, повышение точности и увеличение плотности регистрации данных путем перевода измерений в автоматический режим – очевидные направления для дальнейшей проверки, насколько предложенный подход может быть универсальным для описания подобных зависимостей.

**Список литературы:** 1. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев. – С.-Пб.: Химиздат, 2008. – 448 с. 2. Санжаровский А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий / А.Т. Санжаровский. – М.: Химия, 1978. – 184 с. 3. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий / Л.А. Сухарева. – М.: Химия, 1984. – 240 с. 4. Зубов П.И. Структура и свойства полимерных покрытий / П.И. Зубов, Л.А. Сухарева. – М.: Химия, 1982. – 256 с. 5. Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Сметхов, Ю.В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232 с. 6. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и

в соответствие с аналогичным поведением температуры стеклования [13] от состава композиций. Как следствие, между этими параметрами наблюдается удовлетворительная корреляция, хотя и с несколько большим угловым коэффициентом, чем теоретически возможное значение 1 (рис. 4).

Композиционное снижение параметра  $\sigma_{\max}$  (по крайней мере, для первых трех образцов ряда), также является естественным отражением эффекта пластификации.

полимерных композиционных материалов / *Л. Нильсен*; [пер. с англ. *П.Г. Бабаевского*]. – М.: Химия, 1978. – 312 с. **7.** *Иржак В.И.* Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства / *В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколоян*. – М.: Наука, 1979. – 248 с. **8.** *Kramarenko V.Yu.* Structure-property relationships for model heterocyclic polymer networks: effect of network density / *V.Yu. Kramarenko, I. Alig, V.P. Privalko* // *J. Macromol. Sci., Part B.* – 2005. – Vol. 44, № 5. – P. 697 – 709. **9.** *Сухарева Л.А.* Полиэфирные покрытия. Структура и свойства / *Л.А. Сухарева*. – М.: Химия, 1987. – 192 с. **10.** Influence of the stress generated during ageing cycle on the properties of cataphoretic coatings / [*M.-G. Oliver, A.-P. Romano, X. Mathieu, M. Poelman*] // *Prog. Org. Coat.* – 2008. – Vol. 63, № 3. – P. 323– 329. **11.** *Сандитов Д.С.* Физические свойства неупорядоченных структур / *Д.С.Сандитов, Г.М. Бартенева*. – Новосибирск: Наука, 1982. – 260 с. **12.** *Angell C.A.* Relaxations in liquids, polymers and plastic crystals strong/fragile patterns and problems / *C.A. Angell* // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1991. – Vol. 131. – P. 13 – 31. **13.** Особенности стеклования пластифицированных эпоксиаминных сеток / *В.Ю. Крамаренко, И.А. Матвеев, Н.М. Самохина, А.М. Каратеев* // *Вестник ХГПУ.* – 1999. – Вып. 90. – С.60 – 65. **14.** *Карякина М.И.* Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / *М.И. Карякина*. – М.: Химия, 1977. – 240 с.

*Поступила в редколлегию 28.10.13*

УДК 536.416:667.613

**Температурная зависимость внутренних напряжений полимерных покрытий / В.Ю. КРАМАРЕНКО, А.Ю. АНАЦКИЙ, И.Н. КАСЬЯНЕНКО** // *Вісник НТУ «ХП».* – 2013. – № 64 (1037). – (Серія Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 76 – 83. – Бібліогр.: 14 назв.

Запропоновано рівняння щодо опису температурної залежності внутрішніх напруг полімерних покриттів.

**Ключові слова:** внутрішні напруги, температурна залежність, полімерні покриття.

An equation for description of temperature dependency of internal stresses of polymer coatings has been proposed.

**Keywords:** internal stresses, temperature dependency, polymer coatings.

**С.В. ЛИТОВЧЕНКО**, канд. техн. наук, доц., ХНУ им. В.Н. Каразина,  
**В.А. ЧИШКАЛА**, канд. техн. наук, доц., ХНУ им. В.Н. Каразина,  
**В.В. БУРКОВСКАЯ**, студ., ХНУ им. В.Н. Каразина,  
**Г.М. ШАБАНОВА**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОНСОЛИДИРОВАНИЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЦИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ**

Исследовано влияние условий консолидации на теплопроводность и структурные особенности образцов дисилицидов молибдена и вольфрама. Для определения теплопроводности образцов применен метод стационарного потока тепла. Установлено, что пористость изделий является определяющей характеристикой для величины теплопроводности.

**Ключевые слова:** порошковые технологии, дисилицид молибдена, дисилицид вольфрама, теплопроводность, пористость.

**Введение.** В последние десятилетия консолидированные порошковые материалы все чаще приходят на смену традиционным кристаллическим и конденсированным, что обеспечивает развитие многих передовых технологий [1]. Порошковая металлургия и порошковое материаловедение - интенсивно развивающиеся отрасли, практически перешедшие уже в новую область – ультрадисперсных и нанодисперсных материалов.

Силициды тугоплавких металлов, в частности молибдена и вольфрама, обладают высокой жаростойкостью, которая обеспечивает надежную работоспособность силицидных изделий в окислительных средах до температур порядка 2000 °С [2, 3]. Большинство таких изделий получают консолидацией порошков. С использованием порошковых технологий изготавливают нагревательные элементы, тигли, защитные экраны, чехлы и другие элементы высокотемпературных агрегатов и устройств для различных отраслей [4, 5]. Существующие технологии позволяют получать силицидные изделия весьма сложной формы и достаточно широкого сортамента. Естественным требованием при таких работах является оптимизация процессов консолидации мелкодисперсных порошков и управление технологическими операциями для регулирования эксплуатационных характеристик конечных изделий.

Хотя материалы на основе силицидов тугоплавких металлов работоспособны до температуры 1800 – 2000 °С, получение и использование таких ма-

© С.В. Литовченко, В.А. Чишкала, В.В. Бурковская, Г.М. Шабанова, 2013

териалов сопряжено с рядом проблем, одной из которых является их нестабильность. При формировании и эксплуатации силицидов под стабильностью подразумевают сохранение как фазового состава, так и макро- и микроструктуры материалов [6]. Важнейшим показателем является также воспроизводимость результатов. Необходимо учитывать, что большинство промышленно освоенных технологий компактирования силицидов предусматривает введение в состав специальных добавок для улучшения технологичности процесса консолидации или для придания материалу специальных свойств [7, 8]. Практически всегда состав этих добавок составляет предмет ноу-хау производителя, поэтому их влияние на свойства и структуру материала оценить весьма проблематично. Вследствие этого данные о свойствах консолидированных силицидных материалов у разных авторов могут существенно различаться.

Для лучшей реализации требуемых свойств силицидных материалов необходимо установить соответствие между эксплуатационными показателями изделий и их структурно-фазовыми характеристиками. Целью данной работы было изучение влияния условий консолидации порошков дисилицидов молибдена и вольфрама на плотность и пористость изделий, а также определение их теплопроводности.

**Образцы и эксперимент.** В работе исследовались образцы, полученные консолидацией порошков  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$  дисперсностью 5 – 10 мкм производства Донецкого завода химических реактивов. Консолидацию осуществляли вакуумным спеканием и горячим вакуумным прессованием.

Для получения образцов с максимальным разбросом плотности технологические режимы консолидации изменяли в достаточно широких пределах.

Спеканию подвергали как свободно насыпанные порошки, так и сформованные предварительным прессованием. Предварительное формование порошков дисилицидов проводили с помощью гидравлического пресса в стальных цилиндрических прессформах диаметром 10 – 12 мм при избыточном давлении 30, 60 и 100 МПа.

Спекание проводили в вакууме при температурах 1100 – 1500 °С. Длительность высокотемпературной выдержки составляла 30 – 240 минут. Свободно насыпанные порошки спекали в графитовых тиглях, а таблетки спрессованных силицидов – на подложках из оксида алюминия.

Внешние геометрические параметры образцов жестко не фиксировались, усадка при спекании была несущественной. Для последующего исследования выбирались спеченные цилиндрические образцы высотой 5 – 10 мм.

Горячее прессование проводили в оригинальной установке [9]. Порошки дисилицидов загружали в графитовые прессформы, помещали в вакуумируемую рабочую камеру и прессовали при давлении порядка 40 МПа с одновременным нагреванием образцов прямым пропусканием тока через графитовую пресс-форму и порошок. Скорость нагревания составляла 80 – 100 °С в минуту, нагрев вели до 1340 – 1350 °С, высокотемпературная выдержка составляла 18 – 20 минут.

В результате прессования получали образцы плотностью ~ 6,2 г/см<sup>3</sup>.

Теплопроводность конкретных веществ точно предсказать теоретически невозможно, поэтому единственным вариантом определения величины теплопроводности с необходимой достоверностью является экспериментальное исследование [10].

В основе большинства методов определения теплопроводности твердых тел лежит анализ теоретического рассмотрения стационарных одномерных тепловых и температурных полей в образцах. Такое рассмотрение применяют к образцам типа пластины (плоского полупространства) либо типа цилиндра (цилиндрического полупространства).

Для эталонных измерений теплопроводности разработан ряд специальных установок [11 – 12] с общим управляющим измерительно-вычислительным комплексом, при этом высокотемпературная установка А-3м охватывает диапазон теплопроводности от 5 до 20 Вт/(м·°С) при температурах от комнатных до 800 °С, что явно недостаточно.

В данной работе для измерения эффективного коэффициента теплопроводности консолидированных дисилицидов молибдена MoSi<sub>2</sub> и вольфрама WSi<sub>2</sub> был применен метод стационарного потока тепла [13].

Исследование теплопроводности образцов дисилицидов проводилось на специальном устройстве, помещенном в вакуумную камеру универсального поста ВУП–5М (рисунок).

Между источником тепла (1) и теплоотводящим радиатором (4) размещали измеритель потока тепла (2) и образец (3). В качестве измерителя потока тепла использовали измерительный столбик, составленный тремя спаянными по основаниям цилиндрами диаметром 15 и высотой 17 мм каждый, материал – сталь 12Х18Н9. Рост теплопроводности данной стали в диапазоне температур от комнатных до 1400 °С близок к линейному, теплопроводность меняется от ~ 12 до 28 Вт/(м·°С) [14], что облегчает измерение малых потоков тепла через измерительную ячейку.

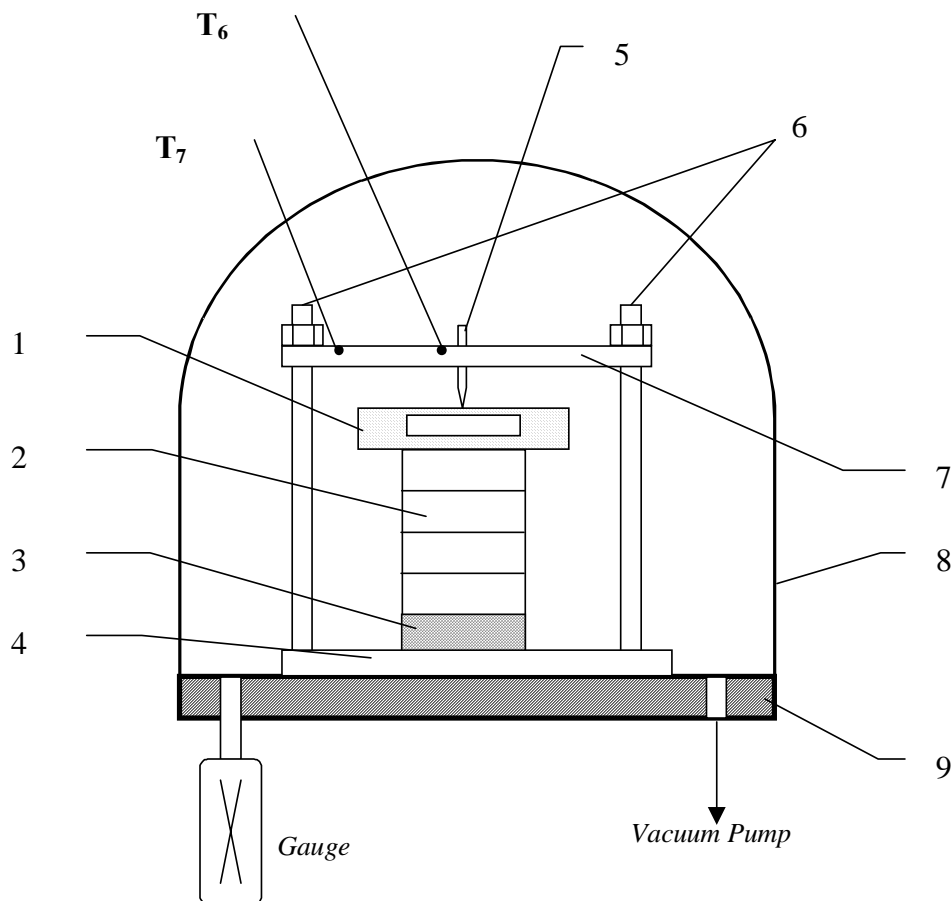


Рисунок – Схема измерения теплопроводности: 1 – нагреватель, 2 – измерительный столбик, 3 – образец, 4 – радиатор, 5 – прижимной винт, 6 – шпильки, 7 – прижимная пластина, 8 – контейнер, 9 – фланец для подвода/отвода воды и ввода вакуумпровода,  $T_6$  и  $T_7$  – датчики дополнительного контроля температуры.

Основания цилиндрического измерительного столбика находились в тепловом контакте с источником тепла (верхнее) и образцом (нижнее). Соответственно верхнее основание образца находилось в тепловом контакте с нижним основанием измерительного столбика, а нижнее основание образца – с поверхностью радиатора. Необходимый тепловой контакт достигался применением специального прижимного устройства с прижимным винтом (5), шпильками (6) и прижимной пластиной (7).

Для минимизации потерь тепла за счет теплоотвода в окружающую среду измерительная ячейка помещалась в многослойный отражающий контейнер из молибденовой и вольфрамовой фольги (8), расположенный в камере ВУП-5М. Во время измерений давление в камере не превышало  $10^{-3}$  Па.

Для измерения температуры соответствующих поверхностей вольфрам-рениевые термопары установлены в сляках столбика ( $T_2$  и  $T_3$ ), в месте его контакта с нагревателем  $T_1$  и образцом  $T_4$ , в месте контакта образца с радиа-

тором  $T_5$ . Дополнительные термопары  $T_6$  и  $T_7$  позволяли контролировать температурный режим прижимного устройства.

В вычислениях поверхность контакта исследуемого образца и измерительного столбика принята за начало отсчета по координате  $X$ . В такой геометрии поверхность теплоотдачи находится в точке  $X = 5,1$  см, а поверхность теплосъема – в точке  $X = -h$  см, где  $h$  – высота (в см) цилиндрического образца (толщина таблетки).

Стационарный поток тепла от электрического нагревателя через измеритель потока тепла подводился к исследуемому образцу и затем отводился от него радиатором – стоком тепла, в роли которого выступал водоохлаждаемый медный цилиндр.

Измерения и обработку результатов проводили по методике, описанной в [13, 15]. При вычислениях эффективного коэффициента теплопроводности исследуемого материала  $\lambda_2$  использовали измеренное распределение температур в точках  $T_1 - T_5$ , перепад температуры на исследуемом образце  $T_4 - T_5$ , величину заранее определенной тепловой проводимости  $\kappa_c$  контактов образца с измерительным столбиком и радиатором, значения эффективного коэффициента теплопроводности материала измерительного столбика  $\lambda_1$ .

Используя закон Фурье, поток тепла через измеритель потока тепла можно записать в виде  $q_1 = -\lambda_1 \cdot \Delta T / \Delta X$ , где  $q_1$  – поток через измерительный столбик на участке между точками  $T_1$  и  $T_3$ ;  $\lambda_1$  – коэффициент теплопроводности материала измерительного столбика;  $\Delta T / \Delta X$  – градиент температуры вдоль измерителя на участке между точками  $T_1$  и  $T_3$ .

Выражение для потока тепла  $q_2$  через поверхность контакта исследуемого образца (3) с измерителем потока тепла (2) имеет вид  $q_2 = -\kappa_c (T_4 - T'_4)$ , где  $\kappa_c$  – проводимость контакта поверхностей образца и измерительного столбика;  $T_4$  – температура столбика непосредственно над поверхностью контакта;  $T'_4$  – температура образца непосредственно под поверхностью контакта.

Поток тепла  $q_3$  через исследуемый образец равен  $q_3 = -\lambda_2 (T'_4 - T'_5) / h$ , где  $T'_4$  – температура образца непосредственно под поверхностью контакта между образцом и измерителем потока тепла;  $T'_5$  – температура образца непосредственно над поверхностью контакта образец – сток тепла;  $\lambda_2$  – эффективный коэффициент теплопроводности образца;  $h$  – высота образца.

Поток тепла  $q_4$  через поверхность контакта образца и стока тепла равен  $q_4 = -\kappa_c (T'_5 - T_5)$ , где  $\kappa_c$  – проводимость контакта поверхностей образца и



стока тепла;  $T_5$  – температура радиатора непосредственно под поверхностью контакта;  $T'_5$  – температура образца непосредственно над поверхностью контакта.

Если считать процесс стационарным, а теплоотвод через окружающую среду и элементы конструкции измерительной ячейки пренебрежимо малым, то должно соблюдаться равенство всех потоков тепла.

Исключая из уравнений неизвестные величины  $T'_5$  и  $T'_4$ , получим выражение для эффективного коэффициента теплопроводности образца:

$$\lambda_2 = (\lambda_1 h \cdot \Delta T / \Delta X) / (T_4 - T_5) - 2 \lambda_1 \Delta T / \Delta X k_c$$

Используемый в данном выражении средний градиент температуры  $\Delta T / \Delta X$  в измерительном столбике вычислялся по методу наименьших квадратов по значениям температуры в точках  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  и расстояниям между этими точками, усреднение делалось для пяти отдельным измерениям. По тем же данным вычислялось пять среднеарифметических значений температуры измерительного столбика, а затем производилось усреднение по пяти группам данных. Полученное значение  $T$  использовалось для вычисления коэффициента теплопроводности измерителя потока тепла  $\lambda_1$ . Аналогичным методом определяли усредненную разность температур  $T_4 - T_5$ , которая использовалась для определения эффективного коэффициента теплопроводности образца, и среднюю температуру образца.

Теплопроводность стали 12Х18Н9 определялась по данным [14, 16]. Тепловая проводимость контактов образца  $k_c$  определялась предварительной калибровкой по методике, описанной в [13, 15].

Кроме температурных измерений и определения теплопроводности определяли геометрические размеры, плотность и пористость образцов дисилицидов молибдена и вольфрама (таблица) Вычисления кажущейся пористости и плотности образцов проводили на основе измерений геометрических размеров цилиндрических образцов (их диаметра и высоты) и их реальной массы. Массу образцов определяли взвешиванием на лабораторных весах с точностью до 0,01 г. При вычислениях пренебрегали массой воздуха в порах образцов. Значения теоретической плотности (бездефектных образцов) брали из [17] и считали равной 6,22 г/см<sup>3</sup> для дисилицида молибдена и 8,7 г/см<sup>3</sup> для дисилицида вольфрама.

Отметим, что использованная методика и справочные данные не позволяют определять абсолютные значения теплопроводности в стандартных фи-

зических единицах. Полученные в неких условных единицах значения приводят в конечном счете к адекватным качественным оценкам температурной зависимости теплопроводности силицидов.

Таблица – Теплопроводность и свойства образцов дисилицидов

Силицид	T <sub>сп</sub>	P <sub>форм</sub>	λ (условные ед.) при T, °C				d, мм	h, мм	ρ, г/см <sup>3</sup>	Пор., %
			25	100	250	550				
MoSi <sub>2</sub>	900	0 – 100	Порошки не скомпактировались							
	1100	0	Порошки не скомпактировались							
		30	0,58	0,72	0,97	1,48	11,7	2	3,72	49
		60	0,90	1,12	1,69	2,22	12	2,8	4,42	27
	1300	0	Порошки не скомпактировались							
		30	0,68	0,87	1,09	1,56	12	2	3,98	35
		60	0,82	0,95	1,68	2,13	12	3	4,12	32
	1500	0	0,50	0,68	0,95	1,28	11,9	8,8	2,45	60
		30	1,48	1,52	1,98	2,68	11,4	3,5	5,32	13
		100	3,16	3,67	4,51	4,98	11,2	5,4	6,00	2
1350 ГП	40	3,44	3,95	4,73	5,33	12	5,2	6,2	< 1	
WSi <sub>2</sub>	900	0 – 100	Порошки не скомпактировались							
	1100	0	Порошки не скомпактировались							
		30	0,89	0,97	1,52	1,77	12,2	2,8	5,5	37
		60	1,03	1,04	1,80	2,25	12	3,9	6,25	29
	1300	0	0,63	0,76	1,24	1,58	11	4,2	2,48	74
		30	0,94	1,08	1,64	2,07	12,7	2,7	5,7	33
		60	1,08	1,12	1,96	2,41	12	3,2	6,35	26
	1500	0	0,63	0,81	1,37	1,62	11,5	5,7	2,2	71
		30	0,94	1,08	1,75	2,23	12,1	3,8	5,96	31
		100	2,94	3,24	3,84	5,04	11,8	5,9	6,37	22
1350 ГП	40	4,28	5,63	7,03	8,84	12	5,1	7,81	15	

T<sub>сп</sub> – температура компактирования (спекания), °C, ГП – для образцов, полученных горячим прессованием, P<sub>форм</sub> – избыточное давление при формовании, МПа, P<sub>форм</sub> = 0 – для свободно насыпанных порошков.

### Основные выводы.

Компактирование образцов горячим прессованием или спеканием позволяет изменять плотность и пористость изделий в широких пределах (от 2 % до 60 % и более).

Установлено, что при пористости более 10 % теплопроводность образцов сравнительно невелика и от величины пористости зависит мало.

Заметный рост теплопроводности наблюдается у плотных образцов с

пористостью 1 – 3 %.

Приемлемыми для спекания являются температуры 1300 – 1500 °С.

Меньшие температуры не позволяют получить требуемых свойств. Более высокая температура нецелесообразна, так как не приводит к заметному изменению плотности, а только ухудшает энергоемкость технологического процесса.

Наблюдается некоторый рост теплопроводности с ростом температуры спекания образцов, однако конкретных количественных оценок сделать пока не удалось.

Замеченное увеличение можно объяснить структурными изменениями в образцах: более высокая температура спекания увеличивает площадь контактных площадок отдельных частиц порошка, ускоряет диффузию, что приводит к упрочнению связи частиц и способствует теплопередаче.

При одинаковой пористости образцов, полученных как спеканием, так и горячим прессованием, теплопроводность последних выше.

Этот результат достаточно предсказуем, он только подтверждает известные данные о положительном влиянии горячего прессования на механические характеристики материала.

Сопоставление данных по пористости и теплопроводности подтверждает весьма ожидаемый вывод о том, что пористость является определяющим фактором в конечном значении теплопроводности.

**Список литературы:** 1. Федорченко И.М. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения / И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Радомысльский. – К.: Наук. думка, 1985. – 624 с. 2. Briant C.L. High Temperature Silicides and Refractory Alloys / [C.L. Briant, J.J. Petrovic, B.P. Bewlay et all.] // Materials Research Society: Symposium, Boston – Massachusetts (U.S.A) 29 nov. – 2 dec., 1993 y.: proceedings New York, 1994. – P-3-303. 3. Нечипоренко Е.П. Защита металлов от коррозии / Е.П.Нечипоренко, А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко. – Х.: Вища школа, 1985. – 112 с. 4. Kanthal Super Electric Heating Element Handbook. Catalogue / [Edit by Texter med Tryck AB Hallstahammar]. – Hallstahammar: PRIMATryck, 1999. – 147 p. 5. Petrovic J.J. Toughening Strategies for MoSi<sub>2</sub>-Based High Temperature Structural Silicides / J.J. Petrovic // Intermetallics. – 2000. – № 8. – P. 1175 – 1182. 6. Литовченко С.В. Структура многослойного силицидного покрытия и его стабильность / [С.В. Литовченко, В.О. Чишчала, Т.С. Маслова, С.Ю. Зубова] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2002. – № 17. – С. 127 – 1302. 7. J. Schlichting. Molybdenum disilicide as a component of modern high temperature composites // High Temp. High Press. – 1978. – № 10. – P. 241 – 269. 8. Пат. 2154122, Российская Федерация, МПК С22С29/02, С22С29/18, Н05В3/14. Композиционный жаростойкий и жаропрочный материал / Гнесин Б.А.; Эпельбаум Б.М.; Гуржиянц П.А.; заявитель и патентообладатель Институт физики твердого тела РАН. – № 98113544/02; заявл. 07.07.98; опубл. 10.08.00, Бюл. № 22. 9. Пат. на корисну модель № 72841, Україна, МПК В22Ф3/00. Пристрій для горячого пресування порошків шляхом прямого пропускання електричного струму / Е.С. Геворкян,

М.О. Азаренков, С.В. Литовченко, В.О. Чишкала, Л.А. Тимофеева, О.М. Мельник, Ю.Г. Гуцаленко; патентовласник Е.С. Геворкян. – № и 2012 03031; заяв. 27.08.12; опубл. 27.08.12, бюл. № 16. **10.** Михеев М.А. Основы теплопередачи. 2-е изд. / М.А. Михеев, И.М. Михеева. – М.: Энергия, 1977. – 344 с. **11.** Татарашвили Д.А. Государственный первичный эталон единицы теплопроводности твердых веществ. / Д.А. Татарашвили., О.А. Сергеев, Ю.А. Чистяков // Измерительная техника. – 1975. – № 4. – С. 18 – 21. **12.** Платунов Е.С. Теплофизические измерения и приборы / [Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров]; под общ. ред. Е.С. Платунова. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с. **13.** Чишкала В.А. Теплопроводность композиционных материалов на основе гидрида алюминия и терморасширенного графита / [В.А. Чишкала, Д.Л. Рябчиков, Е.В. Клочко и др.] // Вісник Харківського університету. – 2008. – № 974, Вип. 1 (37). – С. 81 – 84. **14.** Зубченко А.С. Марочник сталей и сплавов / [А.С. Зубченко, М.М. Колосков, Ю.В. Каширский и др.]; под общ. ред. А.С. Зубченко. – [2-е изд., доп. и испр.]. – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с. **15.** Kim K.J. Metal hydride compacts of improved thermal conductivity / [K.J. Kim, B. Montoya, A. Razani, K.-H. Lee] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2001. – Vol. 26. – P. 609 – 613. **16.** Масленков С.Б. Жаропрочные стали и сплавы: справочник / С.Б. Масленков. – М.: Металлургия, 1983. – 192 с. **17.** Самсонов Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. – М.: Металлургия, 1979. – С. 177 – 196.

Поступила в редколлегию 23.09.13

УДК 542.8+544.03+66-971

**Влияние условий консолидирования на теплофизические свойства силицидов тугоплавких металлов // С.В. ЛИТОВЧЕНКО, В.А. ЧИШКАЛА, В.В. БУРКОВСКАЯ, Г.М. ШАБАНОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 84 – 92. – Бібліогр.: 17 назв.**

Досліджений вплив умов консолідації на теплопровідність і структурні особливості зразків дисилицидов молібдену і вольфраму. Для визначення теплопровідності зразків застосований метод стаціонарного потоку тепла. Встановлено, що пористість виробів є визначальною характеристикою для величини теплопровідності.

**Ключові слова:** порошкові технології, дисилицид молібдену, дисилицид вольфраму, теплопровідність, пористість.

The influence of the consolidation conditions on the thermal conductivity and structural features of the molybdenum and tungsten disilicides specimens were investigated. The method of stationary heat flux was applied to determine the thermal conductivity of the specimens. It is fixed, that the porosity of products is a defining characteristic for the value of thermal conductivity.

**Keywords:** powder technology, molybdenum disilicide, tungsten disilicide, thermal conductivity, porosity.

*Т.А. НЕНАСТИНА*, канд. техн. наук, доц., ХНАДУ, Харьков,

*Н.Д. САХНЕНКО*, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

*М.В. ВЕДЬ*, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ПИРОФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Методом линейной вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение пирофосфатных комплексов палладия на платиновом электроде. Определено влияние концентрации лиганда и основного компонента на кинетические параметры окислительно-восстановительных реакций при участии пирофосфатных комплексов. Показано, что при избытке пирофосфат-ионов лимитирующей стадией является не только стадия химической реакции, но и стадия адсорбции реагента.

**Ключевые слова:** пирофосфатные комплексы, кинетические параметры, потенциал, катодная реакция, палладий, скорость сканирования.

### Введение

Электролитические покрытия палладием представляют большой интерес, так как они обладают ценными свойствами. Высокие механические свойства, хорошая коррозионная стойкость и удовлетворительная электропроводность палладия обеспечили ему широкое применение в электротехнической промышленности для покрытия контактов различной аппаратуры.

Известно большое количество электролитов для осаждения палладиевых покрытий [1], однако экологическая небезопасность, недостаточная стабильность, большая чувствительность к органическим и неорганическим загрязнителям, низкий катодный выход металла по току не позволяют широко использовать их на практике. Поэтому разработка нового электролита палладиирования, позволяющего получать функциональные покрытия высоко качества с высоким выходом по току, остается весьма актуальной.

Пирофосфатные комплексы, как правило, устойчивы к электрохимическому восстановлению и окислению, образуют широкий спектр соединений практически со всеми ионами металлов, которые характеризуются высокой прочностью химических связей. Ранее установлено [2], что палладий образует депротонированные моно- и дипирофосфатные комплексы при pH 8 – 11. При концентрации лиганда, превышающей концентрацию комплексообразователя более чем в 50 раз, образуется комплекс  $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ , константа нестой-

© Т.А. Ненастина, Н.Д. Сахненко, М.В. Веды, 2013

кости которого составляет  $2,6 \cdot 10^{-20}$ .

Поэтому несомненный интерес представляет исследование полилигандных комплексов палладия с пирофосфат – ионами для установления возможности их применения как основы при создании электролита палладирования.

### Методика эксперимента

Рабочие электролиты готовили из реактивов квалификации «ч.д.а.». Приготовление хлорида палладия осуществляли по методике [3]. В качестве фонового электролита использовали хлорид калия. Исследуемые растворы содержали моль/дм<sup>3</sup>: Pd(II) –  $10^{-3} \dots 10^{-2}$ , K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> –  $5 \cdot 10^{-2} \dots 5 \cdot 10^{-1}$ , KCl – 1.

Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной герметичной ячейке с использованием потенциостата ПИ-50-1.1, программатора ПР-8 и записью результатов двухкоординатным регистром ПДА-1. Рабочий электрод представлял собой платиновую проволоку, запаянную в стекло, площадью 0,58 см<sup>2</sup>. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую спираль. Методика подготовки электродов описана ранее [4], электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный полуэлемент.

Результаты линейной (ЛВА) и циклической (ЦВА) вольтамперометрии при скоростях развертки потенциала  $s = 0,002 \dots 0,05$  В/с анализировали в соответствии с разработанным алгоритмом [5].

### Результаты и их обсуждение

На вольтамперограммах в катодной области (рис. 1) наблюдаются две ярко выраженные необратимые волны, причем кинетические параметры обеих катодных волн (табл. 1), связанные с процессом восстановления пирофосфатных комплексов палладия (II), существенно зависят от концентрации лиганда в электролите.

Таблица 1 – Кинетические параметры электродных процессов с участием комплексов Pd(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub><sup>6-</sup> при скорости развертки потенциала 0,02 В/с, при  $c(\text{Pd(II)}) = 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>

Концентрация K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	Кинетические параметры						
	$E_c$ , В	$E_{\text{пк}}^1$ , В	$E_{\text{пк/2}}^1$ , В	$j_{\text{п}}^1$ , А/м <sup>2</sup>	$E_{\text{пк}}^2$ , В	$E_{\text{пк/2}}^2$ , В	$j_{\text{п}}^2$ , А/м <sup>2</sup>
$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,40	0,04	0,19	0,52	-0,23	-0,15	0,24
$7,5 \cdot 10^{-2}$	0,43	0,09	0,21	0,73	-0,27	-0,17	0,18
$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,47	0,12	0,23	0,87	-0,29	-0,18	0,16

При увеличении концентрации лиганда в электролите потенциалы пика и полупика первой волны  $E_{\text{пк}}^1$  и  $E_{\text{пк/2}}^1$  смещаются в сторону более положительных значений, в то время как  $E_{\text{пк}}^2$  и  $E_{\text{пк/2}}^2$  – в сторону более отрицатель-

ных. Наблюдаемое отдаление пиков, свидетельствует о необратимости электродного процесса.

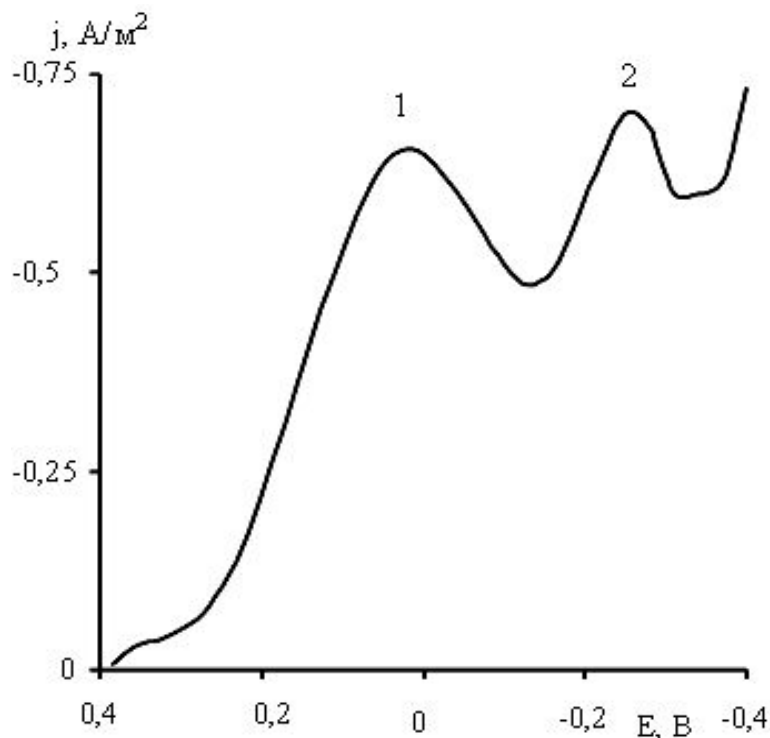


Рис. 1 – Линейная вольтамперограмма на Pt электроде, pH 10,  $s = 0,05$  В/с. Состав раствора моль/дм<sup>3</sup>:  $c(\text{Pd(II)}) - 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) - 5 \cdot 10^{-1}$ ,  $c(\text{KCl}) - 1,0$ .

Интересно отметить, что при малых скоростях развертки ( $s \leq 0,02$  В/с), потенциал катодного пика  $E^1_{\text{пк}}$  не изменяется, а дальнейшее повышение скорости сканирования приводит к резкому смещению в отрицательную область, тогда как  $E^2_{\text{пк}}$  монотонно уменьшается с увеличением скорости развертки потенциала (табл. 2).

Таблица 2 – Кинетические характеристики электродных реакций с участием  $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  комплексов в растворе (моль/дм<sup>3</sup>):  $c(\text{Pd(II)}) - 10^{-3}$ ,  $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) - 5 \cdot 10^{-2}$ ,  $c(\text{KCl}) - 1,0$

$s$ , В/с	$E^1_{\text{пк}}$ , В	$E^1_{\text{пк}/2}$ , В	$E^2_{\text{пк}}$ , В	$E^2_{\text{пк}/2}$ , В
0,005	0,14	0,25	-0,20	-0,14
0,01	0,13	0,23	-0,21	-0,16
0,02	0,12	0,23	-0,27	-0,22
0,05	0,04	0,19	-0,30	-0,21
0,10	-0,01	0,12	-0,35	-0,30

$s$ ,

Рассчитанный при различных концентрациях лиганда критерий Семерано для первого катодного пика составляет  $X_s = 0,48$ , в то время как для второго пика  $X_s = 0,86$ , что свидетельствует о вкладе адсорбционных явлений в ка-

тодный процесс. Критериальная зависимость  $j_{\text{п}}s^{-1/2} - s$  носит ниспадающий характер для первого катодного пика, в то время как для второго  $j_{\text{п}}s^{-1/2}$  возрастает с увеличением скорости сканирования потенциала. Такое поведение можно объяснить затруднением химической реакции для первого пика и адсорбции – для второго, однако при увеличении скорости сканирования потенциала их вклад нивелируется и лимитирующей становится стадия переноса заряда.

Линейность зависимости  $\lg[j \cdot j_{\text{д}} / (j_{\text{д}} - j)] - \Delta E$  подтверждает вывод о смешанной кинетике и наличии лимитирующей химической стадии, следующей за стадией переноса заряда, для первого пика, в то время как второй пик обусловлен адсорбцией реагента.

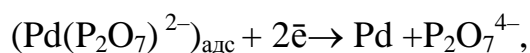
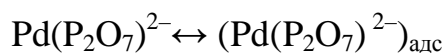
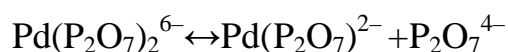
Величину  $\alpha z$  рассчитывали по наклону линейной зависимости  $E_{\text{п}}$  от логарифма скорости сканирования потенциала, используя уравнение Делакэ для необратимого электродного процесса. Для первого пика величина  $\alpha \cdot z$  составляет 0,42, для второго – 0,87.

Порядки реакции по палладию, рассчитанные по зависимости  $\lg j_{\text{п}} - \lg c(\text{Pd(II)})$ , составляют как для катодной, так и для анодной реакции 0,5, а порядок реакции по пирофосфат-иону оказался равным  $p = -1$ .

О составе разряжающихся на электроде комплексов можно судить на основании анализа зависимости плотности тока обмена (или скорости электродного процесса) от концентрации лиганда при постоянном потенциале. Оказалось, что катодный ток при постоянном потенциале убывает с ростом концентрации лиганда, что свидетельствует об участии в электродной реакции частиц, отличных от преобладающих в растворе комплексов  $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ .

С помощью уравнения  $\frac{\partial E_{\text{н1/2}}}{\partial \ln[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]} = -(n - k) \frac{RT}{\alpha F}$  было установлено координационное число участвующих в стадии разряда комплексов, которое составило 1,01. Таким образом, на катоде восстанавливаются комплексы  $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$ .

Совокупность полученных результатов позволяет представить механизм электрохимического восстановления пирофосфатных комплексов Pd(II) последовательностью превращений:





включаючих предшествующую химическую стадию и адсорбцию интермедиата.

**Список литературы:** 1. Коровин Н.В. Коррозионные и электрохимические свойства палладия / Н.В. Коровин. – М.: Наука, 1976. – 240 с. 2. Ненастина Т.А. Закономерности образования полилигандных комплексов палладия (II) / Т.А. Ненастина, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко // Вестник науки и техники. – 2006. – Вып. № 1 – 2. – С. 59 – 66. 3. Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов / А.М. Ямпольский. – Л.: Машиностроение, 1971. – 310 с. 4. Практикум по электрохимии / Под ред. Б.Б. Дамаскина. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с. 5. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир, 2003. – 592 с.

*Поступила в редколлегию 11.11.13*

УДК 541.13

**Электродные процессы с участием пирофосфатных комплексов / Т.А. НЕНАСТИНА, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ** // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1937). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 93 – 97. – Бібліогр.: 5 назв.

Методом лінійної вольтамперометрії досліджено електрохімічну поведінку пірофосфатних комплексів паладію на платиновому електроді. Визначено вплив концентрації ліганду та основного компонента на кінетичні параметри окисно-відновних реакцій за участю пірофосфатних комплексів. Показано, що за надлишку пірофосфат-іонів лімітуючою є не тільки стадія хімічної реакції, але і стадія адсорбції реагенту.

**Ключові слова:** пірофосфатні комплекси, кінетичні параметри, потенціал, катодна реакція, паладій, швидкість сканування

Pyrophosphate palladium complexes electrochemical behavior was investigated using linear step voltammerty. The ligand and central ion concentration effect on the complexes red-ox reactions kinetic parameters were estimated. It is shown that an excess of pyrophosphate ions is limiting not only the chemical reaction step, but the adsorption one.

**Keywords:** pyrophosphate complexes, kinetic parameters, the potential, the cathodic reaction, palladium, scanning speed

**А.О. НЕТРЕБА**, асп., НТУ «ХПІ»,

**Ф.Ф. ГЛАДКИЙ**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»

## **ІНТЕНСИВНЕ ОХОЛОДЖЕННЯ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИВЕДЕННЯ ВОСКОПОДІБНИХ РЕЧОВИН**

Описано фотометричний метод контролю процесу кристалізації воску в соняшниковій олії при її інтенсивному охолодженні. Метод дає можливість кількісного визначення вмісту воску в певний момент процесу кристалізації. Приведено калібрувальний графік та рівняння для визначення вмісту воску в соняшниковій олії за її оптичною густиною. Доведена можливість використання інтенсивного охолодження соняшникової олії для виведення воскоподібних речовин.

**Ключові слова:** воскоподібні речовини, кристалізація, калібрувальний графік, оптична густина, соняшникова олія.

**Вступ.** В олію віск потрапляє при руйнуванні оболонки насіння під час пресування. Підвищений вміст воску негативно впливає на товарний вигляд олії. У зв'язку з цим необхідно видаляти воскоподібні речовини та віск із олії шляхом її охолодження до температури утворення кристалів. Кристалізація доволі складний та недостатньо вивчений процес, який займає багато часу та потребує уважного ставлення до дотримання параметрів проведення процесу. Це ставить питання про визначення вмісту воску в рослинних оліях та про вдосконалення процесу кристалізації воску та воскоподібних речовин з олії.

**Аналіз останніх досліджень та літератури.** Воскові речовини представляють собою складні багатокомпонентні суміші органічних речовини різноманітного походження і складу. Внаслідок високої температури плавлення (32 – 98 °С) воскові речовини утворюють в олії при її охолодженні тонку та дуже стійку завесь кристалів, так звану «сітку».

Процес видалення воскових речовин входить до складу сучасних методів рафінації соняшникової олії. Фізичною основою цього процесу слугує фазовий перехід воскових речовин із рідкого стану в твердий та носить назву кристалізації в ізотермічному режимі, тобто «вінтеризації» або «виморожування» олії [1 – 3].

Процес кристалізації можна порівняти з хімічною реакцією, оскільки необхідно подолати деякий бар'єр енергії, щоб створити молекулярні групи, які згодом перетворюються у кристали, і це потребує переохолодження.

© А.О. Нетреба, Ф.Ф. Гладкий, 2013

Цей процес пов'язаний з великим тепловим ефектом, тепла енергія якої зосереджена на поверхні розділу кристал-розчин [4 – 5].

Переохолодженням називається явище утворення метастабільного стану рідини, охолодженої до температури плавлення відповідної твердої фази.

Формування кристалічної структури може відбуватися відразу або впродовж довгого періоду. Тип утворених кристалів обумовлює їх структуру та властивості. Кожна кристалічна форма має специфічні кристалічні властивості, наприклад, вони різняться по температурі плавлення, розчинності та ін. Кристалічна решітка, що утворюється на початку кристалізації, відносно «рихла», по мірі протікання процесу молекули мають тенденцію упаковуватися ближче одна до одної, що з часом приводить до утворення найщільнішої кристалічної решітки, яка займає найменший простір [5 – 7].

В залежності від швидкості та темпу охолодження може бути отримана різна структура кристалів (крупнозерниста або мілкозерниста). Темп охолодження задається часом, впродовж якого відбувається зростання кристалу. Швидкість кристалізації залежить від складу та будови молекул речовини: «компактні» молекули малих розмірів, що мають симетричне розміщення заряджених часточок, завдяки чому створюють навколо себе незначне електричне поле, в рідині більш рухомі і для них необхідна більша швидкість кристалізації. Навпаки, «громіздкі» молекули, що містять велику кількість атомів та мають великі розміри та створюють навколо себе сильне електричне поле, менш рухомі і для них швидкість кристалізації невелика [8].

Дійсно, складна гетерогенна система «олія – супутні речовини» з самого початку настільки стійка, що це обумовлює труднощі для повного видалення із неї воскоподібних речовин [9].

В зв'язку з цим актуальним є розробка нових ефективних методів кристалізації та виведення високомолекулярних воскових сполук з олії. Необхідний контроль впродовж всього процесу кристалізації та можливість визначення повного вилучення воску наприкінці «вінтеризації».

Всі відомі методи визначення воску в рослинних оліях характеризуються високими затратами праці та займають дуже багато часу. Так в [10] пропонують метод кількісного аналізу воску та воскоподібних речовин в олії з використанням фізико-хімічних методів розділення воску і олійної основи з наступним виділенням фракції воску гарячим етиловим спиртом та відокремлення твердої фракції на фільтрах. При цьому для проведення процесу необхідно багато часу та спеціальне обладнання.

В той же час відомий метод оцінки ефективності наявності воску в рослинних оліях та повноти його видалення під час процесу вінтизації, який заснований на здатності воску випадати з соняшникової олії при низьких плюсових температурах [11]. За даними «Холодного тесту» проба соняшникової олії повинна простояти при температурі +4 °С протягом 24 годин або при кімнатній температурі протягом 72 годин. Результатом випробування є відсутність воску та воскоподібних речовин після закінчення заданого часу, тобто не спостерігаються завислі кристали воску, що визначають візуально. Недоліками даного методу являється його суб'єктивність, значна тривалість та якісний характер.

Більш простим, надійним та доступним методом кількісного аналізу вмісту воску та воскоподібних речовин в олії є фотометричний метод. Цей метод дає малу похибку аналізу на рівні 2 – 3 %. В основі таких методів лежить залежність оптичної густини олії при певній довжині хвилі від концентрації воску в ній.

В [12 – 13] представлений новий метод визначення воску в соняшниковій олії з великою точністю та малими витратами часу, підвищує чутливість методу, спрощує проведення дослідів та виключає суб'єктивні похибки. Фотометричні методи вивчають поглинальну властивість речовини, тобто в основі методу лежить залежність оптичної густини речовини, що підлягає аналізу, від її концентрації в розчині. Та великим недоліком цього методу є його апаратне забезпечення. Справа в тому, що для даного методу необхідні спеціальна вимірювальна кювета та спеціальний апаратурно-програмний комплекс. Хоча в [13] представлений такий метод визначення воску в олії, який дозволяє знімати показання процесу кристалізації впродовж певного часу, тобто вивчає кінетику кристалізації.

**Мета досліджень.** Визначити можливість проведення процесу вінтизації соняшникової олії при її інтенсивному охолодженні. Встановити температурний режим та тривалість охолодження при інтенсивному процесі кристалізації соняшникової олії. Визначити також здатність волокнистих фільтруючих матеріалів затримувати щонайменші частки твердої фази, що утворюються при інтенсивному охолодженні рідкої фази.

**Матеріали та результати досліджень.** Метод фотометричного визначення воску в соняшниковій олії дозволяє значно скоротити тривалість проведення аналізу, підвищити його чутливість, та дозволяє виключити певні суб'єктивні помилки.

Випробування проводили на приборі колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2, що дозволяє проводити вимірювання оптичної густини мутних зависі, емульсій та колоїдних розчинів [14].

Взявши за основу [12 – 13] будуємо калібрувальний графік при довжині хвилі  $\lambda = 440$  нм. Дослідження проводили в кюветі 10 мм. Модельні зразки готували на тричі вимороженій соняшниковій олії при температурі 4 – 5 °С, з внесенням в неї необхідної кількості воску (виділеного та очищеного (обезжиреного) воску із соняшnikової олії). З метою повного розчинення воску пробу соняшникової олії з внесеним воском нагрівали до температури 95 – 105 °С та витримували при цій температурі до повного розчинення воску в олії. Потім пробу соняшникової олії охолоджували. Темп охолодження становить 0,1 °С/хв. Віск та воскові сполуки виділявся у вигляді «сітки» (спостерігалось помутніння олії), після чого заміряли оптичну густину відносно контрольної проби олії (тричі вимороженої), що не містить воску.

Калібрувальний графік залежності концентрації воску в соняшниковій олії від її оптичної густини приведений на рис. 1. З цього графіку виводимо рівняння визначення кількісного вмісту воску та воскоподібних речовин в соняшниковій олії, яке достовірно описує залежність оптичної густини зразку від процентного вмісту воску:

$$C = 0,864D$$

де,  $D$  – оптична густина суспензії,  $C$  – концентрація воску та воскоподібних речовин в соняшниковій олії.

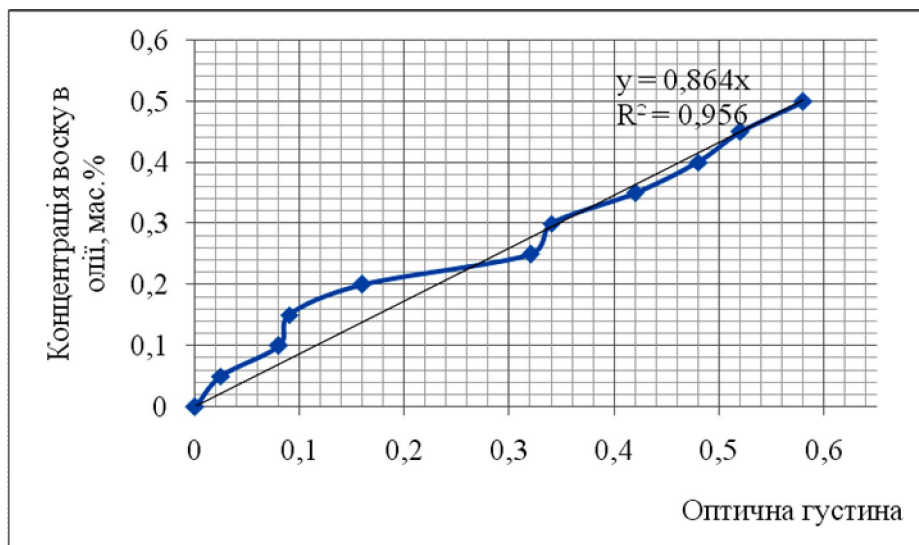


Рис. 1 – Залежність концентрації воску в соняшниковій олії від її оптичної густини

Коефіцієнт кореляції виведений із рівняння свідчить про те, що рівняння добре описує дослідні дані, та має високу відтворюваність [15].

З калібрувального графіку видно, що чим більша кількість воску та воскоподібних речовин в соняшниковій олії, тим краще і точніше можна визначити процентний вміст воску.

Використовуючи отриманні данні проводимо процес кристалізації воску по традиційній схемі та впроваджуємо інтенсивне охолодження соняшникової олії. Для цього використовуємо нові модельні зразки, які готувались на тричі вимороженій соняшниковій олії, з внесенням в неї кількості воску концентрацією 0,3; 0,4 та 0,2 мас. % (щоб прослідкувати характер кристалізації для систем із різним вмістом воску). З метою повного розчинення воску пробу соняшникової олії з внесеним воском нагрівали до температури 90 – 105 °С та витримували при цій температурі до повного розчинення воску в олії. Потім пробу соняшникової олії охолоджували традиційним методом (як на виробництві; темп охолодження становить 0,1 °С/хв.). При цьому кожні 30 хвилин, починаючи з 50 хвилини від початку процесу, проводили заміри на фотоколориметрі відносно контрольної проби олії (тричі вимороженої), що не містить воску. Віск та воскові сполуки поступово виділявся у вигляді «сітки», з їх виділенням змінювалась і оптична густина зразка.

На рисунку 2 показаний процес кристалізації впродовж всього періоду.

Підвищений вміст воскоподібних речовин, які виділились із соняшникової олії в процесі її витримки при низькій температурі, говорить про те, що із розчину виділились найбільш тугоплавкі триацилгліцерини, що містять у своєму складі стеаринову і пальмітинову кислоти, які дають більше помутніння на 0,04 % (рис. 2).

З отриманих даних видно, що для повного формування кристалів воску та воскоподібних речовин соняшникової олії при традиційному методі вінтеризації необхідний час кристалізації складає 420 хвилин при температурі 12 °С, та витримки суспензії при 5 °С впродовж 200 хвилин для їх агломерації.

При цьому утворюються кристали воску настільки малого розміру, що при фільтрації з використанням фільтруючого бельтингу навіть через шар допоміжного фільтруючого матеріалу їх доволі складно затримати на поверхні фільтру.

До того ж це займає достатньо багато часу, витрат тепла та енергії, потребує складного апаратурного оформлення.

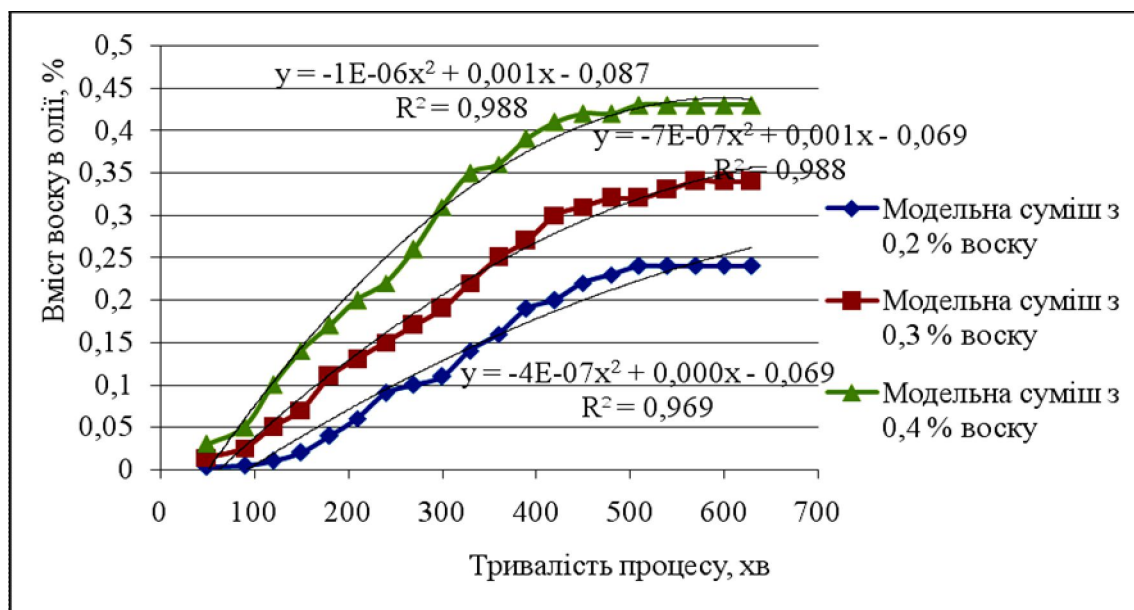


Рис. 2 – Зміна кількісного складу воскоподібних речовин соняшникової олії залежно від тривалості процесу та температури

Ми ж пропонуємо новий метод – інтенсивне охолодження соняшникової олії з утворенням найменших часточок воскоподібних речовин та фільтрацію на волокнистих фільтруючих матеріалах – фільтрах Петрянова.

За допомогою фотометричного методу встановимо раціональні параметри проведення інтенсивного охолодження.

Для цього ці ж зразки соняшникової олії зі вмістом воскоподібних речовин в кількості 0,2; 0,3 та 0,4 мас. % знову розплавляли при температурі 95 – 105 °С та витримували при цій температурі до повного розчинення воску в олії. Потім пробу соняшникової олії інтенсивно охолоджували. Темп охолодження становить 1°/хв. Вимірювання проводили кожні 10 хвилин на фотокolorиметрі відносно контрольної проби олії (тричі вимороженої), що не містить воску.

На основі отриманих даних та калібрувального графіку вивчаємо кінетику процесу інтенсивної кристалізації соняшникової олії (рис. 3).

З таблиці та графіків видно, що для повного формування кристалів воску при новому методі інтенсивної кристалізації соняшникової олії встановлені такі параметри: охолодити олію з 95 – 105 °С до 5 °С за 80 хвилин. Потім олію без витримки направляти на фільтрацію з використанням волокнистих фільтруючих матеріалів.

Перевірено здатність волокнистих фільтруючих матеріалів затримувати найменші кристали воску в противагу бельтингу. Проведена фільтрація соняшникової олії отриманої при інтенсивному охолодженні.

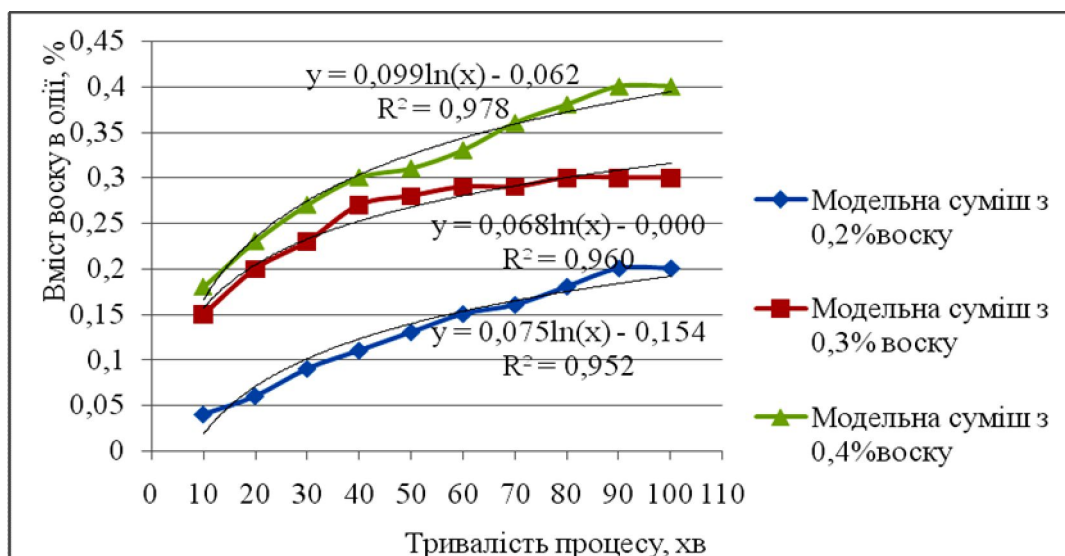


Рис. 3 – Кінетика інтенсивної кристалізації воскоподібних речовин соняшникової олії

Таблиця – Результати процесу фільтрації

Показники профільтрованої соняшникової олії	Через волокнистий фільтруючий матеріал – фільтр Петрянова	Через бельтинг фільтруючий та кризь шар допоміжної фільтруючої речовини (перліту)	Примітка
Оптична густина	0	0,05	Показання КФК-2
Вміст воску у фільтраті, %	0	0,05	За калібрувальним графіком та формулою
Прозорість	Прозора	Легке помутніння	За холодним тестом, ДСТУ 4492:2005

### Висновки.

За результатами досліджень показана можливість проведення процесу вінтеризації соняшникової олії при її інтенсивному охолодженні та встановлені температурний режим та його тривалість. Доведена здатність волокнистих фільтруючих матеріалів затримувати щонайменші частки твердої фази, що утворюються при інтенсивному охолодженні рідкої фази. Отримані дані будуть використані для розробки нової удосконаленої технології вінтеризації соняшникової олії.

**Список літератури. 1.** *Ивановский Л.* Энциклопедия восков: в 2 томах / *Л. Ивановский*; [пер. с немецкого *В.В. Зотовой*] – Л.: Гостоптехиздат, 1956. – Т. 1: Воски и их важнейшие свойства. – 1954. – 147 с.  
**2.** *О’Браєн Р.* Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / *Р. О’Браєн*; [пер. с англ.



[В.Д. Широкова, Д.А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Маглы]]. – [2-е изд.]. – С.-Пб.: Профессия, 2007. – 752 с. **3.** Ливинская С.А. Удаление восков из растительных масел фракционной кристаллизацией / С.А. Ливинская, Н.Л. Меламуд // Масложировая промышленность. – 2009. – № 2. – С. 37 – 39. **4.** Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л.Н. Матусевич. – М.: Химия, 1968. – 304 с. **5.** Стринлэнд-Колстэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации / Р.Ф. Стринлэнд-Колстэбл. – Л.: Недра, 1971. – 299 с. **6.** Тютюнников Б.Н. Хімія жирів: підручник / Б.Н. Тютюнников, З.І. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий. – Х.: НТУ «ХП», 2002. – 452 с. **7.** Эфендиев А.А. Растворимость восков в подсолнечном масле / А.А. Эфендиев, А.Б. Рафальсон, Г.П. Забровский // Масложировая промышленность. – 1994. – № 1-2. – С. 27 – 28. **8.** Мартовицук Е. В. Извлечение восков в электрическом поле / [Е. В. Мартовицук, Н. С. Арутюнян, В.М. Копейковский и др.] // Масложировая промышленность. – 1980. – № 6. – С. 13 – 16. **9.** Ситанов С.В. Растворимость и кристаллизация высокомолекулярных восковых соединений в маслосодержащих системах: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» / С.В. Ситанов. – Иваново, 2002. – 20 с. **10.** Арутюнян Н.С. Лабораторный практикум по химии жиров / [Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена, Е.В. Мартовицук и др.]; под ред. проф. Н. С. Арутюняна, Е.П. Корненой. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – С.-Пб.: ГИОРД, 2004. – 264 с. **11.** Олія соняшникова. Технічні умови. Додаток А. Холодний тест: ДСТУ 4492:2005. [Чинний від 2007-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. **12.** Разговоров П.Б. Экспресс-анализ восков в растительных маслах / П.Б. Разговоров, С.В. Ситанов // Масложировая промышленность. – 2009. – № 3. – С. 21 – 23. **13.** Низаметдинов А.М. Метод количественного определения содержания восков в растительных маслах / [А.М. Низаметдинов, Б.А. Соломин, А.А. Черторийский, М.Л. Конторович] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Вып. 15, № 4. – (Серия: Физика и электроника). – С. 42 – 46. **14.** Алесковский В.Б. Физико-химические методы анализа / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, Е.С. Бойчинов. – Л.: Химия, 1988. – 176 с. **15.** Бондарь А.Г. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии (алгоритмы и примеры): учебное пособие / А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха, И.А. Потеженко. – К.: Вища школа. – 1980. – 264 с.

Поступила в редколлегию 14.10.13

УДК 665.36

**Вивчення процесу кристалізації воску в соняшниковій олії при її інтенсивному охолодженні / А.О. Нетреба, Ф.Ф. Гладкий // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 98 – 105. – Бібліогр.: 15 назв.**

Описанный фотометрический метод контроля процесса кристаллизации воску в подсолнечном масле. Метод предоставляет возможность количественного определения содержания воска в любой момент процесса кристаллизации. Приведен калибровочный график и уравнение для определения содержания воска в подсолнечном масле, исходя из её оптической плотности. Доказана возможность интенсивного охлаждения подсолнечного масла с выведением всех воскоподобных веществ

**Ключевые слова:** растительный воск, кристаллизация, калибровочный график, оптическая плотность, подсолнечное масло.

The article described a photometric method for the study of the crystallization process the wax in sunflower oil. This method enables the quantitative determination of the wax crystallization process at any time. An equation of the calibration curve and for determination of sunflower oil wax, based on its optical density. The opportunity of intensive cooling of sunflower oil with breeding of waxy substances

**Keywords:** vegetable wax, crystallization, the calibration curve, optical density, sunflower oil.

**О.І. ПИЛИПЕНКО**, канд. техн. наук, асист., НТУ «ХП»,  
**Б.І. БАЙРАЧНИЙ**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,  
**І.В. ЛАГДАН**, студ., НТУ «ХП»

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІОНІВ ЛІТІЮ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНО-НІКЕЛЕВОГО ЕЛЕКТРОДА ЛУЖНОГО АКУМУЛЯТОРА**

В статті описані результати дослідження з визначення впливу добавки гідроксиду літію на питому ємність, віддачу за ємністю та характерні особливості зарядно-розрядних кривих оксидно-нікелевої активної маси. Показано, що введення іонів  $Li^+$  до складу електроліту не викликає зміни особливостей процесів заряду і розряду електрода, водночас сприяючи підвищенню значень його електричних параметрів. На основі отриманих експериментальних даних встановлений взаємозв'язок між концентрацією добавки у розчині та її впливом на досліджені експлуатаційні показники системи.

**Ключові слова:** акумулятор, оксидно-нікелевий електрод, ємність, зарядно-розрядні характеристики, активна маса.

**1. Вступ.** Для сучасної техніки характерне широке використання хімічних джерел струму (ХДС). Досягнення в області ХДС є настільки важливими, що нерідко взагалі визначають можливість інженерної реалізації технічного пристрою. Відомо декілька десятків потенційно перспективних електрохімічних систем, що можуть використовуватись для цієї мети, однак широке практичне застосування знайшли лише декілька з них [1 – 5]. Одне з провідних місць за масштабами промислового виробництва займають нікель-залізні і нікель-кадмієві лужні акумулятори, до переваг яких відносяться можливість експлуатації при низьких температурах, здатність витримувати глибокий перезаряд і пере розряд, значний ресурс роботи, простота експлуатаційного обслуговування [4]. Позитивним електродом ХДС цього типу є система  $Ni|NiOON|OH^-$  яка представляє суміш метагідроксиду нікелю з електропровідною добавкою. Коефіцієнт використання активної маси позитивного електроду в найбільш сприятливих умовах не перевищує 80 %. Для покращення електричних параметрів лужних акумуляторів до складу електроліту або активної маси на стадії виготовлення вводять активуючі добавки в якості яких знайшли застосування сполуки літію, барію, кобальту.

© О.І. Пилипенко, Б.І. Байрачний, І.В. Лагдан, 2013

Найбільш широко використовується гідроксид літію. Згідно відомих даних кількість LiOH, яку рекомендують вводити в електроліт, складає від 1 до 20 г/дм<sup>3</sup>, причому в літературі відсутнє пояснення вибору концентрації добавки [2, 3]. Метою даного дослідження стало встановлення впливу концентрації гідроксиду літію у електроліті на електричну ємність та віддачу за ємністю оксидно-нікелевого електроду.

**2. Методика експеримента.** Дослідження проводили при кімнатній температурі в скляній електрохімічній комірці за трьохелектродною схемою, що включала робочий і допоміжний електроди та електрод порівняння. Поляризацію електродів здійснювали в гальваностатичному режимі за допомогою джерела живлення PİNTEK PW-3032R. Величину струму реєстрували вольтамперметрами M2038. Для фіксації значень потенціалів електродів використовували мультиметри Keithley-2000, дані з яких записували на персональний комп'ютер.

Як робочий електрод використовували зразки промислового металокерамічного електроду нікель-кадмієвого акумулятора, який складається з нікелевої сітки-струмовідводу з впресованою сумішшю метагідроксиду нікелю і графіту. Попередня підготовка зразка до роботи полягала у проведенні його дворазового заряду і розряду у водному розчині КОН з концентрацією 300 г/дм<sup>3</sup>. Заряд електроду проводили шляхом анодної поляризації зразка струмом густиною 2 А/дм<sup>2</sup>. Густина катодного розрядного струму складала 0,2 А/дм<sup>2</sup>. Зразки активованих робочих електродів зберігали у відповідних розчинах. Кінець процесу заряду або розряду визначали за формою хронопотенціограми електроду. При цьому кінець заряду фіксували як момент різкого зміщення потенціалу в бік позитивних значень, який відповідав початку інтенсивного виділення кисню на поверхні електроду. Відповідно сигналом кінця розряду було зміщення потенціалу електроду в область негативних значень, обумовлене підвищенням електричного опору активної маси електроду.

Як допоміжний електрод використовували нікелеву стрічку товщиною 0,1 мм, звернуту у вигляді циліндра. Допоміжний електрод перед проведенням експерименту промивали водопровідною водою, знежирювали водною суспензією карбонату натрію, після чого зразок знову промивали водопровідною і дистильованою водою та просушували.

Потенціали електродів вимірювали відносно хлорид-срібного електроду порівняння. Розчин та електроліти для проведення експерименту готували на

дистильованій воді з використанням КОН і КСІ марки "ч.д.а." і LiOH марки "ч."

**3. Отримані результати.** Як вже зазначалося в п. 2, для визначення ємності використовувались хронопотенціограми (зарядні і розрядні криві) робочого електроду, одержані при його заряді (розряді) в гальваностатичному режимі. Для виявлення впливу LiOH паралельно був проведений "чистий" експеримент, метою якого стало дослідження особливостей заряду-розряду у розчині КОН без домішок.

Типова хронопотенціограма оксидно-нікелевого електроду, отримана в процесі його заряду у розчині КОН, наведена на рис. 1, а.

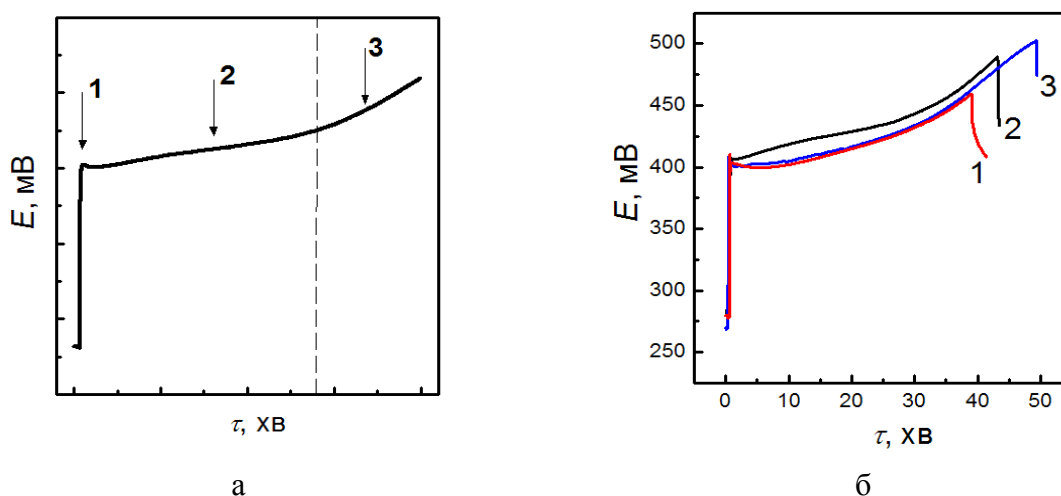


Рис. 1 – Зарядні криві оксидно-нікелевого електроду, одержані у розчині КОН (а) і КОН + LiOH (б) в умовах анодної поляризації струмом густиною  $2 \text{ А/дм}^2$ : а)  $C_{\text{KOH}} - 300 \text{ г/дм}^3$ ; б)  $C_{\text{KOH}} - 300 \text{ г/дм}^3 + C_{\text{LiOH}}$ : 1 – ( $50 \text{ г/дм}^3$ ), 2 – ( $1 \text{ г/дм}^3$ ), 3 – ( $10 \text{ г/дм}^3$ ).

Одержану залежність можна умовно розділити на три ділянки.

На першій при замиканні ланцюга відбувається різкий стрибок потенціалу, який відповідає величині поляризації електроду при проходженні струму; залежність потенціалу від часу на ділянці 2 є лінійною, однак після пропускання через електрод деякої кількості електрики, яка відповідає закінченню процесу окислення основної маси метагідроксиду, спостерігається поступове збільшення швидкості здвигу потенціалу в напрямку позитивних значень (ділянка 3).

Основною електрохімічною реакцією на вищезазначених ділянках є окиснення гідроксиду нікелю до метагідроксиду [2]. Вихід за струмом цієї реакції не досягає 100 %, оскільки на поверхні електроду проходить суміщений

процес виділення кисню, який в лужному середовищі відбувається з гідроксил-іонів.

Процес окиснення  $\text{OH}^-$ -іонів пояснює форму зарядної кривої на якій підвищення величини анодної поляризації відповідає зростанню швидкості електрохімічної реакції виділення кисню.

Оскільки для протікання цієї реакції необхідна більша енергія активації, яка для електрохімічних процесів дорівнює поляризації, на кривій заряду спостерігається зміщення потенціалу в бік позитивних значень. Водночас введення в електроліт гідроксиду літію не змінює форму зарядної кривої (рис. 1, б), що свідчить про те, що введення нового компоненту в електроліт не викликає зникнення старих або появи нових додаткових реакцій.

Розрядна крива оксидно-нікелевого електроду, одержана в розчині  $\text{KOH}$ , також характеризується наявністю трьох ділянок (рис. 2, а).

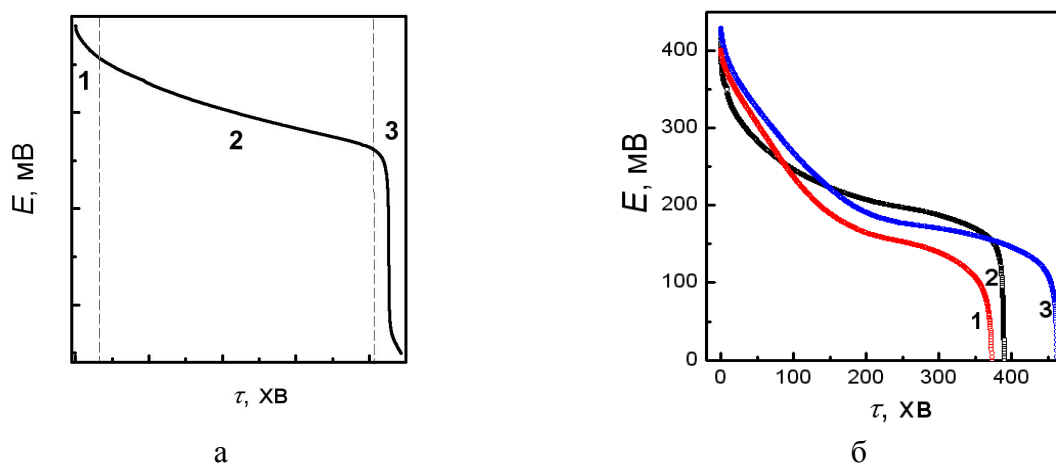


Рис. 2 – Розрядні криві оксидно-нікелевого електроду, отримані у розчині  $\text{KOH}$  (а) і  $\text{KOH} + \text{LiOH}$  (б) в умовах катодної поляризації струмом густиною  $0,2 \text{ A/дм}^2$ : а)  $C_{(\text{KOH})} = 300 \text{ г/дм}^3$ ; б)  $C_{(\text{KOH})} = 300 \text{ г/дм}^3 + C_{(\text{LiOH})}$ : 1 – ( $100 \text{ г/дм}^3$ ), 2 – ( $1 \text{ г/дм}^3$ ), 3 – ( $50 \text{ г/дм}^3$ ).

Відразу після замкнення ланцюга спостерігається незначне зміщення потенціалу в бік від'ємних значень (ділянка 1).

Приблизно через 45 – 60 хв. швидкість зниження потенціалу приймає постійне значення і на ділянці 2 залежність має лінійну форму.

Суміщеною реакцією при катодній поляризації є процес відновлення водню, швидкість якого на ділянках 1 і 2 є незначною і поступово зростає по мірі відновлення  $\text{NiOOH}$ . Різкий здвиг потенціалу на ділянці 3 є сигналом закінчення цільової електрохімічної реакції. Опір активної маси при цьому різко зростає, що викликає підвищення напруги на комірці і протікання процесу

відновлення протонів на електроді.

Добавка гідроксиду літію не змінює форму розрядних характеристик електроду і на них теж можна виділити три вищеописані ділянки (рис. 2, б).

Результати досліджень показують, що добавка LiOH обумовлює підвищення електричної ємності оксидно-нікелевого електроду (рис. 3, а). Катіон літію, маючи незначний радіус, швидко дифундує в матрицю позитивного електроду і легко адсорбується активною масою, перешкоджаючи дифузії іонів OH<sup>-</sup> в кристалічну решітку NiOOH та зменшуючи агломерацію зерен метатгідроксиду нікелю з утворенням структури з меншою активністю.

Цей процес позитивно впливає на глибину проникнення фронту реакції в зерно активної маси і сприяє підвищенню зарядної ємності електроду внаслідок усунення дифузійного гальмування. Крім того, при адсорбції іонів Li<sup>+</sup> відбувається підвищення електричної провідності гідроксидів нікелю, а також в деякій мірі зростає поляризація реакції виділення кисню.

Це приводить до підвищення виходу за струмом основної реакції і також збільшує робочу ємність електроду [2, 4].

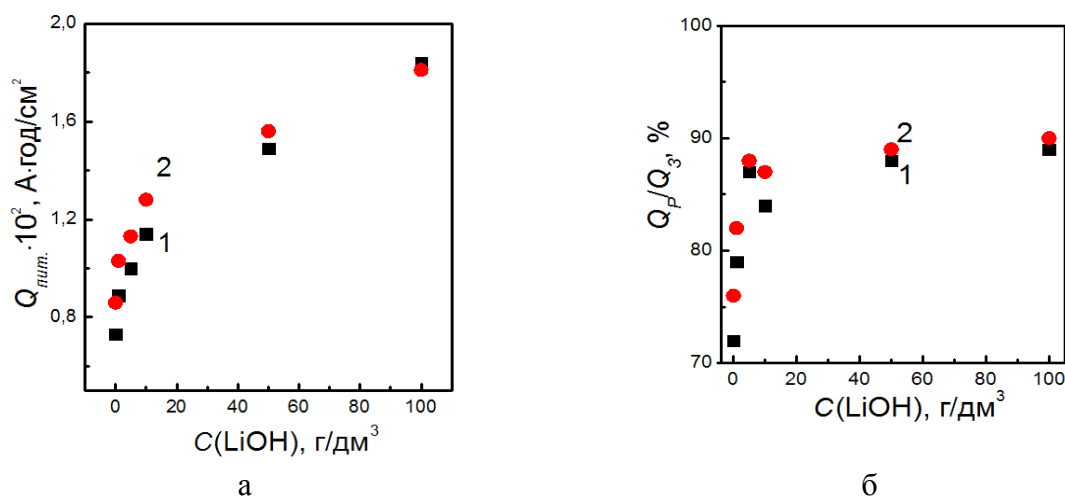


Рис. 3 – Залежність питомої ємності (а) і віддачі за ємністю (б) оксидно-нікелевого електроду від концентрації LiOH у 300 г/дм<sup>3</sup> розчині КОН. Густина струму розряду 0,2 А/дм<sup>2</sup>: 1, 2 – дані відповідно для першого і другого циклів "заряд-розряд".

З рис. 3 помітно, що наявність в електроліті гідроксиду літію викликає збільшення питомої ємності (а) і підвищує віддачу за ємністю (б) оксидно-нікелевого електроду.

Найбільший явно ефект спостерігається при збільшенні концентрації LiOH в електроліті з 1 до 10 г/дм<sup>3</sup>; її подальше зростання викликає уповільнення швидкості росту вказаних параметрів.

Слід зазначити, що при проведенні роботи ми визначали вплив добавки LiOH саме на питома, а не абсолютне значення ємності електроду.

Використання для досліджень зразків, які представляли собою фрагменти промислового оксидно-нікелевого електроду, не дозволяло розрахувати абсолютне значення їх ємності внаслідок ускладнень, що виникли на стадії експерименту і були пов'язані з неможливістю підтримання постійності площі поверхні зразків, яка заходила у контакт з електролітом.

Тому в роботі було досліджено вплив добавки на питому ємність, яку розраховували як відношення фактичної електричної ємності електроду до площі робочої поверхні зразка.

При проведенні повторного заряду і розряду електроду спостерігається деяке підвищення величин питомої ємності електроду (рис. 3, а; різниця між 1 і 2), причому "чистий" експеримент, проведений для електроду у розчині КОН без добавки LiOH, демонструє її доволі суттєве зростання в процесі циклування (рис. 4).

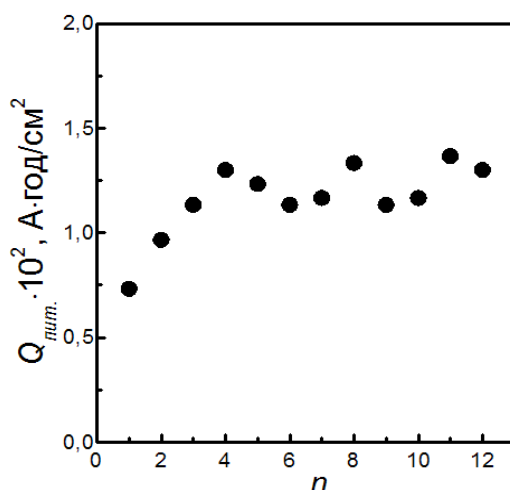


Рис. 4 – Залежність питомої ємності оксидно-нікелевого електроду від кількості циклів "заряд-розряд", одержана у розчині гідроксиду калію при розряді струмом густиною 0,2 А/дм<sup>2</sup>. Концентрація КОН 300 г/дм<sup>3</sup>.

Дане спостереження може бути пояснено активацією електроду внаслідок збільшення коефіцієнту використання активної маси в початковий період експлуатації [4].

Однак в цілому проведені експерименти дозволяють зробити два важливі висновки:

- по-перше, збільшення кількості циклів "заряд-розряд" істотно не впливає на характер залежності і він залишається незмінним;

- по-друге, присутність іонів літію завжди сприяє підвищенню питомої ємності електроду, хоча встановлення кількісних співвідношень між цими величинами потребує подальших досліджень.

Введення до складу електроліту добавки гідроксиду літію збільшує і віддачу за ємністю електроду (рис. 3, б), яка визначається як відношення кількості електрики, отриманої в результаті розряду електроду (розрядної ємності  $Q_p$ ) до кількості електрики, затраченої на заряд електроду (зарядної ємності  $Q_z$ ).

Наведені залежності показують, що найбільший ефект проявляється в діапазоні концентрацій LiOH 1 – 10 г/дм<sup>3</sup>; її подальше зростання справляє менший вплив на дану характеристику електроду.

Для другого циклу "заряд-розряд" спостерігається підвищення віддачі за ємністю, однак дослідження причин та встановлення зв'язків виходили за рамки поставленої мети і потребують додаткових експериментальних даних.

### **Висновки.**

За результатами проведеного дослідження можна зробити декілька основних висновків:

1) добавка LiOH до розчину гідроксиду калію не впливає на характерні особливості (форму) зарядних і розрядних кривих оксидно-нікелевого електроду;

2) присутність іонів літію у електроліті сприяє підвищенню питомої ємності та віддачі за ємністю позитивного електроду, причому найбільш істотний ефект спостерігається в області концентрації добавки 1 – 10 г/дм<sup>3</sup>;

3) питома ємність та віддача за ємністю підвищується при збільшенні кількості циклів "заряд-розряд", однак в присутності іонів Li<sup>+</sup> їх значення завжди вищі, ніж у розчині КОН без добавок.

**Список літератури:** 1. Байрачний Б.І. Технічна електрохімія: підруч. у 4 ч. / Б.І. Байрачний. – Х.: НТУ "ХПІ", 2011. – Ч. 2: Хімічні джерела струму. – 2003 – 174 с. 2. Варыпаев В.Н. Химические источники тока / В.Н. Варыпаев, М.А. Дасоян, В.А. Никольский. – М.: Высшая школа, 1990. – 240 с. 3. Хрусталеv Д.А. Аккумуляторы / Д.А. Хрусталеv. – М.: Изумруд, 2003. – 224 с. 4. Таганова А.А. Герметичные химические источники тока. Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытательный и эксплуатации: справочник / А.А. Таганова, Ю.И. Бубнов, С.Б. Орлов. – С-Пб.: Химиздат, 2005. – 264 с. 5. Эрдеи-Груз Т. Химические источники энергии / Т. Эрдеи-Груз. – М.: Мир, 1974. – 304 с.

Надійшла в редколегію 25.09.13



**Дослідження впливу іонів літію на електричні характеристики оксидно-нікелевого електроду лужного акумулятора / О.І. ПИЛИПЕНКО, Б.І. БАЙРАЧНИЙ, І.В. ЛАГДАН // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 106 – 113. – Бібліогр.: 4 назв.**

В статье описаны результаты исследования по определению влияния добавки гидроксида лития на удельную ёмкость, отдачу по ёмкости и характерные особенности зарядно-разрядных кривых оксидно-никелевой активной массы. Показано, что введение ионов  $\text{Li}^+$  в состав электролита не вызывает изменения особенностей процессов заряда и разряда электрода, одновременно обуславливая повышение значений его электрических параметров. На основании полученных экспериментальных данных установлена взаимосвязь между концентрацией добавки в растворе и ее влиянием на исследованные эксплуатационные показатели системы.

**Ключевые слова:** аккумулятор, оксидно-никелевый электрод, ёмкость, зарядно-разрядные характеристики, активная масса.

This article describes the results of a study to determine the effect of lithium hydroxide additives on the specific capacity, impact on the capacity and features of charge-discharge curves of the nickel oxide active material. Shown that the introduction of  $\text{Li}^+$ -ions in the electrolyte does not change the features of the process of charging and discharging of the electrode at the same time causing increasing the value of its electrical characteristics. On the basis of the experimental data revealed a relationship between the concentration of additives in the solution and its impact on the operational performance of the system studied.

**Key words:** battery, nickel oxide electrode, capacity, charge-discharge characteristics, active mass.

**В.В. СЕБКО**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**В.Н. БАБЕНКО**, асс., НТУ «ХПИ»,  
**В.А. ЛЕВЕНЕЦ**, магистр, НТУ «ХПИ»,  
**Л.С. ИВАНОВ**, канд. техн. наук, доц., ХТЕИ, Харьков

## **ВАРИАНТ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССА КОНТРОЛЯ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ АКУСТИЧЕСКОГО МЕТОДА**

Исследован вариант автоматизации метода акустического контроля предела прочности  $\sigma_B$  цилиндрического изделия. Предложена структурная схема автоматизированной установки для измерительного акустического контроля параметра  $\sigma_B$ .

© В.В. Себко, В.Н. Бабенко, В.А. Левенец, Л.С. Иванов, 2013

**Ключевые слова:** неразрушающий контроль, акустический метод, измерительный контроль, устройство создания зондирующих импульсов, пьезокерамический преобразователь, излучающий пьезопреобразователь, аналогово-цифровые преобразователи (АЦП), цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП), дифференциальное устройство.

Неразрушающий контроль (НК) механических параметров является основой для проверки конструкционной надежности при изготовлении и эксплуатации промышленных изделий машиностроения. Реализация методов НК приобретает также особое значение при оценке надежности объектов, являющихся составными частями конструкций машин и аппаратов пищевой и химической промышленности [1 – 3]. При этом на различных участках изделий и конструкций основные механические параметры – твердость НВ, предел текучести  $\sigma_T$ , предельные напряжения на растяжение и сжатие  $\delta$ , предел прочности  $\sigma_B$ , могут отличаться [1 – 4].

При исследованиях необходимо учитывать связь между температурными и механическими параметрами, как, например: неравномерность распределения температуры по длине образца (в результате нагрева), что, в свою очередь, приводит к неоднородности распределения температурной деформации, с локализацией ее пластической составляющей в средней наиболее нагретой части образца.

Наиболее перспективными методами для контроля механических параметров конструкционных материалов являются акустические методы (НК) [1 – 4].

Как известно, акустические методы основаны на регистрации характеристик упругой волны (пакетов упругих волн) с объектом контроля [1 – 3]. При этом упругую волну возбуждают или она возникает при деформации изделий, и после взаимодействия с изделием ее регистрируют, например, с помощью устройств на базе пьезокерамических преобразователей [4 – 8].

Как известно, чугуны широко используются в машиностроении при изготовлении подшипников, плит, насосов, корпусов редукторов, станин, зубчатых колес. Особый интерес представляют ковкие чугуны КЧ45-7, КЧ50-5, КЧ60-3 и др., в структуре которых графит находится в форме хлопьев, что приводит высоким прочностным и пластическим характеристикам изделий и конструкций машиностроения после проведения термической обработки отливок.

Следует отметить, что на акустические свойства чугуна влияет не только легирование, модифицирование и термообработка, но и форма графитовых

включений. При этом изменяются информативные параметры пьезопреобразователей: скорость звуковой продольной волны (может изменяться в несколько раз), а также относительное изменение коэффициента затухания  $\Delta K/K$  (в зависимости от частоты) [3 – 4]. Возможности акустического контроля механических параметров отливок, изделий и конструкций, выполненных из чугуна, на сегодняшний день до конца не изучены.

Целью работы является исследование варианта автоматизации метода акустического контроля предела прочности  $\sigma_B$  цилиндрического изделия, выполненного из чугуна.

При создании современных систем измерительного контроля необходимо ориентироваться на использование специализированных приборов, что, в свою очередь, вносит определенные дополнительные трудности при проектировании устройств контроля прочностных характеристик изделий.

Таким образом, разработка новых информационных технологий, применяемых при акустическом автоматизированном контроле прочностных свойств изделий и конструкций машиностроения, является важной научно-практической проблемой.

При этом, автоматизация процесса измерений позволяет производить измерительный контроль прочностных характеристик за относительно короткий промежуток времени и благодаря усреднению уменьшать случайные погрешности измерений и тем самым повысить точность измерения прочностных характеристик изделий и общую достоверность контроля.

На рисунке представлена

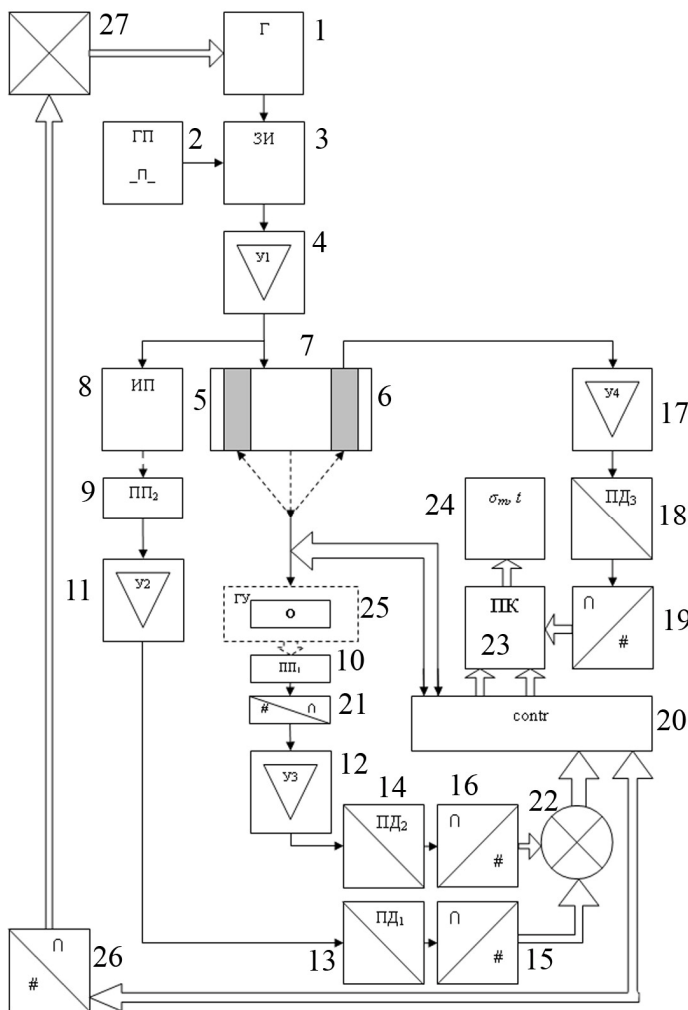


Рисунок – Вариант автоматизации акустического контроля параметра  $\sigma_B$  цилиндрического изделия

схема варианта автоматизации процесса контроля параметра  $\sigma_B$ .

Структурная схема устройства контроля включает в себя генератор электрических колебаний ( $\Gamma$ ) – 1, генератор прямоугольных импульсов ( $\Gamma\Pi$ ) – 2, устройство создания зондирующих импульсов ( $\text{ЗИ}$ ) – 3, усилители ( $У1 - У4$ ) – 4, 11, 12, 17, пьезокерамический преобразователь – 7 с излучателем – 5 и приемником – 6, излучающий пьезопреобразователь ( $\text{ИП}$ ) – 8, принимающие пьезопреобразователи ( $\text{ПП}_1, \text{ПП}_2$ ) – 9, 10, пиковые детекторы ( $\text{ПД1} - \text{ПД3}$ ) – 13, 14, 18, аналогово-цифровые преобразователи ( $\text{АЦП}$ ) – 15, 16, 19, контролер – 20, цифро-аналоговый преобразователь ( $\text{ЦАП}$ ) – 21, дифференциальное устройство ( $\text{ДУ}$ ) – 22, персональный компьютер ( $\text{ПК}$ ) – 23, дисплей – 24, контролируемый образец  $O$  с греющим устройством ( $\text{ГУ}$ ) – 25,  $\text{ЦАП}$  – 26, управляющий блок (драйвер) – 27.

Схема работает следующим образом. Электрические колебания с выхода генератора 1 могут быть описаны выражением

$$U_o = U_a \cdot \cos(\omega_0 \cdot \theta + \varphi_0) \quad (1)$$

где  $\theta$  – это время,  $U_a$  – амплитудное значение электрических колебаний,  $\omega_0$  – циклическая частота электрических колебаний  $\Gamma_1$ ,  $\varphi_0$  – начальная фаза возбуждающих колебаний.

Далее после преобразования с помощью генератора  $\Gamma_2$  прямоугольных импульсов и устройства 3, в зондирующие импульсы, которые поступают на  $У1$ , можно записать:

$$K_1(\theta) = \eta_1 \cdot S_1 \cdot U_a \cdot \cos(\omega_0 \cdot \theta + \varphi_0) \quad (2)$$

где  $K_1(\theta)$  – амплитуда акустических колебаний,  $\eta_1$  – коэффициент усиления  $У1$ ,  $S_1$  – крутизна преобразования электрических колебаний в зондирующие акустические колебания.

Затем (2) поступают на преобразователь 7. Акустические колебания, которые излучаются 7, попадают на  $\text{ПП}_1$  (пьезопреобразователь 10) после прохождения ими контролируемого образца 25. Амплитуда электрических колебаний, которые возникают после прохождения акустического сигнала через контролируемый образец 25, пропорциональна амплитуде

$$K_2(\theta) = \eta_1 \cdot S_1 \cdot U_a \cdot K_{22} \cdot \cos(\omega_0 \cdot \theta + \varphi_0) \quad (3)$$

где:  $K_{22}$  – коэффициент затухания образца при уровне зондирующих колебаний (2).

Далее после усиления устройством У3 напряжения электрических колебаний (2), которая проходит через детектор 14, поступает на АЦП 16, с помощью которого преобразуется в цифровой код  $A_1$ .

Зондирующие импульсы, после усиления их У1, подаются на пьезопреобразователь 8, с помощью которого преобразуются в акустические колебания, которые попадают на ПП<sub>2</sub> – 9.

Электрические колебания, которые возникают в результате преобразования устройством 9, после усиления их У2, попадают сначала на устройство ПД<sub>1</sub>, после чего полученное напряжение  $U_1$  поступает на АЦП 15 и преобразуется в цифровой код  $A_2$

$$A_2 = \frac{U_1}{\delta_2} = \frac{U_a \cdot G_{1-8}}{\delta_2} \quad (4)$$

где:  $G_{1-8}$  – коэффициент передачи устройств 1 – 8,  $\delta_2$  – единица младшего разряда АЦП 15.

Акустические колебания, которые отражаются от образца 25, попадают на приемник 6 пьезопреобразователя 5, где преобразуются в электрические колебания, затем, после их усиления устройством У4, попадают на детектор ПД<sub>3</sub>, где создается напряжение  $U_1^I$ , которое поступает на АЦП 19, затем напряжение  $U_1^I$  преобразуется в код А3.

Все цифровые коды записываются в память ПК 23, при этом значение кода эталонного образца А4 записывается в память ПК один раз.

Определить изменение отношения  $\Delta K_{t22}/K_{22}$  можно с помощью дифференциального устройства 22, по изменению цифрового кода А3 или цифрового кода А4, при контроле эталонного образца, выполненного из того же материала.

Регулирование частоты генератора Г осуществляется с помощью контролера 20 через ЦАП 26 при использовании драйвера 27. Функцией преобразования исследуемого автоматизированного устройства НК является

$$\frac{\Delta K_{t22}}{K_{t22}} = f(\sigma_B, t) \quad (5)$$

где:  $t$  свидетельствует о том, что коэффициент затухания зависит от температуры.

Процесс нагрева контролируемого изделия для получения информации о температуре  $t$  осуществляется с помощью цифро-аналогового преобразователя ЦАП 21, на который поступают цифровые коды с микропроцессорного контролера 20, а закон регулирования температуры  $t$  определяется программой, которая вводится в ПК.

Результаты измерительного контроля параметров  $\sigma_B$  и  $t$  исследуемого образца выводятся на дисплей 24.

В таблице приведены результаты измерительного контроля параметров  $\sigma_B$  и  $\frac{\Delta K_{t22}}{K_{t22}}$  в диапазоне температур (10 – 80 °С) контролируемого изделия при частоте  $f = 120$ кГц.

Таблица – Значение параметров  $\sigma_B$  и  $\frac{\Delta K_{t22}}{K_{t22}}$

№	$\sigma_B$	$\frac{\Delta K_{t22}}{K_{t22}}$
1	290	0,03
2	325	0,07
3	337	0,11
4	364	0,17
5	445	0,21
6	460	0,24
7	482	0,27
8	505	0,29

## Выводы

Настоящая статья посвящена разработке варианта автоматизации процесса контроля предела прочности  $\sigma_B$  чугунного цилиндрического изделия при реализации акустического метода.

Предложена структурная схема автоматизированной установки для реализации акустического метода контроля параметра  $\sigma_B$  исследуемого образца.

Получены значения относительного изменения коэффициента затухания  $\Delta K/K$ , диапазоны изменения которых соответствуют пределам изменения параметра  $\sigma_B$ .

Что в свою очередь в перспективе позволит проектировать, конструировать и создавать экспериментальные и промышленные устройства на базе акустических преобразователей для контроля механических характеристик различных типов чугунных отливок (как слитков, так и фасонных) и изделий широкого ассортимента.

**Список литературы:** 1. Ермолов И.Н. Неразрушающий контроль каталог в 5 кн. / [И.Н. Ермолов, Н.П. Алешин, А.К. Гурвич, В.В. Сухоруков]. – М.: Высшая школа, 1991. – Кн. 2: Акустические методы контроля: Практическое пособие. – 1991. – 283 с. 2. Ультразвуковые преобразователи для неразрушающего контроля / Под ред. И.Н. Ермолова. – М.: Машиностроение, 1986. – 228 с. 3. Ермолов И.Н. Теория и практика ультразвукового контроля / И.Н. Ермолов. – М.: Машиностроение, 1981. – 240 с. 4. Зайцев В.Ю. Упругие волны в средах с нелинейной диссипацией / В.Ю. Зайцев, В.Е. Назаров // Акустический журнал. – 1998. – Т. 44, № 3. – С. 362 – 368. 5. Скрипник Ю.А. Модуляционные НВЧ – измерители электрических и неэлектрических величин / Ю.А. Скрипник, Д.П. Головкин, О.П. Яненко. – К.: Наукове видавництво "Леся", 2001. – 232 с. 6. Таланчук П.М. Засоби вимірювання в автоматичних інформаційних та керуючих системах / П.М.Таланчук, Ю.О. Скрипник, В.О. Дубровський. – К.: Райдуга, 1994. – 664 с. 7. Коркин В.Б. Основы автоматизации измерений / [В.Б. Коркин, Т.В. Григорьянц, Э.Ф.Макаров и др.]. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 256 с. 8. Скрипник Ю.А. Проектування засобів вимірювання з періодичним порівнянням / Ю.А. Скрипник, М.О. Присенко, В.О. Дубровський. – К.: Видав. КНУТД, 2008. – 267 с.

*Поступила в редколлегию 09.12.13*

УДК 620.179.16

**Вариант автоматизации процесса контроля предела прочности цилиндрических изделий при реализации акустического метода / В.В. СЕБКО, В.Н. БАБЕНКО, В.А. ЛЕВЕНЕЦ, Л.С. ИВАНОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 113 – 119. – Бібліогр.: 3 назв.**

У статті досліджено варіанти автоматизації метода акустичного контролю межі міцності  $\sigma_B$  циліндричного виробу. Запропанована структурна схема автоматизованого пристрою задля вимірювального акустичного контролю параметра  $\sigma_B$ .

**Ключові слова:** неруйнівний контроль, акустичний метод, вимірювальний контроль, пристрій для створення зондуючих імпульсів, пьезокерамічний перетворювач, випромінюючий пьезоперетворювач, аналогово-цифровий перетворювач (АЦП), цифро-аналоговий перетворювач (ЦАП), диференційний пристрій.

The article explores options for automation of the method of acoustic control limits strength  $\sigma_B$  cylindrical products. The structural scheme of the automated device for measuring acoustic control parameter  $\sigma_B$ .

**Keywords:** non-destructive testing, the acoustic method, measurement control device for creating probe pulses, piezo transducer vipromiyuchy pezooperetvoryuvach, analog-to-digital converter (ADC), digital-to-analogoviyy converter (DAC), a differential device.

*Ал.А. ПЛУГИН*, канд. техн. наук, доц., УкрГАЗТ, Харьков

## **ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОКОРРОЗИИ: РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ**

В статье рассмотрен механизм электропроводности электропроводящих материалов. Произведен критический анализ литературных данных о различных типах связующего и электропроводящего наполнителя, а также существующих составов электропроводящих покрытий. Определены технологические требования к составам и электрофизические требования к покрытиям. Выбраны составляющие для электропроводящих составов.

**Ключевые слова:** электропроводящее покрытие, связующее, электропроводность, электрокоррозия, полимер, жидкое стекло, силикатная краска.

**Актуальность.** В нашей статье [1] представлены теоретические предпосылки разработки способа защиты бетонных, железобетонных и каменных конструкций и сооружений от электрокоррозии. Разработана конструкция способа защиты и технические требования к ее основному элементу – электропроводящему лакокрасочному покрытию.

Приведенные в выше указанной статье технические требования как к самому лакокрасочному покрытию, так и к его компонентам должны быть учтены при разработке составов в данной работе. Поэтому разработка электропроводящего покрытия, как продолжение начатых исследований, является актуальной задачей.

**Задачи исследований.** В настоящей работе рассмотрим механизм электропроводности покрытий, рассмотрим различные виды связующего и электропроводящих пигментов (наполнителей). Рассмотрим рецептуры существующих составов, со сходными компонентами. Разработаем варианты электропроводящих составов.

**Механизм электропроводности в полимерных электропроводящих материалах.** Механизм электропроводности проводящих покрытий достаточно сложен. Согласно литературным данным перенос заряда может осуществляться двумя способами.

1. Непосредственный контакт частиц наполнителя-проводника.
2. Эмиссия электронов наполнителя через зазоры между частицами (туннельный эффект)[2].

© Ал.А. Плугин, 2013



3. Механизм проводимости через, например, полимерные диэлектрики может носить как ионный, так и электронный характер [3]. Однако, на наш взгляд, величиной проводимости самого полимерного связующего.

4. можно пренебречь, так как она на несколько порядков меньше проводимости компонентов и проводимости за счет туннельного эффекта.

Перспективным вопросом является поиск связующего с относительно высоким показателем электропроводности, что будет иметь эффект на общую электропроводность покрытия.

Собственные исследования и анализ результатов исследования других авторов показывают, что изменение концентрации электропроводящего наполнителя прямо пропорционально изменению электропроводности покрытий. Кроме того на электропроводность покрытий оказывает влияние степень дисперсности наполнителя, наличие оксидных пленок, температура и другие факторы.

Похожим механизмом электропроводности обладают электропроводные бетоны – бетэлы. В работе [4] показано, что при увеличении концентрации углерода с 250 до 500 кг/м<sup>3</sup> удельное электрическое сопротивление бетэла падает более чем в 10<sup>3</sup> раз.

**Выбор типа связующего.** В настоящее время существуют полимеры с различными электро-физическими характеристиками. Современные полимеры могут быть как диэлектриками, полупроводниками, так и проводниками и даже сверхпроводниками. Рассмотрим все возможные варианты.

Обычные полимеры такие как полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид являются диэлектриками с высоким удельным электрическим сопротивлением  $1 \cdot 10^{16}$  Ом·м.

Для использования полимеров в качестве связующего вещества для электропроводящих материалов с 50-х годов к ним начали добавлять порошки металлов, сажу, графит, различные волокна.

В 70-х годах учеными исследующими полиацетилен Э.Дж. Хайгером, Э.Г. Мак-Диармидом и Х. Ширакавой [5] удалось создать полимер с свойствами полупроводника с удельным электрическим сопротивлением  $10^{11} - 10^7$  Ом·м. В 1963 году группе австралийских ученых удалось достигнуть удельного электрического сопротивления для йодо-легированного полипиррола 0,3 Ом·м [6].

Было предложено множество других полимеров, имеющих внутреннюю проводимость, в частности, полианилин и политиофен с электрической про-

водимостью от  $10^{-8}$  до  $10^{-6}$  См/м. Кроме того, хорошо изученные классы органических проводящих полимеров представляют: полианилин, поли-сульфид-фенилена, а также поли-пара-фенилен-винилен (ППВ) [7].

Работы А.А. Берлина сыграли основополагающую роль в синтезе полимеров с сопряженными связями, которые при направленном синтезе и/или определенной модификации могут обладать широким спектром электрофизических характеристик [8].

Таким образом, следует отметить, что в настоящее время есть техническая возможность использовать электропроводящие полимеры для экранирования электрического тока на строительных конструкциях, однако в силу своей очень высокой стоимости это нецелесообразно.

Отметим, что одним из самых важных критериев предъявляемых к связующему электропроводящих покрытий является доступность и низкая стоимость. Более целесообразно использовать недорогое связующее-диэлектрик в композиции с электропроводящим компонентом.

По литературным данным в качестве связующего в электропроводящих покрытиях используются эпоксидные, акриламидные, фенолформальдегидные, карбамидоформальдегидные смолы, полиэфиры, полиуретаны, кремнийорганические полимеры, поливинилацетат, сополимеры винилацетата и винилхлорида и т.д. [2].

В работе [9] предложены саморегулируемые электропроводящие композиционные материалы на основе полиолефинов. Данные составы используются для создания подогревательных элементов в машиностроении.

В качестве электропроводящих компонентов использованы мелкодисперсный кокс 15 об. % + 0,5 об. % высокодисперсного графита. Данные составы обладают высокой стабильностью удельного электрического сопротивления.

Известны составы электропроводящих клеев и шпаклевок, связующим веществом для которых является калиевое жидкое стекло. Недостатком указанных составов является особенность технологии изготовления, которая заключается в отверждении состава с помощью выдержки его при высокой температуре до 300 °С.

Такая технология не позволяет изготавливать электропроводящие покрытия зданий и сооружений [10].

Известна также антикоррозионная цинксиликатная краска В-ЖС-41, разработанная ЛНПО Пигмент.

Она представлена в виде трех компонентов: основа (жидкое калиевое стекло), пигментная смесь (алюминиевый порошок и каолин) и порошок цинка.

Назначение данной краски – создание протекторной защиты металлических сооружений.

К недостаткам данного состава следует отнести наличие трёх компонентов, что усложняет технологию приготовления краски.

Кроме того, при создании краски не стояла задача достижения низких величин удельного электрического сопротивления и возможности нанесения данной краски на бетон.

Наиболее доступными, недорогими связующими из перечисленных является: карбаминоформальдегидные и акриламидные смолы. Кроме того, автором предлагается в качестве альтернативы перечисленным связующим использовать натриевое и калиевое жидкое стекло.

Жидкое стекло (натриевое и калиевое) представляет собой коллоидный водный раствор силиката натрия или калия  $R_2O \cdot mSiO_2$ , где  $m$  – модуль жидкого стекла,  $R$  – натрий (Na) или калий (K) [11]. Должно отвечать требованиям: натриевое – ГОСТ 13078-81, калиевое – ГОСТ 18958-71.

Для получения составов высокой прочности натриевое жидкое стекло отверждается кремнийфтористым натрием  $Na_2SiF_6$  для кислотоупорных цементов и кремнефтористоводородной кислотой  $H_2SiF_6$ , для однорастворной силикатизации грунта. Недостатком натриевого жидкого стекла является его низкая водостойкость, а также существенное высолообразование на его поверхности. К положительным качествам данного материала можно отнести его достаточно низкую стоимость и большую распространенность.

В отличие от натриевого, калиевое жидкое стекло является водостойким материалом, на поверхности отсутствуют высолы и используется как связующее в силикатных красках [11 – 14].

Для получения прочных пленок в силикатных красках на основе калиевого жидкого стекла используются пигменты и наполнители, которые по активности разделяются на следующие группы: высокоактивные, активные, пониженной активности, пассивные, нейтральные [13].

Высокоактивные пигменты, такие как известь-пушенка, окись магния, сурик свинцовый, белила свинцовые, не могут использоваться в силикатных красках, так как они способствуют быстрому свертыванию стекла и концентрированию образовавшегося геля вокруг комочков.

Поэтому в своих дальнейших экспериментальных исследованиях будут применяться следующие наполнители и пигменты: активные – белила цинковые, окись цинка (ZnO), цинковая пыль, алюминиевая пудра, доломит, маршалит; пониженной активности – мел, железистоокисные пигменты, тальк.

Следует также отметить, что согласно исследованиям проведенными К.И. Карасевым и Б.М. Ябло, наиболее атмосферостойкими являются те покрытия содержащие в своей пигментной смеси наполнители и пигменты как активные, так и пониженной активности при примерном соотношении 1 : 5.

**Выбор типов электропроводящего компонента (наполнителя).** Проанализируем различные электропроводящие наполнители, учитывая изложенные выше критерии к разрабатываемым составам. Электропроводящие наполнители можно объединить в две основные группы: металлические и углеродистые.

Данные об удельном электрическом сопротивлении металлов используемых для электропроводящих материалов приведено в таблице 1 [15].

Таблица 1 – Удельное электрическое сопротивление металлов и сплавов, применяемых для электропроводящих материалов

Металл	$\rho$ , Ом·мм <sup>2</sup> /м	Металл	$\rho$ , Ом·мм <sup>2</sup> /м
Железо	0,13	Серебро	0,016
Медь	0,0175	Никель	0,087
Цинк	0,059	Титан	0,5562 – 0,7837
Алюминий	0,0271	Сталь	0,14

В источнике [16] предложено применение проводящих нестехиометрических соединений титана типа фаз внедрения TiCx, TiNx и TiCxNy (0,5 < x, x + j << 1,0) (карбидов, нитридов, карбонитридов либо других бинарных или более сложных соединений указанного элемента и различных неметаллов).

Эти перспективные наполнители отличаются высокой стойкостью к факторам внешней среды, высокой электро- и теплопроводностью, превышающей характеристики самого металла, и высокой активностью в химических реакциях на поверхности, вследствие нестехиометричности.

Однако пока данные материалы являются достаточно дефицитными и дорогостоящими. К углеродистым наполнителям относятся: сажи, графиты, технический углерод.

Эти наполнители являются дешевыми, доступными в любом регионе, обладают очень низким удельным электрическим сопротивлением (так как

углерод, как и металл обладает электронной проводимостью). Однако понижают прочность и твердость покрытий.

В источнике [17] в качестве наполнителя электропроводного бетона, силикатного кирпича, кладочных и штукатурных растворов, красок, асфальтов предлагается использовать тонкомолотый минерал шунгит.

Однако данный материал достаточно редко встречается и является более дорогостоящим нежели сажа и графит. Однако данный материал является достаточно перспективным в регионах, где широко распространен данный минерал. В качестве электропроводящего компонента в бетэлах используется сажа, железные опилки, размолотые продукты высокотемпературной обработки углей и нефти (некоторые коксы, электродная масса ЭУ и др.). Удельное сопротивление таких бетонов находится в пределах  $10^2 - 10^6$  Ом·м [4].

Для получения покрытий с удельным сопротивлением 0,02 Ом·м необходимо не менее коллоидного графита С-1 – 40 – 50 об. %, канального технического углерода ДГ-100 или смеси этих наполнителей [2].

Однако, согласно [13], графит и сажа относятся к группе пигментов и наполнителей нейтральных по отношению к калиевому жидкому стеклу.

Они не способны вступать в реакцию с жидким стеклом или сорбировать на своей поверхности молекулы силикогеля, поэтому в их присутствии внутренняя структура покрытия становится менее устойчивой к действию атмосферных факторов. В то же время в [14] в качестве черного пигмента в силикатных красках рекомендуется использовать сажу.

Таким образом, существуют неоднозначные мнения по поводу возможности применения углеродсодержащих пигментов в силикатных составах, поэтому считаем целесообразным проведение дальнейших экспериментальных исследований с углеродсодержащими пигментами в смеси с другими активными пигментами и наполнителями для получения покрытий пониженной электропроводности и высокой долговечности в атмосферных условиях.

**Разработка состава электропроводящих покрытий.** Для оптимизации первоначального подбора состава электропроводящей краски был произведен анализ патентов с покрытиями на основе полимеров с содержанием углеродных электропроводящих компонентов (табл. 2).

Кроме того, при подборе составов покрытий следует также руководствоваться технологическими требованиями к составам: толщина влажной и сухой пленки единичного слоя покрытия, консистенция (до удобоносимости), время высыхания (полимеризация), расход и др.

Таблица 2 – Электропроводящие краски, их составы и удельное электрическое сопротивление

№	Состав электропроводящей краски, масс. %:	$\rho$ , Ом·м
1	Эпоксидное связующее 8 – 20, углеродсодержащий наполнитель 11 – 39, отвердитель 0,5 – 1,5, органический растворитель остальное. Углеродсодержащий наполнитель представляет собой смесь графита и сажи в соотношении 0,1 : 1,0 [18].	$10^{-1} - 10^{-2}$
2	Связующее – бутадиен-стирольный термоэластопласт ДСТ-30 100 масс. ч., смесь печной сажи ПМЭ-80 и электропроводной сажи „Хезакарб ЭЦ” с удельной адсорбционной поверхностью 900 м <sup>2</sup> /г в соотношении 1 : (1 – 2) 26 – 30 мас. ч. и органический растворитель 600 – 700 мас. ч. [19].	$0,63 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-4}$
3	Связующее – хлорсульфированный полиэтилен 6 – 9, углеродсодержащий наполнитель 0,6 – 11, отвердитель аминного типа 4,5 – 7 и органический растворитель – остальное. Углеродсодержащий наполнитель – сажа и графит с массовым отношением 0,05 : 0,1 [20].	10 – 1
4	Синтетическое полимерное связующее (политетрафторэтилен или политрифторэтилен) 6 – 9, углеродсодержащий наполнитель 0,6 – 11; органический растворитель – остальное. Углеродсодержащий наполнитель – сажа и графит с массовым отношением 0,05 : 0,1 [21].	1 – 0,1
5	Синтетическое полимерное связующее (полиметилфенилсилоксаны) 7 – 17, углеродсодержащий наполнитель 0,7 – 16,1, отвердитель 2,5 – 5,5, органический растворитель – остальное. Углеродсодержащий наполнитель – смесь графита с сажой при массовом отношении сажи к графиту 0,05 : 0,1 [22].	$10^{-1} - 10^{-2}$
6	Пленкообразующий сополимер 13,0 – 15,0; порошок графита 15,5 – 20,0; порошок технического углерода (сажа) 7,5 – 10,0; порошок карбонильного железа 3,0 – 4,0; органический растворитель – остальное [23].	$1,0 \cdot 10^{-2}$
7	Силикатная краска В-ЖС-41. Калиевое жидкое стекло плотностью 1,33 – 1,35 г/см <sup>3</sup> , цинковый порошок марок ГШ-1 и ПЦ-2, тиксотропная добавка-каолин, алюминиевая пудра ПАП-1 или ПАП-2, хромовый ангидрид, техническая ортофосфорная кислота и вода.	-

**Выводы.** Представлены для дальнейших исследований составы с типами связующего: натриевое жидкое стекло, калиевое жидкое стекло, карбамидная смола. Наполнитель углеродсодержащий (графит, сажа, технический углерод); металлический (алюминиевая пудра, цинковый порошок).

**Список литературы: 1.** Плугин Ал.А. Электропроводящие покрытия для защиты от электрокоррозии: обоснование конструкции защиты и требований к покрытию / Ал.А. Плугин // Вісник НТУ

„ХП” . – 2013. – № 47. – С. 100 – 105

- 2.** Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.В. Шенфиль. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
- 3.** Борисова М.Э. Физика диэлектриков: учеб. пособие / М.Э. Борисова, С.Н. Койков. – Л.: Издательство Ленинградского университета, 1979. – 240 с.
- 4.** Возможности использования электропроводного бетона (бетэла) в гражданском строительстве: обзор СибЗНИИЭП / [Л.Е. Врублевский, Е.К. Маевский, Б.Н. Долгинов и др.]. – Новосибирск: СибЗНИИЭП, 1971. – 51 с.
- 5.** Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene,  $(\text{CH})_x$  / H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Comm. – 1977. – № 16. – P. 578 – 580.
- 6.** Bolto B.A. Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole / B.A. Bolto, R. McNeill, D.E. Weiss // Australian Journal of Chemistry. – 1963. – 16(6) . – P. 1090 – 1103.
- 7.** Электропроводящие полимеры [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki>
- 8.** Мячина Г.Ф. Электропроводящие, фоточувствительные и редокс-активные полимеры: дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.06 / Галина Фирсовна Мячина. – Иркутск, 2004. – 291 с.
- 9.** Сыроватская И.К. Саморегулируемые электропроводящие композиционные материалы на основе полиолефинов: дисс. ... кандидата техн. наук: 05.02.01 „Материаловедение” / Ирина Климовна Сыроватская. – Якутск, 2001. – 158 с.
- 10.** Электропроводящие клеи и шпатлевки [Электронный ресурс] // Рецептурный справочник для электротехника. – Режим доступа: <http://elektrotehportal.ru/?s=электропроводящий+клеи>
- 11.** Горчаков Г.И. Строительные материалы: Учеб. для вузов. / Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженов. – М.: Стройиздат, 1986. – 688 с.
- 12.** Чмырь В.Д. Материаловедение для отделочников-строителей. Материалы для малярных и штукатурных работ: учеб. для ПТУ / В.Д. Чмырь. – М.: Высшая школа, 1990. – 208 с.
- 13.** Карасев К.И. Силикатные и цементные краски в отделке зданий г. Москвы / К.И. Карасев, Б.М. Ябко. – М.: Издательство литературы по строительству, 1996. – 72 с.
- 14.** Климанова Е.А. Силикатные краски / Е.А. Климанова, Ю.А. Барцевский, И.Я. Жилкин – М.: Издательство литературы по строительству, 1968. – 86 с.
- 15.** Удельное электрическое сопротивление металлов и сплавов, применяемых в электротехнике [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/>.
- 16.** Иииков А.В. Полимерные композиционные материалы с нестехиометрическими соединениями титана: получение свойства, применение в машиностроении: автореф. дисс. на соискание уч. степени д-ра техн. наук: спец. 05.02.01 „Материаловедение” / А.В. Иииков. – Барнаул, 2007. – 38 с.
- 17.** Шунгит в строительных материалах [Электронный ресурс] / «Сайт Шунгит – загадка природы». – Режим доступа: <http://shungit.in.ua/index.php/prim/stroymater.html>
- 18.** Пат. 2042694 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> C09D167/00, C09D5/24. Электропроводящая краска [Электронный ресурс] / Титомир А.К., Платонов Ю.М.; заявитель и патентообладатель ТОО „Тико”. – № 94038039/04; заявл. 01.11.1994. – опубл. 27.08.1995. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/40-44/2042694.html>
- 19.** Пат. 2012575 Российская Федерация, МПК C09D5/24, C09D109/06. Электропроводная полимерная композиция [Электронный ресурс] / Павлова Г.М., Клочков В.И., Михайлов А.М.; заявитель Ленинградское производственное объединение „Красный треугольник”, патентообладатель Павлова Г.М., Клочков В.И., Михайлов А.М. – № 4932165/05; заявл. 05.05.1991. – опубл. 15.05.1994. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/10-14/2012575.html>
- 20.** Пат. 2083618 Российская Федерация, МПК C09D123/34, C09D5/24. Электропроводный лакокрасочный материал [Электронный ресурс] / Титомир А.К., Платонов Ю.М.; заявитель и патентообладатель ТОО „Тико”. – № 95114472/04; заявл. 23.08.1995. – опубл. 10.07.1997. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/80-84/2083618.html>.
- 21.** Пат. 2083619 Российская Федерация, МПК C09D127/12, C09D127/18, C09D5/24. Электропроводный лакокрасочный материал [Электронный ресурс] / Титомир А.К., Платонов Ю.М.; заявитель и патентообладатель ТОО „Тико”. – № 95114433/04; заявл. 23.08.1995. – опубл. 10.07.1997. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/80-84/2083619.html>
- 22.** Пат. 2083622 Российская Федерация, МПК C09D183/07,

C09D5/24. Электропроводный лакокрасочный материал [Электронный ресурс] / *Титомир А.К., Платонов Ю.М.*; заявитель и патентообладатель ТОО „Тико”. – № 95114432/04; заявл. 23.08.1995. – опубл. 10.07.1997. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/80-84/2083622.html> 23. Пат. 2460750 Российская Федерация, МПК C09D133/04. Состав для электропроводящих покрытий и способ изготовления твердых электропроводящих покрытий [Электронный ресурс] / *Поляков В.В., Поляков А.В., Поляков К.В., Чертов Б.Г., Стреляев С.И.*; заявитель и патентообладатель ООО „Мед-комплект”. – № 2011115573/05; заявл. 21.04.2011. – опубл. 21.04.2011. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/24/60/2460750.html>

*Надійшла до редколегії*

УДК 699.887

**Электропроводящие покрытия для защиты от электрокоррозии: разработка составов / А.А. ПЛУГИН** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 120 – 129. – Бібліогр.: 23 назв.

У статті розглянуто механізм електропровідності електропровідних матеріалів. Зроблено критичний аналіз літературних даних про різні типи зв'язуючих і електропровідні наповнювачі, а також існуючі склади електропровідних покриттів. Визначено технологічні вимоги до складів та електрофізичні вимоги до покриттів. Обрані складові для електропровідних складів.

**Ключові слова:** електропровідне покриття, зв'язуюче, електропровідність, електрокорозія, полімер, рідке скло, силікатна фарба.

The mechanism of electrical conductivity of conductive materials is described in the article. It is performed a critical analysis of the literature data of the different types of binder and conductive filler and existing compositions of conductive coatings. There are identified technological requirements for the composition and electrical requirements for the coating. There are selected components for conductive compounds.

**Keywords:** an electrically conductive coating, binder, electrical conductivity, electrical corrosion, polymer, water glass, silicate paint.



*Д.А. ПЛУГІН*, канд. техн. наук, доц., УкрДАЗТ, Харків

## **ДОСЛІДЖЕННЯ Й РОЗВИТОК КІЛЬКІСНИХ УЯВЛЕНЬ ПРО МІКРОСТРУКТУРУ СТАЛІ: МЕХАНІЗМ ЗНОШУВАННЯ Й ТРІЩИНОУТВОРЕННЯ ЗАЛІЗНИЧНИХ РЕЙОК**

Представлені нові теоретичні положення, і теорії механічних властивостей сталі, зокрема рейок, на основі реальної структури і електроповерхневих властивостей, явищ і процесів. Встановлено, що руйнування кристалічної решітки металу може відбуватися як шляхом відриву атомів, при якому решітки відразу розпадаються на дві частини, так і шляхом зсуву атомів, при якому решітка, поступово деформуючись, розпадається тільки після значного викривлення. Доведено, що наявний на рейці електричний потенціал створює в ній додаткові механічні напруги.

**Ключові слова:** залізнична рейка, ферит, цементит, мікроструктура, електроповерхневий потенціал, міцність, тріщина, руйнування.

**Постановка проблеми.** Однією з проблем експлуатації рейкової колії в залізничних тунелях є корозія, у тому числі електрокорозія від струмів витоку, та механічний знос рейок і рейкових скріплень, які в частині тунелів відбуваються дуже інтенсивно і завдають значних збитків. Вплив багатьох факторів на інтенсивність корозії та передчасного зносу є невивченим, заходи із захисту від корозії, передбачені діючими інструктивними документами, є недосконалими.

Виходячи з викладеного, встановлення впливу різних факторів на інтенсивність корозії та знос рейок і рейкових скріплень в тунелях є невирішеною науковою проблемою, а розробка заходів з їх запобігання, обґрунтування раціональних термінів служби рейок – дуже актуальним завданням.

**Аналіз попередніх досліджень і публікацій.** Робота являє собою фрагмент досліджень [1 – 6], що спрямовані на встановлення впливу різних факторів на інтенсивність корозії та зносу елементів верхньої будови колії в залізничних тунелях.

**Метою досліджень** є розробка нових теоретичних положень і теорій механічних властивостей сталі, зокрема залізничних рейок, на основі реальної структури і електроповерхневих властивостей, явищ і процесів.

**Нові дослідження.** Згідно з металографічними дослідженнями, виконаними в [7], у процесі експлуатації в головці рейки виникає сітка поверхневих

© Д.А. Плуґін, 2013

тріщин, виявлення яких виконано за допомогою магнітного порошку. При цьому простежується тенденція зсуву смуги убік середини поверхні кочення в напрямку руху (рис. 1).

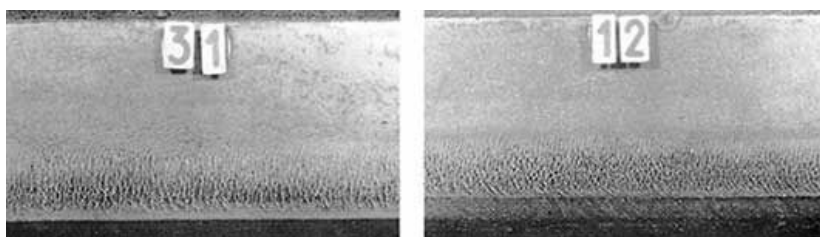


Рис. 1 – Тріщини в зоні хвилеподібного зносу головки рейки [7]

У смугі тріщин спостерігається зона хвилеподібного зносу. На різних поперечних і поздовжніх шліфах, вирізаних з рейок, зареєстровані тріщини глибиною від 0,7 до 0,9 мм, відстань між тріщинами складала приблизно 0,8 мм. Середнє збільшення довжини всіх тріщин, що досліджувалися, за рік складало від 0,32 до 0,57 мм. Відзначена зміна структури, найбільш значна в поверхні кочення, рис. 2.

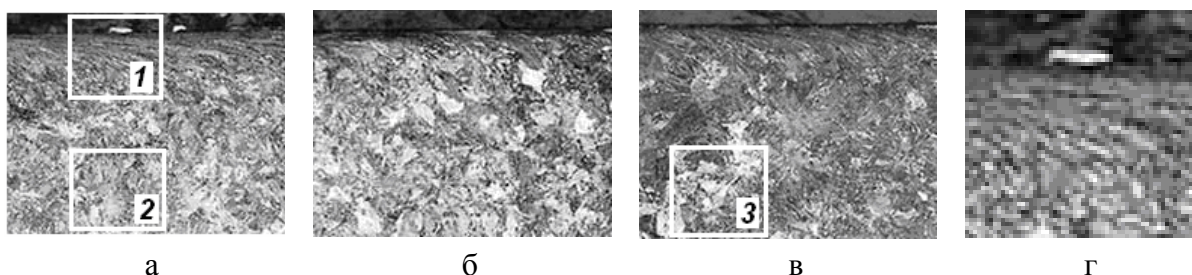


Рис. 2 – Мікроструктура сталі на поперечному шліфі внутрішньої рейки,  $\times 200$ : а – гребінь хвилі зношування; б – западина хвилі зношування; в – без хвилеподібного зносу; г – збільшений фрагмент 1 мікроструктури сталі  $\times 2000$

Згідно зі знімками на рис. 2, а – в, видимий розмір більших часток – до  $8 \text{ мм} = 8/200 = 0,004 \text{ мм} = 40 \text{ мкм}$ , видимий мінімальний –  $1 \text{ мм}$ , дійсний –  $1/200 = 0,005 \text{ мм} = 5 \text{ мкм}$ . Отже, мікроструктура сталі на цих знімках представлена на рівні зерен фериту. На рис. 2, г видима товщина ланцюжків, що нахиляються, і розмір найменших часток – близько  $1 \text{ мм}$ . Дійсна товщина –  $1/2000 = 0,5 \text{ мкм} = 5000 \text{ \AA}$ . Видимий розмір зерен близько  $1 \text{ см}$ , дійсний –  $10/2000 = 0,005 \text{ мм} = 5 \text{ мкм}$ .

Як бачимо з рис. 2, г, у поверхні головки рейки на гребені хвилі зношування спостерігається практична відсутність зерен фериту. В основному в поверхні головки рейки в цьому місці мікроструктура представлена набагато меншими частками (світлі й більш темні), які зливаються в ланцюжки, нахи-

лені до краю головки. Це обумовлене, мабуть, ковзанням цих ланцюжків у поверхневому шарі головки рейки з майже різким переходом від структури в обсязі до цього поверхневого шару.

У мікроструктурі сталі в зоні западини хвилі зношування (рис. 2, б) ланцюжкова структура й нахил ланцюжків виражені набагато слабкіше. У зоні без хвилеподібного зносу (рис. 2, в) ланцюжкова структура й нахил ланцюжків проявляються в значній мірі, однак нахил ланцюжків трохи менший, ніж в зоні під гребенем. Тобто виникнення на головці рейки поверхневого шару, що полягає із часток набагато меншого розміру, ніж зерна фериту, властиво сталі на всіх ділянках поздовжнього й поперечного профілів. Видима товщина цього шару становить 30 мкм. Дійсна товщина  $20/2000 = 0,01$  мкм = 10 нм, що відповідає середньому розміру зерна фериту в сталі (13 нм [8]).

Характерно, що невеликі частки покривають також поверхню зерен фериту й, як видно з рис. 3, а, і рис. 3, б, зв'язують їх між собою.

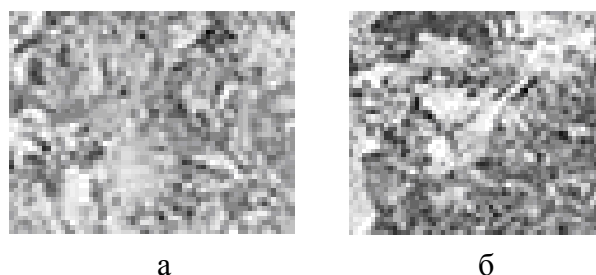


Рис. 3 – Мікроструктура сталі на поперечному шліфі внутрішньої рейки: а) збільшений фрагмент 2 мікроструктури сталі з рис. 2, а; б) збільшений фрагмент 3 мікроструктури сталі з рис. 2, в

Товщина ланцюжків, що нахилиються, і розмір найменших часток становлять приблизно 0,5 нм, або  $2500 \div 5000$  Å. Ці розміри набагато менші, ніж розміри зерен фериту (13 нм), однак суттєво перевищують середній розмір блоків фериту (700 Å) [9]. Це, а також принципово інший характер мікроструктури (зерна фериту, покриті дрібними частками, з'єднані цими частками), що відрізняється від мікроструктури сталі - дуже щільно злиті зерна фериту, свідчить про утворення на поверхні й у поверхневому шарі сталі в головці рейки структурних елементів, відсутніх у мікроструктурі ненавантаженої сталі.

Такими структурними елементами можуть бути поверхневі блоки фериту, електроповерхневий потенціал яких змінився за рахунок взаємодії з атомами кисню й установаження рівноважного (при рН 7) електроповерхневого потенціалу. Визначимо його.

Електроповерхневий потенціал за рахунок взаємодії з атомом кисню:

$$\psi_{\text{ЕП}}^0 = \frac{\psi_{0\text{Fe}} \cdot n_{\text{Fe}} + \psi_{0\text{O}} \cdot n_{\text{O}}}{\sum n} = -\frac{-1,77 \cdot 2 + 1,44 \cdot 3}{5} = -0,16 \text{ В}$$

де:  $\psi_{0\text{Fe}}$ ,  $\psi_{0\text{O}}$  – абсолютний електроповерхневий потенціал заліза та кисню;  
 $n_{\text{Fe}}$ ,  $n_{\text{O}}$  – кількість атомів заліза та кисню в молекулі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Рівноважний (при рН 7) електроповерхневий потенціал:

$$\psi_{\text{ЕП}}^0 = -0,16\text{В} - 0,059 \cdot 7 = -0,63 \text{ В}$$

Відстань між потенціалвизначальними іонами (ПВІ)  $\text{Fe}^{2+}$   $a_0$  на поверхні блоків фериту:

$$a_0 = \sqrt{\frac{d_1 z e}{\epsilon \epsilon_0 \psi_{\text{ЕП}}^0}} = \sqrt{\frac{2,2 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot |-0,63|}} \left( \frac{\text{м} \cdot \text{Кл}}{\text{В}} \right) = 35,4 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3,5 \text{ нм}$$

Сила латерального електроповерхневого відштовхування

$$f_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЕП}} = \frac{z^2 e^2 \cdot b}{4 \epsilon \epsilon_0 a_0^3} = \frac{2^2 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2 b}{4 \cdot 1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot (35 \cdot 10^{-10})^3} = 0,068 b \quad (1)$$

де:  $z$  – валентності ПВІ й ПРІ;  $\epsilon$  і  $\epsilon_0$  – відносна й абсолютна діелектричні проникності між ПВІ й ПРІ ( $\epsilon = 1$ ,  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ , Ф/м);  $e$  – заряд електрона ( $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл);  $b$  – розмір блоку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , м.

Відповідно до цих даних представлені графіки зміни сили латерального електроповерхневого відштовхування  $f_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЕП}}$  й притягання  $f_{\text{ПР}}$  в залежності від  $b$ , рис. 4.

Згідно із графіками (рис. 4), рівноважний розмір блоку фериту, що контактує з водою, рівний 400 нм (або  $4000 \text{ \AA} = 0,4 \text{ мкм}$ ), що відповідає розмірам найменших часток на рис. 2, г. Таким чином, найменші частки на рис. 2, г із середніми розмірами близько 0,5 мкм є блоками фериту з рівноважним електроповерхневим потенціалом  $\psi_{\text{ЕП}}^p = -0,67 \text{ В}$  по всіх гранях блоку.

Розглянемо механізм утворення такого рівноважного потенціалу.

При контакті сталі, що не містить окисної плівки, з повітрям молекули (атоми) кисню адсорбуються на поверхні блоків, відновлюються до аніонів  $O^{2-}$  за рахунок переходу на них електронів із блоку, рис. 5.

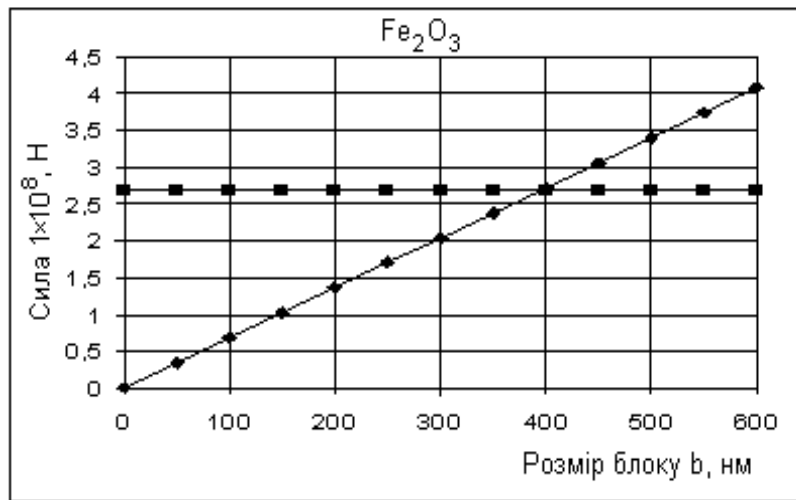


Рис. 4 – Залежність сил,  $H$ , латерального електроповерхневого відштовхування  $f_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЕП}}$  ПВІ й притягання кутового катіона  $Fe^{2+}$  до решітці блоку  $f_{\text{ПР}}$  від розміру  $b$  (м) блоку  $Fe_2O_3$

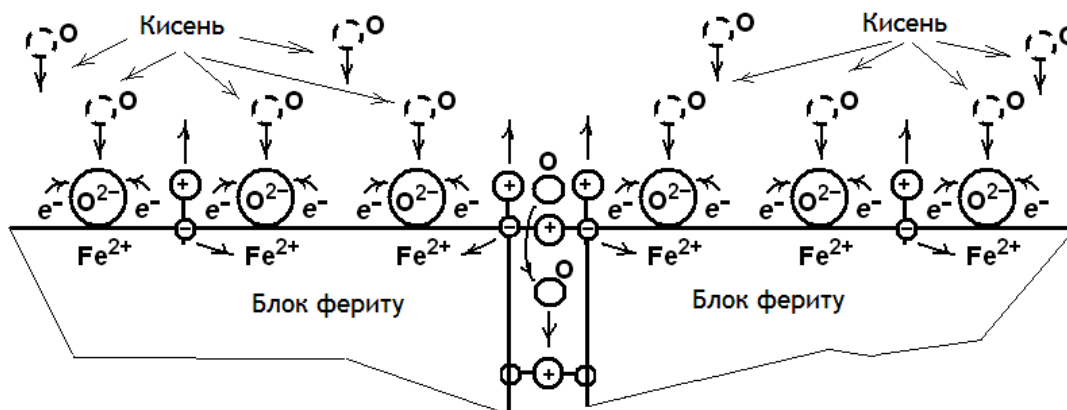


Рис. 5 – Адсорбція атомів кисню  $O$ , їх відновлення з перетворенням в аніони  $O^{2-}$  і проникання атомів кисню в прошарок протиіонів  $Fe^{2+}$

На місці збіглого електрона залишається надлишковий катіон  $Fe^{2+}$ , який стає потенціалвизначальним іоном (ПВІ) на грані блоку, що контактує з повітрям. У результаті по поверхні внутрішніх граней блоків до них спрямовуються електрони, де вони є потенціалвизначальними (ПВЕ), відновлюючи виниклі катіони  $Fe^{2+}$ , а на їхньому місці на внутрішніх гранях блоків залишаються надлишкові катіони  $Fe^{2+}$ . На нейтралізованій в такий спосіб поверхні знову адсорбуються молекули (атоми) кисню з виникненням ПВІ  $Fe^{2+}$ . При виникненні ПВІ  $Fe^{2+}$  на внутрішній поверхні блоків у прошарку протиіонів (ПРІ)  $Fe^{2+}$  виникає надлишкове поле позитивного знака, з якого витісняють-

ся, що перебували там ПРІ  $\text{Fe}^{2+}$  за межі блоку. Тут вони з'єднуються з аніонами  $\text{O}^{2-}$ , що утворювалися за рахунок відновлення, утворюючи молекули оксиду  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Діаметр атома кисню  $\text{O}$ , рівний  $2 \cdot 0,66 = 1,32 \text{ \AA}$ , менше, ніж відстань між поверхнями блоків фериту, обумовленою діаметром катіонів  $\text{Fe}^{2+}$ , рівною  $2 \cdot 0,8 = 1,6 \text{ \AA}$  [10]. У результаті адсорбовані на поверхневому блоці атоми кисню дифузійним шляхом переміщуються в прошарок ПРІ між поверхневими блоками фериту. Тут процес відновлення атомів кисню й виникнення ПВІ  $\text{Fe}^{2+}$  на блоці фериту триває доти, поки не встановиться рівноважний електроповерхневий потенціал  $\psi_{\text{ЕП}}^{\text{P}} = -0,67 \text{ В}$  по всіх гранях поверхневого блоку фериту. Ці ж блоки знаходяться між поверхневими зернами фериту.

Таким чином, у сталі поверхневий шар зерен фериту вкритий блоками фериту розмірами близько  $0,5 \text{ мкм}$  із негативним рівноважним електроповерхневим потенціалом. У зв'язку з тим, що розміри цих блоків набагато більше, ніж блоків усередині сталі, а, відповідно, поверхнева концентрація ПРІ також набагато менше. Істотне зменшення абсолютної величини рівноважного електроповерхневого потенціалу поверхневих блоків фериту, у порівнянні з електроповерхневим потенціалом блоків фериту в зерні, приводить до значного ослаблення зв'язку цих блоків із зернами. Це обумовлює можливість зсуву поверхневих блоків під впливом навантаження від колеса. Механізм такого зсуву полягає в наступному.

На поверхневих блоках фериту перебувають гідратовані ПРІ  $\text{Fe}^{2+}$ , так що між поверхнями колеса й рейки перебувають два рівноважні ПЕШ, що контактують один з одним через гідратовані ПВІ  $\text{Fe}^{2+}$ , пов'язані з ПВІ  $\text{OH}^-$  (на границі з водою). У результаті навантаження від колеса сприймається цими ПВІ.

Сила, передана на один такий ПВІ при їхній поверхневій концентрації  $n$  дорівнює:

$$f_{\text{ЕД}} = \frac{\sigma_{\text{H}}}{n} = \frac{6,25 \cdot 10^8}{1,61 \cdot 10^{17}} \left( \frac{\frac{\text{H}}{\text{M}^2}}{\frac{1}{\text{M}^2}} = H \right) = 3,88 \cdot 10^{-9} = 0,39 \cdot 10^{-8} \text{ Н},$$

де  $\sigma_{\text{H}}$  – напруга в головці рейки від навантаження на вісь  $25 \text{ т}$ ,  $\sigma_{\text{H}} = 625 \text{ МПа}$  [4].

Сила  $f_{\text{ЕД}}$  перевищує силу зв'язку між  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{OH}^-$  у цьому контакті  $f_{\text{ПР}}$ , рівну  $0,35 \cdot 10^{-8} \text{ Н}$  [4]. Тим більше, ця сила перевищує суттєво меншу силу зв'язку молекули води з ПВІ й ПРІ (іон – дипольна взаємодія набагато слабкіше іон – іонної при порівнянності відстаней між ними). Для більш реального уявлення про ці сили, визначимо міцність одиничного контакту й напругу в ньому від прикладеної від колеса сили:

Міцність одиничного контакту  $\text{Fe}^{2+} - \text{OH}^-$  дорівнює:

$$R_{\Phi} = \frac{f_{\text{ПР}}}{a_{\text{Fe}}^2} = \frac{0,35 \cdot 10^{-8}}{1,6^2 \cdot 10^{-20}} \left( \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \right) = 1,37 \cdot 10^{11} \left( \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \right) = 137000 \text{ МПа},$$

що відповідає теоретичній міцності сталі (або модулю її пружності), де  $a_{\text{Fe}}^2$  – площа іона  $\text{Fe}^{2+}$  у кристалічних решітках фериту.

Напруга, передана на ПВІ, дорівнює:

$$\sigma_{\Phi} = \frac{f_{\text{ЕД}}}{a_{\text{Fe}}^2} = \frac{0,39 \cdot 10^{-8}}{1,6^2 \cdot 10^{-20}} \left( \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \right) = 1,52 \cdot 10^{11} \left( \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \right) = 152000 \text{ МПа},$$

що також порівнянне з теоретичною міцністю й перевищує міцність одиничного контакту  $\text{Fe}^{2+} - \text{OH}^-$ .

Таким чином, навантаження від колеса приводить до руйнування одиничних гідратованих контактів і сплющує ПЕШ між колесом і головкою рейки, перетворюючи його в ПЕШ із одним загальним шаром ПРІ  $\text{OH}^-$ .

Стиснення ПЕШ на поверхні головки рейки з подвоєнням кількості ПРІ в ньому під колесом приводить до виникнення надлишкового заряду ПРІ на поверхні зерна, що контактує з водою. Латеральна рухливість цих ПРІ приводить до їхнього рівномірного перерозподілу по всій поверхні зерна, у результаті чого надлишкова концентрація ПРІ на кожній грані буде менше в 6 разів і складе  $1,61 \cdot 10^{17} / 6 = 0,27 \cdot 10^{17} \text{ 1/м}^2$ , при цьому встановлюється рівноважний електроповерхневий потенціал  $\psi_{\text{ЕП}}^{\text{P}} = 1,36 / 6 = 0,23 \text{ В}$ .

Відповідно, поверхнева концентрація надлишкових ПВІ складе:

$$n = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \psi_{\text{ЕП}}^{\text{P}}}{d_1 \cdot ze} = \frac{1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot |-0,23|}{2,33 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{7,46 \cdot 10^{-29}} = 0,27 \cdot 10^{17} \left( \frac{1}{\text{м}^2} \right),$$

а відстань між ними:

$$a_0 = \sqrt{\frac{1}{n}} = \sqrt{\frac{1}{0,27 \cdot 10^{17}}} = \sqrt{3,72 \cdot 10^{-17}} = 6,1 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 6,1 \text{ нм}$$

де  $d_1$  – відстань між ПВІ й ПРІ (м).

Величина  $d_1$  дорівнює сумі радіусів катіона  $\text{Fe}^{2+}$  і аніона  $\text{OH}^-$ :

$$d_1 = (0,8 + 1,53) \cdot 10^{-10} = 2,33 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Сила відштовхування між блоками в смузі блоків, що ковзають, довжиною  $l$ , яка виникає на чотирьох поздовжніх гранях з шести та передається на крайні зерна, дорівнюватиме:

$$F_{\text{ЛАТ.ГР}}^{\text{ЕП}} = 4 \cdot \frac{z^2 \cdot e^2 \cdot l}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \cdot a_0^3} = 4 \cdot \frac{4 \cdot 2,56 \cdot 10^{-38} \cdot 4000 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1,1116 \cdot 10^{-10} \cdot 85^4 \cdot 10^{-40}} = 0,014 \text{ Н}$$

Торцева сила, що притягує крайні блоки до суміжних зерен кристалічної решітки:

$$F_{\text{ПР.Б}} = 2f_{\text{ПР}} \frac{l^2}{a_0^2} = 2 \cdot 1,45 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{4000^2 \cdot 10^{-20}}{85^2 \cdot 10^{-20}} = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ Н,}$$

де:  $f_{\text{ПР}}$  – сила притягання між ПВЕ й ПРІ  $\text{Fe}^{2+}$  в одиничному контакті між блоками в зерні фериту, Н [4].

Як бачимо, латеральна сила відштовхування між іонами перевищує силу, що притягає крайні блоки до решітки, отже, смуга поверхневих блоків повинна видавлюватися з під колеса по сторонах. Однак цьому зсуву перешкоджають триваючі смуги поверхневих іонів, у результаті чого кожне зерно виявляється під дією зустрічних сили виштовхування й сили, що перешкоджає виштовхуванню, які складаються алгебраїчно залежно від напрямків. Найбільша результуюча сила, що видавлює блок, виникає на перехідному майданчику між горизонтальною й бічною поверхнями головки рейки. Результуючу силу видавлювання при цьому можна представити як:



$$F_{\text{ОТР}} = 2F_{\text{ЛАТ.ГР}}^{\text{ЕП}} \cdot \cos 45^\circ = 1,41 \cdot F_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЕП}} = 1,41 \cdot 0,014 = 0,02 \text{ Н}$$

Так як сила електроповерхневого відштовхування між блоками значно перевищує силу, що притягає блок до зерна, у шар, що зміщується, блоків (ланцюжок) будуть залучатися інші шари блоків, які стають доступними кисневим атомам і воді, і потенціали яких стають рівними  $-0,67 \text{ В}$ .

При цьому встановлюється рівноважний стан:

$$F_{\text{ЛАТ.ГР}}^{\text{ЕП}} = F_{\text{ПР.Б}} \cdot N_{\text{СМ}} \quad (2)$$

звідки число шарів блоків, що залучаються в зсув дорівнює:

$$N_{\text{СМ}} = \frac{F_{\text{ЛАТ.ГР}}^{\text{ЕП}}}{F_{\text{ПР.Б}}} = \frac{0,014}{0,000064} = 219 \quad (3)$$

Зона зсуву блоків розподіляється під кутом  $45^\circ$  від контакту уздовж рейки, рис. 6.

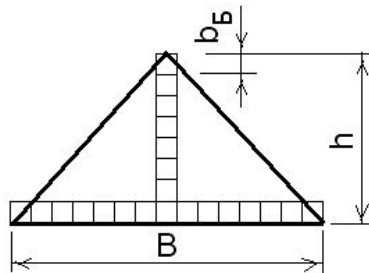


Рис. 6 – Зона залучення блоків у зсув під дією навантаження від колеса

Кількість ланцюжків блоків, що залучаються в зсув під впливом навантаження від колеса, можна визначити за схемою на рис. 6. Ця кількість блоків визначиться половиною добутку блоків по висоті  $h$  зони зсуву на кількість блоків по ширині зони зсуву  $B$ :

$$N_{\text{СМ}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{b_B} \cdot \frac{B}{b_B} = \frac{h \cdot 2h \cdot \text{tg} 45^\circ}{2b_B^2} = \frac{h^2 \text{tg} 45^\circ}{b_B^2} \quad (4)$$

Підставимо це вираження в (3):

$$\frac{h^2 \text{tg} 45^\circ}{b_B^2} = \frac{F_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЕП}}}{F_{\text{ПР.Б}}} \quad (5)$$

Із цього рівняння висота  $h$  визначиться вираженням:

$$h = \sqrt{\frac{F_{\text{ЛАТ.ГР}}^{\text{ЕП}} \cdot b_{\text{Б}}^2}{F_{\text{ПР.Б}} \cdot \text{tg} 45^\circ}} = \sqrt{\frac{0,014 \cdot 4000^2 \cdot 10^{-20}}{6,4 \cdot 10^{-5} \cdot 1}} = 5,92 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 5,9 \text{ мкм} \quad (6)$$

що відповідає висоті шару, що зміщується, блоків фериту на поперечному профілі.

Це свідчить про коректність розкритого механізму зношування головки рейки по вертикалі. Таким чином, механізм зношування головки рейки по вертикалі полягає в тому, що під впливом навантаження від колеса сплющуються ПЕШ на поверхневих блоках і колесі, що приводить до збільшення концентрації ПРІ в них і виникненню сили латерального електроповерхневого відштовхування між блоками на поверхні головки рейки, яка зміщує шари й витісняє крайні блоки на верхньому закругленні головки назовні й усередину колії. Блоки, що витісняються усередину колії будуть зрізатися ребордою колеса, а блоки, що витісняються назовні, будуть приводити до наростання.

На відміну від зсуву блоків фериту в поперечному профілі, де сила, латерального електроповерхневого відштовхування між блоками, тобто сила їх витиснення  $f_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЕП}}$ , долає силу зв'язку між блоками  $F_{\text{ПР.Б}}$ , і при цьому відбувається витиснення на кромку головки рейки, зсув блоків у поздовжньому напрямку головки рейки відбуватися не може, тому що крайових блоків у цьому випадку немає, і зсуву перешкоджає лобовий опір зустрічних блоків і зерен. У результаті у формулі для сили латерального електроповерхневого відштовхування величина  $l$  буде не постійною, як у поперечному профілі, а змінною

$$F_{\text{ЛАТ.ГР}}^{\text{ЕП}} = \frac{4z^2 e^2 b_{\text{Б}} l}{4\pi\epsilon\epsilon_0 a_0^4} = \frac{4 \cdot 2^2 \cdot 2,56 \cdot 10^{-38} \cdot 13 \cdot 10^{-6} l}{1,116 \cdot 10^{-10} \cdot 81^4 \cdot 10^{-40}} = 11,16 \cdot l \quad (7)$$

Відповідно, їй перешкоджає сила відриву зерна під таким же кутом, але в протилежному напрямку, у зв'язку із чим тангенсом кутів зневажимо:

$$F_{\text{ПР.З}} = 2 \cdot f_3 \cdot N_3 = 2 \cdot 1,45 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{13^2 \cdot 10^{-12}}{23,1^2 \cdot 10^{-20}} = 0,78 \text{ Н} \quad (8)$$

Рівність сил:

$$F_{\text{ЛАТ.ГР}}^{\text{ЕП}} = F_{\text{ПР.З}}, \quad 11,16 \cdot l = 0,78, \quad l = 0,78/11,16 = 0,069 \text{ м} = 6,9 \text{ см}, \quad (9)$$

що відповідає даним про довжину хвилі короткохвильового хвилеподібного зносу  $1 \div 10$  см [11].

Слідом за видавлюванням першого зерна на поверхню головки рейки відбувається поступове видавлювання інших зерен, у результаті чого накопичується хвиля зношування зазначеної довжини. Подібно цій же формулі встановлюється рівняння сил видавлювання блоку над поверхнею рейки:

$$F_{\text{ПР.Б}} = 2 \cdot f_B \cdot N_B = 2 \cdot 1,45 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{4000^2 \cdot 10^{-20}}{35^2 \cdot 10^{-20}} = 0,00038 \text{ Н} \quad (10)$$

$$F_{\text{ЛАТ.ГР}}^{\text{ЕП}} = \frac{4 \cdot 2^2 \cdot 2,56 \cdot 10^{-38} \cdot 4000 \cdot 10^{-10} l}{1,116 \cdot 10^{-10} \cdot 81^4 \cdot 10^{-40}} = \frac{1638 \cdot 10^{-45} \cdot l}{4,79 \cdot 10^7 \cdot 10^{-50}} = 34,2 \cdot 10^{-2} \cdot l = 0,342 \cdot l \quad (11)$$

Рівність сил:

$$F_{\text{ЛАТ.ГР}}^{\text{ЕП}} = F_{\text{ПР.Б}}, \quad 0,342 \cdot l = 0,00038, \quad l = 0,00038/0,34 = 0,0011 \text{ м} = 1,1 \text{ мм}, \quad (12)$$

що відповідає відстані 0,8 мм між тріщинами, рис. 1.

Блок витісняється з поверхневого шару блоків на зерні фериту, при цьому на місці витиснутого блоку утворюється в цьому шарі поперечна (по ширині головки рейки) щілина шириною 400 нм. У цю щілину відразу проникає вода й на поверхні блоків фериту, що оголилися під цією щілиною встановлюється рівноважний електроповерхневий потенціал  $-0,67$  В.

У результаті зменшується кількість контактів утворених одиничними осередками, з поверхневим зерном. Катіони  $\text{Fe}^{2+}$  у цих осередках оголюються. Прошарок між зернами фериту є доступним для проникання в нього молекул води. Останні гідратують катіони, що звільнилися,  $\text{Fe}^{2+}$ , що викликає розклинення між зернами в нормальному до поверхні напрямку.

Енергія гідратації катіона  $\text{Fe}^{2+}$  дорівнює  $U^{\text{Г}} = 1875$  кДж/моль. Робота розриву суміжного зв'язку  $\text{Fe}^{2+}$  – ПВЕ дорівнює  $U_{\text{Р}} = f d_1$ . З рівняння  $f d_1 = U^{\text{Г}}$  знаходимо:

$$f = \frac{U^{\Gamma}}{d_1} \quad (13)$$

Кількість контактів із осередків пропорційно щільності поверхневого заряду, а отже, величині електроповерхневого потенціалу.

Останній для зерен фериту усередині сталі дорівнює  $-1,77$  В, а для поверхневих зерен  $-0,67$  В, тобто число катіонів, що звільнилися,  $\text{Fe}^{2+}$  пропорційно  $(1,77 - 0,67)/1,77 = 0,62$  В, а число збережених контактів  $\text{Fe}^{2+}$  – ПВЕ поверхневих зернах - пропорційно  $0,38$  В.

Виходячи із цього співвідношення рівняння (13) прийме вигляд:

$$0,38 f d_1 = 0,68 U^{\Gamma} \quad (14)$$

Величина сили розриву зв'язку  $\text{Fe}^{2+}$  – ПВЕ із цього рівняння дорівнює:

$$f = \frac{0,62 \cdot 1875000}{0,38 \cdot 2,52 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \left( \frac{\frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}}{\frac{\text{М} \cdot \frac{1}{\text{МОЛЬ}}}{\text{М}}} = \frac{H \cdot \text{М}}{\text{М}} \right) = 1,63 \cdot \frac{1,87 \cdot 10^6}{15,2 \cdot 10^{13}} = 0,2 \cdot 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Н}$$

що суттєво вище сили зв'язку  $\text{Fe}^{2+}$  – ПВЕ  $f = 1,45 \cdot 10^{-8} \text{ Н}$ .

Таким чином, витиснення поверхневого блоку фериту із шару блоків на поверхневій зерні приводить до проникання молекул води в прошарок між зернами фериту, значному зменшенню абсолютної величини електроповерхневого потенціалу поверхневого зерна, звільненню катіонів заліза  $\text{Fe}^{2+}$  з одиничних контактів, утворених цементитовими осередками, їх гідратації й виникнення за рахунок цього сильного тиску, що розклинює, що розриває зв'язки  $\text{Fe}^{2+}$  – ПВЕ. Поверхнєве зерно відривається від тих, що лежать нижче, і процес триває. У результаті розвивається тріщина.

Визначимо додаткову силу латерального електроповерхневого відштовхування між блоками фериту в підшві рейки від потенціалу в контактному проводі. Напруженість електричного поля, створюваного струмом у контактних проводах, при напрузі  $3000$  В и відстані від контактного проводу до обробки тунелю  $h = 1$  м складе:

$$E = \frac{U}{h} \left( \frac{\text{В}}{\text{М}} \right) = \frac{3000}{1} = 3000 \frac{\text{В}}{\text{М}}, \quad (15)$$

де:  $U$  – напруга в контактних проводах, В;  $h$  – відстань від контактного проводу до обробки тунелю, м.

Відстань до підшви рейки дорівнює приблизно 10 м. Напруженість електричного поля в ланцюзі контактний провід – підшва рейки складе, відповідно, 300 В/м. Різниця потенціалів по висоті рейки між підшвою і головкою рейки складе

$$U = E \cdot h_n = 300 \cdot 0,15 = 45 \text{ В.}$$

Потенціал на підшві рейки +22,5 В, на головці –22,5 В, а електроповерхневий потенціал на підшві рейки  $22,5/24 = 0,94$  В.

У результаті, значну частину часу перед тим, як поїзд із електротягою зайде в тунель, підшва рейки буде анодом і кородуватиме. Разом з тим, позитивний потенціал на підшві рейки викликає додаткову силу латерального електроповерхневого відштовхування, яке викликає виникнення і розвиток тріщин у підшві рейки.

### **Висновки.**

Встановлено, що руйнування кристалічної решітки металу може відбуватися як шляхом відриву атомів, при якому решітки відразу розпадаються на дві частини, так і шляхом зсуву атомів, при якому решітка, поступово деформується, розпадається тільки після значного викривлення. Теоретичними дослідженнями і розрахунками доведено, що наявний на рейці електричний потенціал створює в ній додаткові механічні напруги, які з точки зору забезпечення міцності колії безпечні, проте сприяють виникненню первинних мікротріщин і прискоренню розвитку пластичних деформацій, а отже, зносу рейок.

**Список літератури:** 1. Плугін А.А. Аналіз впливу агресивних дій на конструкції та споруди залізниць: Верхня будова колії в залізничних тунелях / [А.А. Плугін, А.М. Плугін, Д.А. Плугін та ін.] // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – 2011. – Вип. 122. – С. 187 – 201. 2. Плугін Д.А. Оцінка можливого впливу замкненого простору в тунелі на величину потенціалу на рейці / [Д.А. Плугін, А.М. Плугін, А.А. Плугін, О.С. Тіряєв] // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – 2011. – Вип. 127. – С. 175 – 183. 3. Плугін А.А. Теоретические предпосылки создания количественной теории электрокоррозии стали и защиты от нее / [А.А. Плугин, А.Н. Плугин, Ю.Н. Горбачова и др.] // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – 2012. – Вип. 129. – С. 169 – 173. 4. Плугін Д.А. Дослідження й розвиток кількісних уявлень про мікроструктуру сталі: механічні властивості сталі залізничних рейок / Д.А. Плугін // Вісник НТУ. – 2013. – № 47 (1020). – С. 106 – 112. 5. Плугін Д.А. Коррозия верхнего строения пути в железнодорожных тоннелях: Определение сроков эксплуатации / Д.А. Плугин //

Промышленный транспорт Казахстана. – Алматы: КУПС. – 2013. – № 3 (40). – С. 13 – 19.

**6.** *Plugin D.A.* Electro-corrosion of constructions of railway tunnels / [*D.A. Plugin, A.N. Plugin, Al.A. Plugin, O.S. Borzyak*] // *Aplikovane vědecke novinky – 2013: IX Mezinar. vědecko-prakt. konf.*, 27 červ.-5 serp. 2013 p.: materialy konf. – Praha, 2013. – P. 52 – 58.

**7.** *Гейдер Р.* Исследование характера износа рельсов в кривой / *Р. Гейдер* // *Железные дороги мира.* – 2001. – № 12. – С. 67 – 73.

**8.** Анализ ферритного зерна в малоуглеродистой стали ASTM E 112 plate I, ASTM E 1382 [Электронный ресурс] / ПРЕСС-РЕЛИЗ № 12. – Режим доступа: [http://siams.com/releases/solutions/grain\\_astm.pdf](http://siams.com/releases/solutions/grain_astm.pdf).

**9.** *Плугин А.Н.* Механизмы формирования структуры, прочности и долговечности стали и железобетона на основе электроповерхностного потенциала простых веществ / [*А.Н. Плугин, А.А. Плугин, Д.А. Плугин и др.*] // *Науковий вісник Луганського національного аграрного університету. Збірник наукових праць. Серія Технічні науки.* – Луганськ: Будівництво. – 2010. – С. 250 – 270.

**10.** *Равдель А.А.* Краткий справочник физико-химических величин / [Под. ред. *А.А. Равделя, А.М. Пономаревой*]. – [8-е изд., перераб.]. – Л.: Химия. – 1983. – 231 с.

**11.** *Немпе Т.* Rail grinding as an integral part of technically and economically efficient track maintenance / *Т. Немпе, Т. Siefer* // *Rail Engineering International.* – 2007. – № 3. P. 6 – 12.

*Надійшла до редколегії 05.11.13*

УДК 625.143:620.193.7

**Дослідження й розвиток кількісних уявлень про мікроструктуру сталі: механізм зношування й тріщиноутворення залізничних рейок / Д.А. ПЛУГІН** // *Вісник НТУ «ХПІ».* – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 130 – 143. – Бібліогр.: 11 назв.

Представлены новые теоретические положения и теории механических свойств стали, в частности железнодорожных рельсов, на основе реальной структуры и электроповерхностных свойств, явлений и процессов. Установлено, что разрушение кристаллической решетки металла может происходить как путем отрыва атомов, при котором решетки сразу распадаются на две части, так и путем смещения атомов, при котором решетка, постепенно деформируясь, распадается только после значительного искривления. Доказано, что имеющийся на рельсе электрический потенциал создает в нем дополнительные механические напряжения.

**Ключевые слова:** железнодорожный рельс, феррит, цементит, микроструктура, электроповерхностный потенциал, прочность, трещина, разрушение.

Presented new theoretical concepts and theories of the mechanical properties of steel, particularly railway rails, based on the real structure and surface electrical properties, phenomena and processes. Found that the destruction of the crystal lattice of the metal can occur through separation of the atoms, wherein the lattice immediately split into two parts, and by displacing atoms, wherein the lattice is gradually deformed, decays only after a significant curvature. It is proved, that an on railway rails electric potential it creates additional mechanical strain.

**Keywords:** railway rails, ferrite, cementite, microstructure, electrosurface potential, strength, crack, destruction.

**В.А. СУВОРИН**, инж., ЧАО «ОРГХИМ», Северодонецк,  
**В.В. КАЗАКОВ**, д-р техн. наук, ТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк,  
**А.Д. ДОЦЕНКО**, ст. препод., ТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк,  
**А.В. СУВОРИН**, д-р техн. наук, доц.,  
ТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

## **ХЕМОСОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПО ОКСИДАМ АЗОТА (II, IV)**

В статье представлены результаты исследований в статических условиях хемосорбционной емкости отработанных никель-содержащих катализаторов по оксидам азота (II, IV). Установлено, что в условиях, близких к нормальным, удельная хемосорбционная емкость составляет  $94,56 \pm 1,38$  мг  $\text{NO}_2$  на 1 г Ni катализатора.

**Ключевые слова:** оксиды азота (II, IV), отработанные катализаторы, хемосорбционная емкость.

**Введение.** Загрязнение атмосферного воздуха отходящими газами, содержащими оксиды азота, наносит большой вред окружающей среде.

В настоящее время сложились четыре основных направления в разработке и промышленном применении способов очистки отходящих нитрозных газов [1, 2]:

1. Оптимизация существующего технологического режима для сокращения выбросов и повышения степени использования сырья в производстве.
2. Абсорбционная очистка отходящих нитрозных газов с использованием как абсорбентов воды или водных растворов щелочей.
3. Адсорбционная очистка с использованием в качестве адсорбентов силикагеля, углей и других пористых сорбентов.
4. Каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком или метаном.

Кроме того, разрабатываются новые методы, основанные на совмещении процессов утилизации отработанных металлсодержащих катализаторов и отходящих нитрозных газов с получением традиционного катализаторного сырья – водных растворов нитратов металлов [3].

Однако, абсорбционная очистка связана с расходом товарных реа-

© В.А. Суворин, В.В. Казаков, А.Д. Доценко, А.В. Суворин, 2013

ктивов (сода, щелочей) и образованием нитрат-нитритных щелоков, требующих, в свою очередь, утилизации. Ее эффективность ограничивается начальной концентрацией  $\text{NO}_x$  в очищаемом газе не менее 0,1 об. % [2]. Каталитическая очистка позволяет добиться остаточной концентрации оксидов азота на уровне санитарных норм, но, как известно, повышает себестоимость, например азотной кислоты, на 10 ÷ 12 %. Наиболее эффективны каталитическая и абсорбционная очистки для непрерывно действующих крупнотоннажных производств с постоянными технологическими параметрами очищаемых газов [4]. Адсорбционная очистка позволяет добиться остаточной концентрации оксидов азота в очищаемом газе на уровне санитарных норм [4, 5] и может быть рекомендована для малотоннажных или периодически действующих производств, характеризующихся переменной концентрацией  $\text{NO}_x$ .

**Цель работы.** Известно, что большинство отработанных твердых катализаторов имеют большую остаточную поверхность: от 1 м<sup>2</sup>/г (например, алюмоникелевые катализаторы конверсии метана) до 120 м<sup>2</sup>/г (алюмоникелевые или медь-цинк-алюминиевые катализаторы тонкой очистки сиртез-газа от оксида углерода и другие). Кроме того, механическая прочность катализаторов за время эксплуатации не меняется или уменьшается незначительно. Принципиально, подобного типа отработанные катализаторы, можно рассматривать как эффективные адсорбенты (хемосорбенты) для очистки отходящих газов, например, от оксидов азота. Повторное использование отработанных катализаторов для адсорбционной очистки позволит существенно расширить область их использования перед последующей глубокой переработкой. В данной работе приведены основные результаты определения хемосорбционной емкости отработанных никель-содержащих катализаторов (никель-хромового гидрирования и K-905D2 паровоздушной конверсии метана) по оксидам азота (II, IV). В статических условиях [5] процесс хемосорбции  $\text{NO}_x$  отработанными никель-содержащими катализаторами изучали объемным методом на установке, представленной на рисунке.

В колбу 1 загружалось 10 таблеток отработанного никель-хромового катализатора массой  $\approx 2,71$  г (45,5 масс. % NiO) и суммарным объемом  $\approx 0,37$  мл, или 4 гранулы отработанного катализатора K-905D2 массой  $\approx 10,11$  г (12,2 масс. % NiO) и суммарным объемом  $\approx 3,72$  мл.

Колба вакуумировалась до давления  $-0,8$  атм, после чего подключалась к источнику  $\text{NO}_x$  с концентрацией 3,4 об. % и степенью окисленности 70 ÷ 80 % (остальное – воздух).



Трехходовой кран 4 переключался в положение определения поглощенного объема.

Плунжер шприца 7, предназначенного для определения поглощенного объема, предварительно натирался порошкообразным графитом.

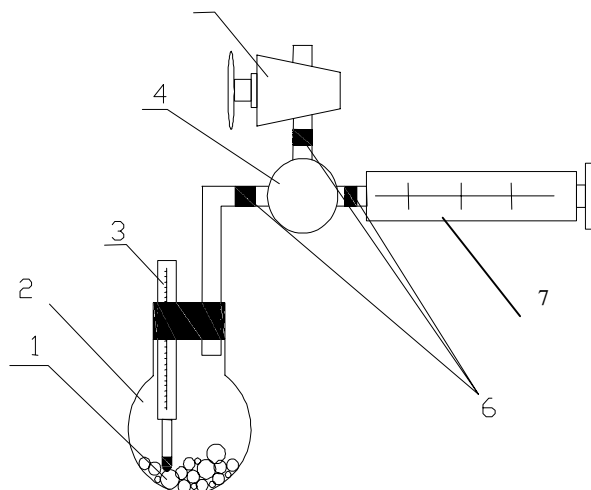


Рисунок – Установка для изучения сорбционной емкости отработанных катализаторов: 1 – катализатор; 2 – колба (полный объем 98,6 мл); 3 – термометр; 4 – 3-х ходовой кран; 5 – отсекающий кран; 6 – соединительные муфты; 7 – шприц.

При температуре  $20 \pm 0,5$  °С максимальное количество поглощенного газа катализаторами ( $V_{\text{погл}}^{\text{max}}$ ), определенное как среднее арифметическое значение 3-х параллельных экспериментов, составляет: для никель-хромового – 22,5 мл, а для К-905D2 – 18,9 мл.

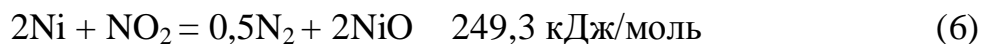
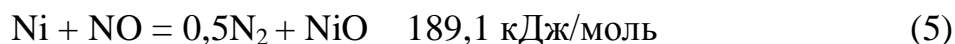
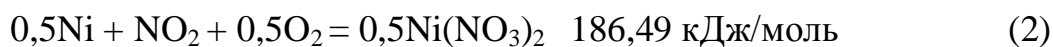
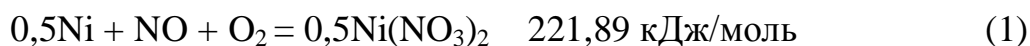
Из результатов исследований физико-химического состава никель-хромового катализатора после хемосорбции им оксидов азота (II, IV) [6] следует, что суммарная доля термодинамически запрещенных реакций (1) ÷ (4) не превышает 8 %, а реакций (5) и (6) – не менее 92 %.

Учитывая, как минимум, 2-кратное уменьшение поглощенного объема по реакциям (5) и (6) (на 1 моль поглощенного  $\text{NO}_2$  или  $\text{NO}$  образуется 0,5 моль  $\text{N}_2$ ), наибольшее количество поглощенных оксидов азота в пересчете на  $\text{NO}_2$ , рассчитанное по формуле:

$$M_{\text{max}}^{\text{погл}} = \frac{V_{\text{погл}}^{\text{max}} \cdot 2 \cdot 46}{1000 \cdot 22,4},$$

составляет: для никель-хромового катализатора 0,093 г, для К-905D2 – 0,075 г.

Для реакций (1) – (6)  $-\Delta G^0_{298}$ , равна:



Начальный объем пор катализаторов составлял для никель-хромового 193 мм<sup>3</sup>/г и для К-905D2 – 235 мм<sup>3</sup>/г.

Исходя из этого, при начальной концентрации оксидов азота в газе 3,4 об. % и предполагая полное заполнение пор катализаторов исходным нитрозным газом, количество оксидов азота в порах катализаторов, в пересчете на NO<sub>2</sub>, составляет для никель-хромового катализатора 3,65·10<sup>-5</sup> г и 1,66·10<sup>-4</sup> г для катализатора К-905D2.

Эти величины можно принять как адсорбционную емкость катализаторов по NO<sub>x</sub>, в пересчете на NO<sub>2</sub>. Тогда хемосорбционная емкость, которая рассчитана как разница между полной емкостью и адсорбционной, составит: для никель-хромового катализатора 0,09296 г или 0,0343 г NO<sub>2</sub> на г катализатора, а для К-905D-2 – 0,07483 г или 0,00741 г NO<sub>2</sub> на г катализатора. Хемосорбционная емкость, отнесенная к количеству Ni, находящегося в образцах этих катализаторов практически одинакова и, соответственно, составляет: 0,09594 и 0,09317 г NO<sub>2</sub> на 1 г Ni.

### **Выводы.**

Приведенные результаты исследований и расчетов свидетельствуют о практически одинаковой хемосорбционной емкости катализаторов по оксидам азота, которая приходится на единицу массы никеля, находящегося в катализаторе. Полученные данные могут быть использованы при расчете хемосорберов для очистки газов от оксидов азота.

**Список литературы:** 1. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды: учебн. для ВУЗов / А.И. Родионов, М.К. Клушин. – М.: Химия, 1989. – 512 с. 2. Атрощенко В.И. Технология азотной кислоты / В.И. Атрощенко, С.И. Каргин. – М.: Химия, 1970. – 495 с. 3. Суворин А.В. Экстракция никеля и кальция при хемосорбции оксидов азота модельными водными суспензиями Ni – NiO – CaO / А.В. Суворин // Интегровані технології та енергозбереження. – 2008. – № 3. – С. 102 – 109. 4. Атрощенко В.И. Технология связанного азота / [В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин и др.]. – К.: Вища школа. – 1985. – 327 с. 5. Романков Г.П. Непрерывная адсорбция паров и газов / Г.П. Романков, В.Н. Лепилин. – М.: Химия. – 1968. – 267 с. 6. Суворин В.А. Физико-химическая характеристика продукта хемосорбции оксидов азота (II, IV) отработанным никель-хромовым катализатором / [В.А. Суворин, В.И. Созонтов, В.В. Казаков и др.] // Вісник СНУ ім. В. Даля. – 2012. – № 17 (188). – С. 48 – 54.

Поступила в редколлегию 20.09.2013

УДК 546.74+661.874

**Хемосорбционная емкость отработанных никель-содержащих катализаторов по оксидам азота (II, IV) / В.А. СУВОРИН, В.В. КАЗАКОВ, А.Д. ДОЦЕНКО, А.В. СУВОРИН // Вісник НТУ «ХП».** – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 147 – 147. –Бібліогр.: 6 назв.

У статті представлені результати визначення в статичних умовах хемосорбційної ємності відпрацьованих нікельвмісних катализаторів за оксидами нітрогену (II, IV). Встановлено, що в умовах, наближених до нормальних, питома хемосорбційна ємність складає  $94,56 \pm 1,38$  мг NO<sub>2</sub> на 1 г Ni катализатора.

**Ключові слова:** оксиди нітрогену (II, IV), відпрацьовані катализатори, хемосорбційна ємність.

The article presents the results of research in static chemisorptions of the container of used nickel-containing catalysts for nitrogen oxides (II, IV). Found that in the conditions close to normal, the specific chemisorptions capacity is  $94,56 \pm 1,38$  mg per 1 g of NO<sub>2</sub> Ni catalyst.

**Keywords:** nitrogen oxides (II, IV), spent catalysts, chemisorptions capacitance.

**В.В. СУКАЧЁВ**, асс., ДГАУ, Днепропетровск,

**О.П. ЧИГВИНЦЕВА**, канд. техн. наук, доц., ДГАУ, Днепропетровск

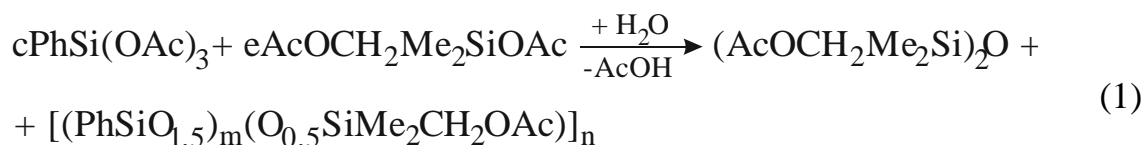
## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СОКОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОАЦЕТОКСИСИЛАНОВ. СИНТЕЗ АЦЕТОКСИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Изучено влияние технологических параметров процесса гидролитической соконденсации органоацетоксисиланов на строение ацетоксиметилсилоксанов. Осуществлен синтез ряда олигомерных ацетоксиметилсилоксанов различного строения, используемых как промежуточные продукты при синтезе различных соединений, например, кремнийорганических карбофункциональных  $\alpha$ -спиртов, которые являются исходными соединениями для получения полисилоксануретанов и других полимерных композиционных материалов с комплексом ценных свойств.

**Ключевые слова:** олигомерные ацетоксиметилсилоксаны, синтез, строение, использование, промежуточные продукты,  $\alpha$ -спирты.

**Введение.** Органосилоксаны, содержащие ацетоксиметильные группы – ацетоксиметилсилоксаны используются в качестве промежуточных продуктов при синтезе различных соединений, например, кремнийорганических карбофункциональных  $\alpha$ -спиртов различного строения, которые являются исходными соединениями для получения полисилоксануретанов и других полимерных композиционных материалов с комплексом ценных свойств [1].

**Цель данного исследования** заключается в изучении процесса гидролитической соконденсации органоацетоксисиланов – фенилтриацетоксисилана и ацетоксиметилдиметилацетоксисилана, протекающего по общей схеме:



где отношение молей  $(c/e) = 0,25 - 1,5$ ;  $m = 0,8 - 1,5$ ;  $n = 3,9 - 4,6$ ;

для выяснения влияния технологических параметров процесса (температуры гидролиза, условий конденсации, соотношения исходных мономеров в реакционной смеси) на строение получаемых ацетоксиметилсилоксанов. Исследования проводили на лабораторной установке.

© В.В. Сукачѳв, О.П. Чигвинцева, 2013

Органоацетоксисиланы получены действием уксусного ангидрида на исходные органохлорсиланы по методике [2].

На основе результатов исследования осуществлен синтез ряда олигомерных ацетоксиметилсилоксанов различного строения с использованием промышленных мономеров, а также кубовых отходов их ректификации.

**Методы исследований:**

молекулярную массу (ММ) ацетоксиметилсилоксанов определяли эбуллиоскопическим методом в бензоле с применением эбуллиографа типа ЭП-75;

показатель преломления – на рефрактометре типа RL-2;

плотность – пикнометрическим методом;

кинематическую вязкость – с использованием стеклянных вискозиметров ВПЖ-1 и ВПЖ-2;

элементный состав (Si) и содержание функциональных групп (AcO, OH) масс. %, определяли согласно стандартным методикам [3];

молекулярно-массовое распределение (ММР) олигомеров определяли методом фракционирования высаждением [4] с последующим определением ММ фракций эбуллиоскопическим методом;

**Обсуждение результатов.** Установлено, что процесс гидролитической соконденсации целесообразно проводить в две стадии.

Первую стадию – гидролиз осуществляли путем добавления воды к смеси органоацетоксисиланов при интенсивном перемешивании, что обеспечивает протекание его в гомогенных условиях (гомогенизирующим агентом является уксусная кислота, образующаяся при гидролизе). Скорость подачи воды регулировали таким образом, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась на уровне  $\pm 2$  °С от заданной.

На второй стадии продукты гидролиза подвергали силанольной конденсации. Низкая каталитическая активность уксусной кислоты в данном процессе делает необходимым его проведение при повышенной температуре – при кипении реакционной смеси. По окончании конденсации уксусную кислоту отгоняли при нормальном давлении, а выделенный гидролизат разгоняли в вакууме. В качестве дистиллята с температурой кипения 365 – 368 К (при 2,5 ГПа) получен 1,3-ди(ацетоксиметил)тетраметилдисилоксан I, являющийся продуктом гомоконденсации ацетоксиметилдиметилацетоксисилана. Физико-химические характеристики дисилоксана I хорошо согласуются с литературными данными [2].

Кубовый остаток составляют продукты соконденсации – олигомерные ацетоксиметилсилоксаны разветвленного строения: звенья, содержащие ацетоксиметильные группы, образуют ответвления, а звенья  $\text{PhSiO}_{1,5}$  образуют фрагменты различного строения (рис. 1).

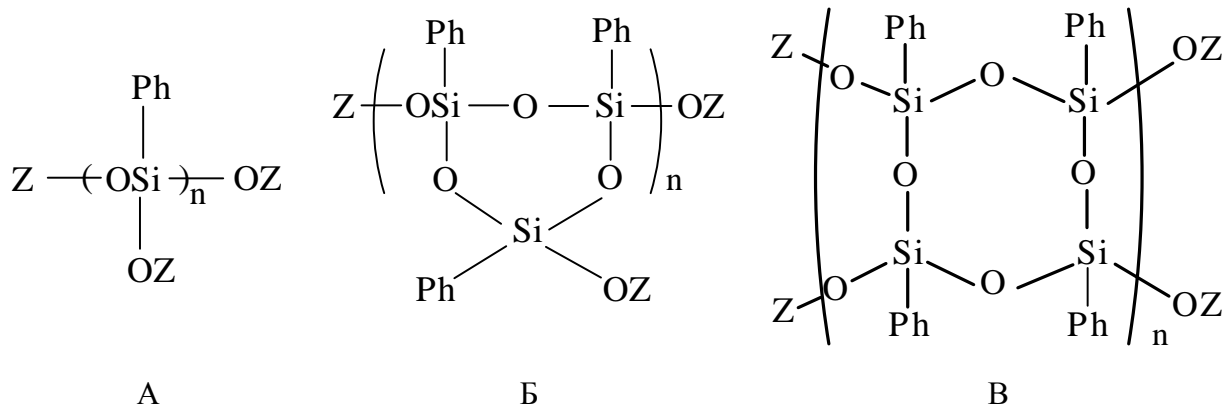


Рис. 1 – Варианты строения ацетоксиметилсилоксанов.  $Z = \text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ ,  $n \geq 1$ . Возможны также сочетания указанных структур.

Из табл. 1 виден характер влияния технологических параметров процесса гидролитической соконденсации на свойства продуктов:

- при повышении температуры гидролиза с 273 до 373 К выход дисилоксана I возрастает с 4,7 до 7,9 масс. % (опыты 1 – 4), т.е. усиливается тенденция к отдельной конденсации продуктов гидролиза используемых мономеров;

- данные опытов 5 – 9 показывают, что после двухчасового кипячения реакционной смеси характеристики ацетоксиметилсилоксанов стабилизируются, что свидетельствует о прекращении дальнейшей конденсации продуктов гидролиза;

- с увеличением отношения молей (с/е), особенно в пределах 1,0 – 1,5 (опыты 13 – 15), возрастает выход и молекулярная масса (ММ) олигомерных соединений с фенилсилоксановым блоком преимущественно циклического строения, о чем свидетельствует характер зависимости содержания АсО-групп от ММ, отражаемый экспериментальной кривой 4 на рис. 2, которая имеет тенденцию сближения с расчетными кривыми 2 и 3 для соединений типов Б и В.

Синтезированные олигомерные ацетоксиметилсилоксаны являются полидисперсными соединениями, о чем свидетельствуют кривые молекулярно-массового распределения (ММР) продукта опыта 15 (табл 1.), представленные на рис. 3.

Таблица 1 – Влияние условий процесса гидролитической соконденсации фенилтриацетоксисилана и ацетоксиметилдиметилацетоксисилана на свойства получаемых продуктов

№ опыта	Условия проведения опытов			Выход дисилоксана I, масс. %	Характеристики олигомерных ацетоксиметилсилоксанов					
	температура гидролиза, К	длительность конденсации, ч	отношение молей Ф / АМ (с / е)		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	V, сст, при 293 К	ММ	массовое содержание, %, найдено	
									Si	AcO
1	273	6	1,0	4,7	1,505	1,170	750	1220	21,08	20,8
2	298	6	1,0	5,5	1,506	1,171	800	1250	21,05	20,0
3	323	6	1,0	7,7	1,508	1,173	830	1285	21,15	19,5
4	373	6	1,0	7,9	1,509	1,175	880	1310	21,18	19,3
5	273	0	1,0	4,7	1,500	1,165	580	1050	21,08	20,8
6	273	1	1,0	4,7	1,504	1,168	670	1140	21,10	20,8
7	273	2	1,0	4,7	1,505	1,170	760	1210	21,02	20,8
8	273	4	1,0	4,7	1,505	1,170	750	1260	21,13	20,8
9	273	6	1,0	4,7	1,505	1,170	770	1220	21,05	20,8
10	273	2	0,25	37,9	1,487	1,134	86	900	20,68	25,2
11	273	2	0,33	33,9	1,488	1,135	100	940	20,82	24,8
12	273	2	0,5	18,3	1,492	1,143	260	1010	20,95	24,5
13	273	2	1,0	4,7	1,505	1,170	760	1235	21,05	20,8
14	273	2	1,3	1,4	1,511	1,181	1930	1330	21,12	19,0
15	273	2	1,5	0,5	1,514	1,188	2390	1415	21,30	17,6

Примечание: Ф – PhSi(OAc)<sub>3</sub>; АМ – AcOCH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>SiOAc

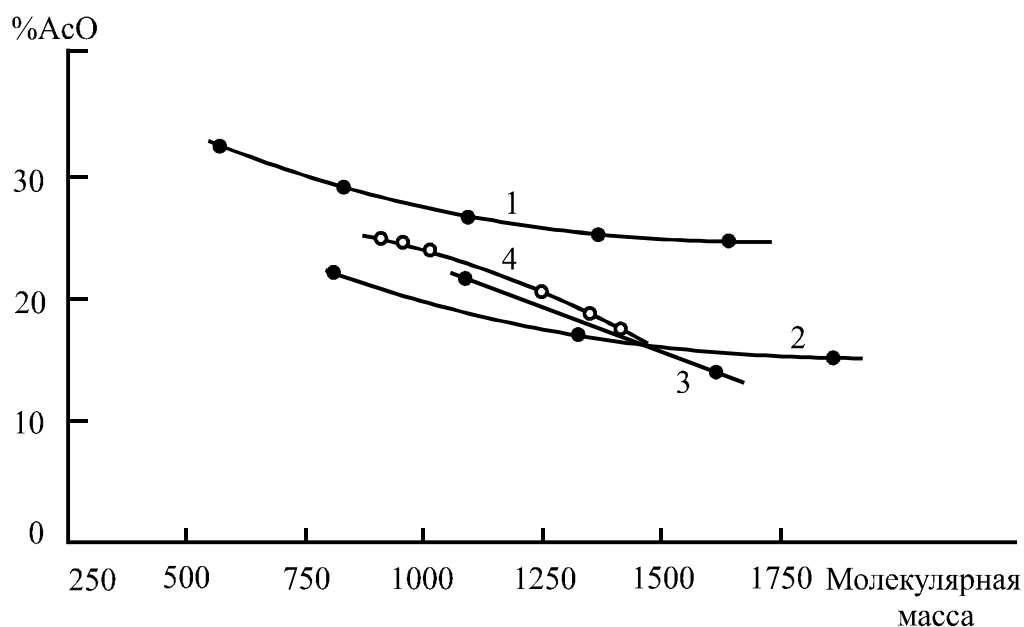


Рис. 2 – Зависимость содержания АсО-групп (масс. %) от ММ ацетоксиметилсилоксанов: 1, 2, 3 – расчетные кривые соответственно для соединений типа А, Б, В; 4 – экспериментальная кривая

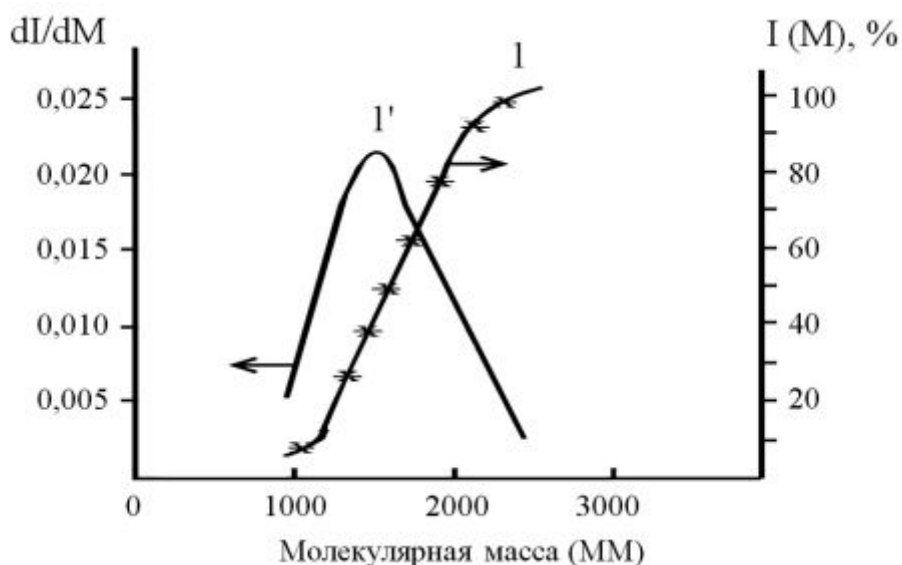
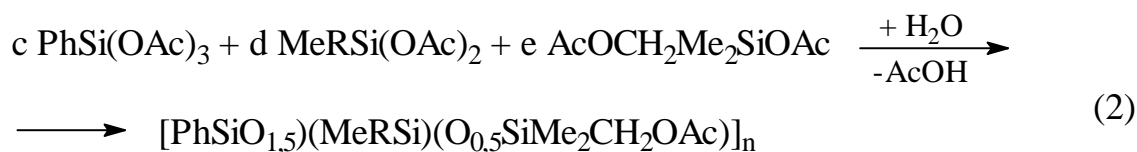


Рис. 3 – Интегральная (1) и дифференциальная (1') кривые ММР ацетоксиметилсилоксана (опыт 15, табл. 1)

Результаты изучения процесса гидролитической соконденсации фенилтриацетоксисилана и ацетоксиметилдиметилацетоксисилана, выполненного



выше, легли в основу синтеза ацетоксиметилсилоксанов различного строения. При этом использованы, помимо вышеуказанных, метилфенилдиацетоксисилан и метил- $\gamma$ -трифторпропилдиацетоксисилан:

где отношение молей  $(c/d/e) = 1$ ;  $R = \text{Ph}, \gamma\text{-CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ;  $n = 2,7 - 3,2$ .

Процесс осуществляли при оптимальных условиях, найденных ранее, путем добавления воды к смеси органоацетоксисиланов при 273 – 283 К при интенсивном перемешивании с последующей конденсацией при кипячении реакционной смеси в течение 2 – 3 ч, а затем удалением летучих продуктов гидролиза отгонкой сначала при атмосферном давлении, а потом в вакууме. Состав реакционных смесей, строение и физико-химические характеристики выделенных ацетоксиметилсилоксанов приведены в табл. 2 и 3. Данные анализа на содержание кремния и AcO-групп свидетельствуют, что строение ацетоксиметилсилоксанов (соотношение составляющих звеньев) близко соответствуют мольному отношению органоацетоксисиланов в реакционной смеси.



Таблица 2 – Строение ацетоксиметилсилосанов

№ соединения	Состав реакционной смеси			R	Формула ацетоксиметилсилосана
	Ф (с)	MR (d)	AM (e)		
II	1,0	–	1,0	–	$[(\text{PhSiO}_{1,5})(\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})]_n$
III	1,3	–	1,0	–	$[(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,3}(\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})]_n$
IV	1,5	–	1,0	–	$[(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,5}(\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})]_n$
V	1,0	1,0	1,0	Ph	$[(\text{PhSiO}_{1,5})(\text{MePhSiO})(\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})]_n$
VI	1,0	1,0	1,0	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})[\text{Me}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}] \cdot (\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})\}_n$
VII	АКОФ (партия 2) 1,0	1,0	1,0	–	$[(\text{КОФ})(\text{MePhSiO})(\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})]_n$
VIII	1,0	АКОМФ (партия 1) 1,0	1,0	–	$[(\text{PhSiO}_{1,5})(\text{КОМФ})(\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})]_n$

Примечания: 1) Ф –  $\text{PhSi}(\text{OAc})_3$ ; MR –  $\text{MeRSi}(\text{OAc})_2$ ; AM –  $\text{AcOCH}_2\text{Me}_2\text{SiOAc}$ ; 2) АКОФ и АКОМФ – ацетоксилированные кубовые остатки соответственно фенилтрихлорсилана и метилфенилдихлорсилана; КОФ и КОМФ – силосановые фрагменты, образованные указанными кубовыми остатками, после гидролитической соконденсации.

Таблица 3 – Физико-химические характеристики ацетоксиметилсилосанов

№ соединения	Выход, масс. %	ММ, найденно	n	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	V, сст, при 293/303 К	Брутто-формула	Найдено / Вычислено, масс. %	
								Si	AcO
II	95,3	1235	4,6	1,505	1,170	760/130	$\text{C}_{50,6}\text{H}_{73,6}\text{O}_{18,4}\text{Si}_{9,2}$	$\frac{21,05}{20,93}$	$\frac{20,8}{22,0}$
III	98,6	1330	4,3	1,511	1,182	1930/247	$\text{C}_{55,0}\text{H}_{75,3}\text{O}_{19,1}\text{Si}_{9,9}$	$\frac{21,12}{21,02}$	$\frac{19,0}{19,21}$
IV	99,5	1415	4,2	1,514	1,188	2390/256	$\text{C}_{58,8}\text{H}_{77,7}\text{O}_{19,9}\text{Si}_{10,5}$	$\frac{21,30}{21,08}$	$\frac{17,60}{17,73}$
V	99,3	1280	3,2	1,517	1,152	500/80	$\text{C}_{57,6}\text{H}_{76,8}\text{O}_{16,0}\text{Si}_{9,6}$	$\frac{20,65}{20,89}$	$\frac{14,50}{14,59}$
VI	99,0	1125	2,7	1,456	1,199	220/45	$\text{C}_{40,5}\text{H}_{62,1}\text{F}_{8,1}\text{O}_{13,5}\text{Si}_{8,1}$	$\frac{19,52}{19,64}$	$\frac{13,60}{13,68}$
VII	82,6	1370	3,4	–	–	–	–	–	$\frac{14,8}{-}$
VIII	83,7	1340	3,5	–	–	–	–	–	$\frac{15,3}{-}$

Ацетоксиметилсилосаны II–VI представляют собой слабоокрашенные прозрачные жидкости различной вязкости, хорошо растворимые в бензоле, дихлорэтано, диэтиловом эфире, метаноле и ограниченно растворимые в гексане. В ИК-спектрах соединений II – VI наблюдается малоинтенсивная

полоса поглощения в области  $3600 - 3200 \text{ см}^{-1}$ , указывающая на присутствие ОН-групп у кремния, их содержание составляет (масс. %): II – 1,15; IV – 1,32; V – 0,73; VI – 0,83 [3].

Наряду с чистыми мономерами, для синтеза ацетоксиметилсилоксанов использованы также отходы синтеза фенилтрихлорсилана и метилфенилди-хлорсилана (кубовые остатки после ректификации), которые в настоящее время имеют весьма ограниченное применение и, в основном, сжигаются, что приводит к загрязнению окружающей среды. Вместе с тем, в работе М.Г. Воронкова с сотрудниками [5] получена полифенилметилсилоксановая смола, обладающая эффективным фунгистатическим действием, на основе кубового остатка производства фенилтрихлорсилана. Это говорит о перспективности исследований в направлении расширения возможных областей применения вышеуказанных кубовых отходов.

Данные газохроматографического анализа кубовых отходов нескольких партий, отобранных в разное время на запорожском заводе «Кремнийполимер», приведены в табл. 4 и табл. 5 (анализ выполнен в ЦЗЛ этого завода).

Таблица 4 – Состав кубовых отходов ректификации фенилтрихлорсилана

Партия 1			Партия 2		
№	Наименование компонента	Содержание, масс. %	№	Наименование компонента	Содержание, масс. %
1	Хлорбензол	1,84	1	Хлорбензол	2,84
2	Фенилтрихлорсилан	13,88	2	Фенилтрихлорсилан	16,26
3	X <sub>1</sub>	2,52	3	X <sub>1</sub>	4,25
4	Дифенил	8,54	4	Дифенил	12,24
5	X <sub>2</sub>	7,24	5	X <sub>2</sub>	5,79
6	X <sub>3</sub>	47,19	6	X <sub>3</sub>	44,04
7	Дифенилдихлорсилан	4,84	7	Дифенилдихлорсилан	1,39
8	X <sub>4</sub>	0,89	8	X <sub>4</sub>	1,56
9	X <sub>5</sub>	5,32	9	X <sub>5</sub>	2,85
10	X <sub>6</sub>	3,55	10	X <sub>6</sub>	6,49
11	X <sub>7</sub>	2,85	11	X <sub>7</sub>	1,42
12	X <sub>8</sub>	1,34	12	X <sub>8</sub>	0,88
Итого		100,00	Итого		100,00
Содержание гидролизуемого хлора, масс. % – 19,9			Содержание гидролизуемого хлора, масс. % – 22,7		

Примечание: X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, ..., X<sub>n</sub> – ингредиенты кубовых отходов неизвестного состава

Кубовые отходы предварительно частично освобождали от взвешенных частиц отстаиванием в течение 7 суток, а затем ацетоксилировали по методи-

ке, описанной в [2].

Таблица 5 – Состав кубовых отходов ректификации метилфенилдихлорсилана

Партия 1			Партия 2		
№	Наименование компонента	Содержание, масс. %	№	Наименование компонента	Содержание, мас. %
1	Метилдихлорсилан	0,07	1	Трихлорсилан	0,13
2	Метилтрихлорсилан	0,13	2	Тетрахлорид кремния	0,48
3	Бензол	0,13	3	Метилтрихлорсилан	2,42
4	Хлорбензол	0,51	4	Бензол	5,38
5	Метилфенилдихлорсилан	7,61	5	X <sub>1</sub>	16,09
6	X <sub>1</sub>	0,27	6	X <sub>2</sub>	3,13
7	X <sub>2</sub>	3,06	7	Хлорбензол	2,24
8	Дифенил	13,18	8	X <sub>3</sub>	1,16
9	X <sub>3</sub>	18,85	9	X <sub>4</sub>	36,96
10	X <sub>4</sub>	33,18	10	Фенилдихлорсилан	0,89
11	Дифенилдихлорсилан	0,50	11	Метилфенилдихлорсилан	5,0
12	X <sub>5</sub>	20,25	12	X <sub>5</sub>	0,94
13	X <sub>6</sub>	1,97	13	Дифенил	9,16
14	X <sub>7</sub>	0,35	14	X <sub>6</sub>	2,5
			15	X <sub>7</sub>	10,71
			16	Дифенилдихлорсилан	0,73
			17	X <sub>8</sub>	0,75
			18	X <sub>9</sub>	1,33
Итого		100,0	Итого		100,0
Содержание гидролизуемого хлора, масс. % – 14,8			Содержание гидролизуемого хлора, масс. % – 16,3		

Примечание: X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, .... X<sub>n</sub> – ингредиенты кубовых отходов неизвестного состава

Продукты ацетоксилирования – АКО использовали для синтеза ацетоксиметилсилоксанов, которые получали при том же соотношении компонентов в реакционных смесях, что и в случае чистых ацетоксисиланов. Синтез ацетоксиметилсилоксанов на основе АКО условно можно описать схемой 2.

Ацетоксиметилсилоксаны VII и VIII представляют собой вязкие жидкости черного цвета из-за присутствия мелкодисперсного углерода, хорошо растворимые в бензоле, дихлорэтане, диэтиловом эфире, ацетоне, метаноле и ограниченно растворимые в гексане и гептане.

**Выводы.** Таким образом, установлено влияние технологических параметров процесса гидролитической соконденсации фенилтриацетоксисилана и ацетоксиметилдиметилацетоксисилана (температуры гидролиза, условий

конденсации, соотношения исходных мономеров в реакционной смеси) на строение получаемых соединений. Осуществлен синтез ряда олигомерных ацетоксиметилсилоксанов с использованием промышленных мономеров, а также кубовых отходов их ректификации. Данное исследование представляет практический интерес для последующей реализации в промышленных условиях.

**Список литературы:** 1. Кузнецова В.П. Кремнийорганические полиуретаны / В.П. Кузнецова, Н.Н. Ласковенко, К.В. Запунная. – К.: Наукова думка, 1984. – 224 с. 2. Андрианов К.А. О реакциях замещения  $\alpha$ -галоида хлорметилдиметилхлорсилана и бис(хлорметил)тетраметилдисилоксана / К.А. Андрианов, М.А. Голубенко // Доклады АН СССР. – 1955. – Том. 104, № 5. – С. 725 – 728. 3. Крешков А.П. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений / [А.П. Крешков, В.А. Борк, Е.А. Бондаревская и др.]. – М.: Госхимиздат, 1962. – 544 с. 4. Кузнецова А.Г. Исследование дисперсного состава полиметилфенилсилоксанов / А.Г. Кузнецова // Пластические массы. – 1966. – № 2. – С. 15 – 19. 5. Воронков М.Г. Фунгистатическая полифенилметилсилоксановая смола на основе кубового остатка в производстве фенилтрихлорсилана / [М.Г. Воронков, В.П. Барышок, Г.А. Кузнецова и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Том. 80, № 7. – С. 1218 – 1219.

*Поступила в редколлегию 26.11.13*

УДК 678.84 + 542.951/953

**Изучение процесса гидролитической соконденсации органоацетоксисиланов. Синтез ацетоксиметилсилоксанов / В.В. СУКАЧЁВ, О.П. ЧИГВИНЦЕВА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 148 – 156. – Бібліогр.: 5 назв.**

Вивчено вплив технологічних параметрів процесу гідролітичної співконденсації органоацетоксисиланів на будову ацетоксиметилсилоксанів. Здійснено синтез низки олігомерних ацетоксиметилсилоксанів різної будови, що застосовуються як проміжні продукти при синтезі різноманітних сполук, наприклад, кремнийорганічних карбофункціональних  $\alpha$ -спиртів, котрі є вихідними сполуками для одержання полісилоксануретанів та інших полімерних композиційних матеріалів з комплексом корисних властивостей.

**Ключові слова:** олігомерні ацетоксиметилсилоксани, синтез, будова, застосування, проміжні продукти,  $\alpha$ -спирти.

Influence of technological synthesis conditions of hydrolytic cocondensation organoacetoxysilanes on their structure acetoxymethylsiloxanes was studied. Synthesis of oligomeric acetoxymethylsiloxanes of different structure which were used as intermediat products by synthesis of various compounds was fulfilled. For instance, organosilicon carbofunctional  $\alpha$ -alcohols which are source compounds for production polysiloxaneurethanes and other polymeric and composite materials with a number of useful qualities.

**Key words:** oligomeric acetoxymethylsiloxanes, synthesis, structure, usage, intermediat products,  $\alpha$ -alcohols.

**І.А. ТОКАРЄВА**, асп., НТУ «ХП»,

**Б.І. БАЙРАЧНИЙ**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,

**Л.В. ЛЯШОК**, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХП»,

**Ю.В. МИРОШНИЧЕНКО**, магістрант, НТУ «ХП»,

**А.А. ТЕРЕЩЕНКО**, магістрант, НТУ «ХП»

## **КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДНОГО ОКИСНЕННЯ НІОБІЮ**

Досліджено кінетичні закономірності анодного окиснення ніобію у кислих електролітах з фторидом та без. Визначено, що процес формування анодної оксидної плівки на ніобії характеризується дифузійною кінетикою та є необоротним. Показано, що введення в електроліт  $F^-$  призводить до появи в електродному процесі хімічної стадії, та сприяє утворенню пористої оксидної плівки.

**Ключові слова:** ніобій; анодне окиснення; пористий оксид ніобію; оксидна плівка.

**Вступ.** Одним з найбільш перспективних методів формування оксидних наноматеріалів, як з технологічної, так і з економічної точок зору, є метод анодного окиснення (анодування) вентильних металів, зокрема ніобію, в електролітах, що слабо розчиняють оксид. Його переваги полягають у тому, що даний спосіб дозволяє отримувати нанопористі оксидні плівки, морфологію і властивості яких можна легко регулювати, варіюючи умовами проведення електролізу [1 – 3]. Отже, розуміння процесів, які лежать в основі отримання оксидних наноматеріалів методом анодування, – найважливіша умова їх формування із заданим набором характеристик. Дана робота присвячена дослідженню основних кінетичних параметрів процесу анодного окиснення ніобію.

**Методика експериментів.** Робочим електродом була ніобієва фольга товщиною 0,1 мм, чистотою 99,99 %. Перед кожним дослідом зразки хімічно полірували [4]. Для синтезу анодних оксидних плівок (АОП) використовували розчини 1 М  $H_2SO_4$  та 1 М  $H_2SO_4$  з додаванням 0,25 М HF. Всі електроліти готували з реактивів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» на дистильованій воді. Анодування здійснювали у фторопластовій комірниці з використанням джерела постійного струму Б5-50 у потенціостатичному режимі при кімнатній температурі. Поляризаційні вимірювання проводили на потенціостаті ПІ 50-1.1 при швидкості розгортки потенціалу ( $s$ ) від  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  В/с у потенціодинамічному

режимі. Величини потенціалів перераховували відносно нормального водневого електроду. Мікроструктуру отриманих зразків вивчали за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на мікроскопі JSM-7001F.

**Результати та їх обговорення.** Для визначення кінетичних параметрів процесу анодного окиснення ніобію досліджували його електрохімічну поведінку в кислому середовищі. Аналіз поляризаційних залежностей (рис. 1), отриманих на ніобієвому електроді в електролітах з активатором ( $F^-$ ) і без, свідчить, що на обох кривих спостерігається один характерний максимум.

При додаванні фториду стаціонарний потенціал ніобію зсувається у негативний бік, струм піку значно збільшується, а при потенціалах вище 2 В на кривій 1 (рис. 1) спостерігається друга хвиля росту струму, наявність якої можна пояснити переходом від бар'єрного до пористого окисдування. Виходячи з цього, робимо висновок, що у присутності  $F^-$  відбувається активація поверхні ніобієвого електроду, яка сприяє зародженню пор і формуванню пористої структури оксиду, що було підтверджено даними СЕМ (рис. 2).

Обробка результатів поляризаційних вимірювань на ділянці підйому густини струму (рис. 1) у тафелєвських координатах наведена на рис. 3. Аналіз отриманих залежностей свідчить, що процес формування АОП на ніобії в електролітах з  $F^-$  і без, характеризується дифузійною кінетикою (лінійність залежності  $\lg(1 + j_a/j_{gp}) - \Delta E$ ) [5].

На підставі графоаналітичної обробки (рис. 4) експериментальних даних встановлено, що для обох досліджуваних систем струм піку залежить від швидкості розгортки потенціалу (рис. 4а), що характерно для необоротних процесів [6].

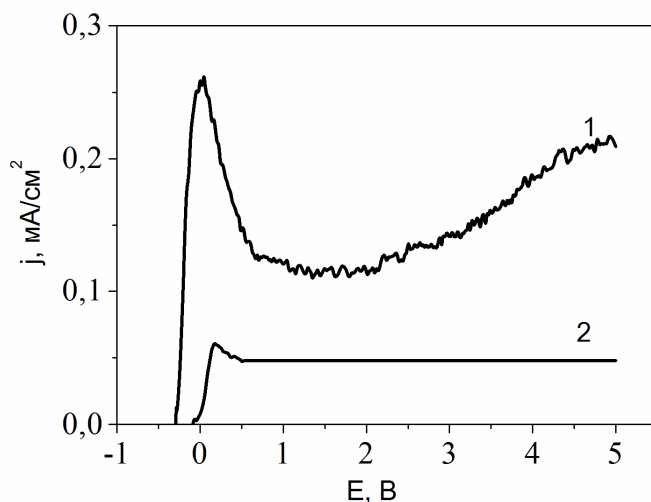


Рис. 1 – Потенціодинамічні поляризаційні залежності ніобію у розчинах: 1) 1 М  $H_2SO_4$  + 0,25 М HF; 2) 1 М  $H_2SO_4$  при швидкості розгортки потенціалу  $1 \cdot 10^{-2}$  В/с.

Разом з тим, в обох електролітах спостерігається збільшення потенціалу струму піку із зростанням швидкості розгортки, що також є свідомством на користь незворотності процесу анодування ніобію.

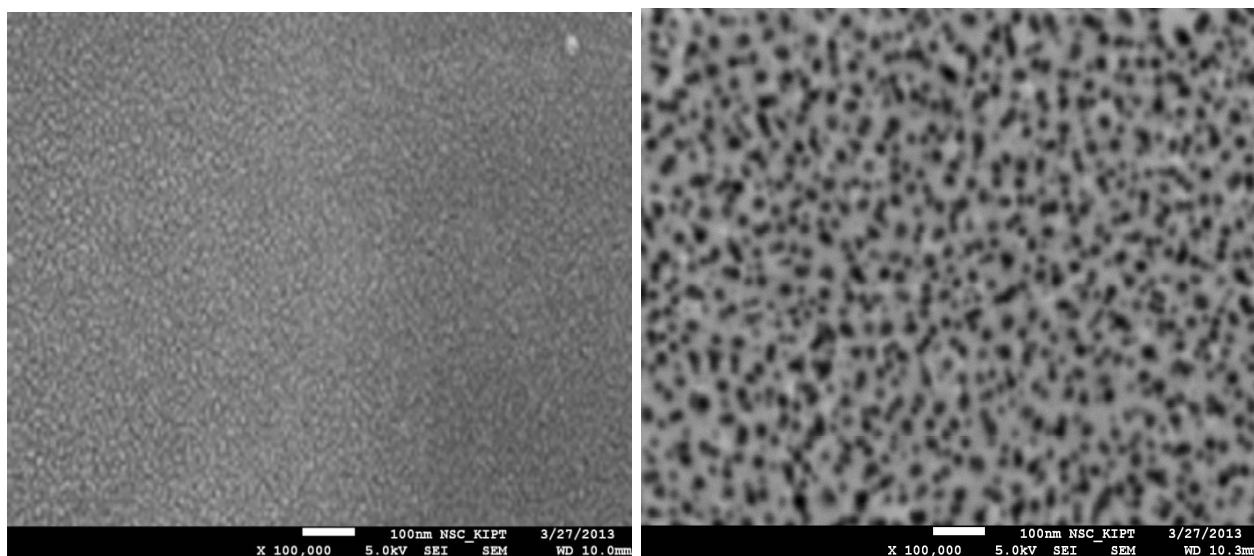


Рис. 2 – Мікрофотографії поверхні анодного оксиду ніобію, синтезованого протягом 1 год у розчинах: а) 1 М  $H_2SO_4$ ; б) 1 М  $H_2SO_4$  + 0,25 М HF.

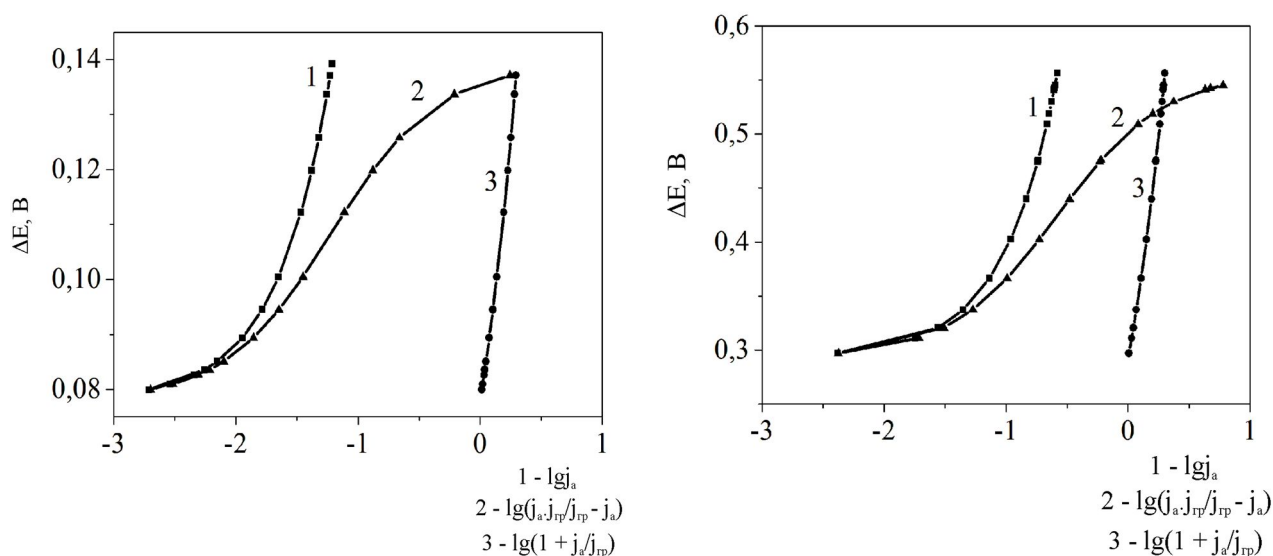


Рис. 3 – Поляризаційні залежності анодного окиснення ніобію в координатах електрохімічної (1), змішаної (2) та дифузійної (3) кінетики: а) 1 М  $H_2SO_4$ ; б) 1 М  $H_2SO_4$  + 0,25 М HF.

Встановлено, що при анодуванні ніобію у кислому електроліті з фторидом, функція  $j_{np}/s^{1/2} - s$  (рис. 4б) має нелінійний характер і зменшується із зростанням швидкості розгортки потенціалу, що вказує на наявність в електродному процесі хімічної стадії [7] та підтверджує взаємодію фториду з поверхнею оксиду ніобію.

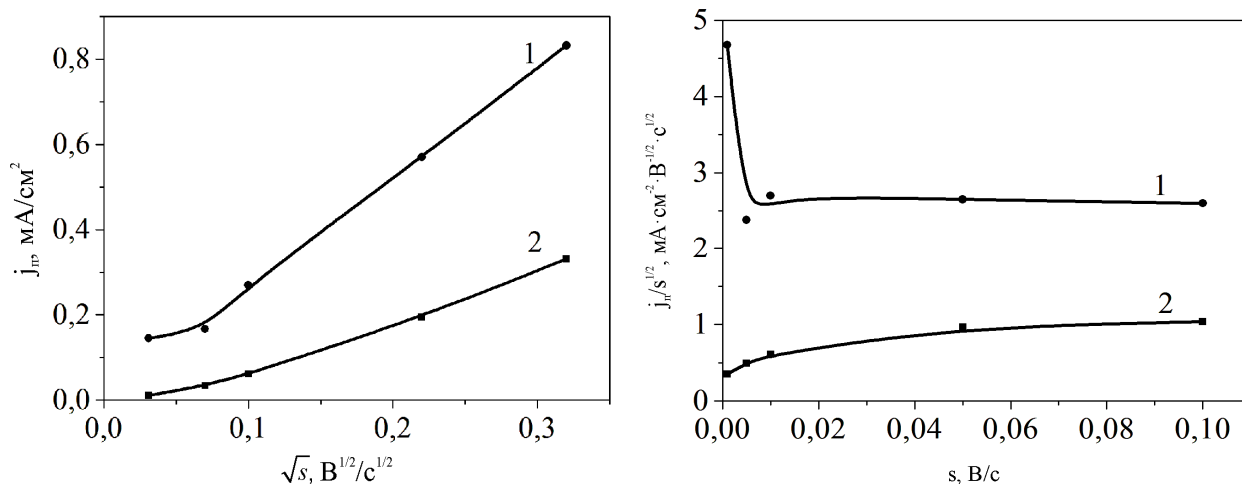


Рис. 4 – Діагностичні критерії реакції окиснення ніобію у розчині: 1) 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25 М HF; 2) 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Основні кінетичні параметри реакції окиснення ніобію наведено у таблиці. Можемо зазначити, що в електроліті з фторидом стаціонарний потенціал ( $E_c$ ), потенціали піку ( $E_p$ ) та напівпіку ( $E_{p1/2}$ ) зсуваються у негативний бік. Скоріш за все така поведінка системи пов'язана з активацією окисненої поверхні фторид-іонами. Депасивація електроду починається на активних ділянках. Відомо, що взаємодія фториду з АОП ніобію призводить до утворення водорозчинного комплексу  $[NbF_7]^{2-}$ , локального розчинення оксиду і формування пористої структури [1]. Величина густини струму піку ( $j_p$ ) у фторидвмістному електроліті значно вища, ніж у розчині без фториду. Це можна пояснити збільшенням поверхні оксиду за рахунок розчинення АОП ніобію внаслідок її взаємодії з HF. Значення критерію Семерано ( $X_s$ ) свідчать про адсорбційно-дифузійну природу піку струму з переважним внеском дифузії при введенні в електроліт F<sup>-</sup> [8].

Таблиця – Кінетичні параметри окиснення ніобію

Електроліт	$E_c$ , В	$E_p$ , В	$E_{p1/2}$ , В	$j_p$ , mA/cm <sup>2</sup>	$X_s$
1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,089	0,178	0,073	0,061	0,75
1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,25 М HF	-0,293	0,058	-0,187	0,256	0,55

**Висновки.** Таким чином, на підставі результатів дослідження електрохімічної поведінки ніобію в кислих розчинах встановлено, що склад електроліту не суттєво впливає на кінетичні характеристики процесу. Формування АОП на ніобії характеризується дифузійною кінетикою, що являє собою ускладнення транспорту носіїв току у твердій фазі.



**Список літератури:** 1. Sieber I. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium / [I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki] // *Electrochemistry Communications*. – 2005. – Vol. 7. – P. 97 – 100. 2. Щербачков А.И. Формирование нанопористых анодных пленок на чистом алюминии в серной кислоте / [А.И. Щербачков, Е.К. Оше, И.Б. Скворцова и др.] // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 176 – 180. 3. Macak J.M. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications / [J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov et al.] // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2007. – Vol. 11. – P. 3 – 18. 4. Токарева І.А. Електрохімічний синтез поруватого анодного оксидного шару на ніобії / [І.А. Токарева, Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок та інші.] // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2013. – № 4. – С. 185 – 187. 5. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: підручник / Л.І. Антропов. – К.: Либідь, 1993. – 544 с. 6. Глушкова М.А. Кинетика электрохимического восстановления серебра и кобальта из цитратных электролитов / М.А. Глушкова, М.В. Ведь // *Вісник НТУ «ХП»*. – 2010. – № 30. – С. 97 – 101. 7. Байрачний Б.И. Электроосаждение меди из виннокисло-сульфатного электролита / Б.И. Байрачний, Е.В. Семкина // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2012. – Т. XX, № 2. – С. 38 – 42. 8. Петрова Т.П. Кинетика и механизм электровосстановления ионов висмута (III), из растворов содержащих динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты [Т.П. Петрова, И.Ф. Рахматуллина, К.В. Зеленецкая, М.С. Шапник] // *Исследовано в России*. – Режим доступа к журналу: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/045.pdf>.

*Надійшла до редколегії 21.10.13*

УДК 544.653.23

**Кінетичні характеристики анодного окиснення ніобію / І.А. ТОКАРЕВА, Б.І. БАЙРАЧНИЙ, Л.В. ЛЯШОК, Ю.В. МИРОШНИЧЕНКО, А.А. ТЕРЕЩЕНКО** // *Вісник НТУ «ХП»*. – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 157 – 161. – Бібліогр.: 8 назв.

Исследованы кинетические закономерности анодного окисления ниобия в кислых электролитах с фторидом и без. Определено, что процесс формирования анодной оксидной пленки на ниобии характеризуется диффузионной кинетикой и является необратимым. Показано, что введение в электролит F<sup>-</sup> приводит к появлению в электродном процессе химической стадии, и способствует образованию пористой оксидной пленки.

**Ключевые слова:** ниобий; анодное окисление; пористый оксид ниобия; оксидная пленка.

The kinetic regularities of anodic niobium oxidation in acid electrolytes with and without fluoride were studied. It was determined that the formation of the anodic oxide film on niobium is characterized by the diffusion kinetics and is irreversible. It is shown that the supplemental of the electrolyte F<sup>-</sup> leads to the appearance of the electrode process of chemical stage and contributes to the formation of the porous oxide film.

**Keywords:** niobium; anodic oxidation; porous niobium oxide; oxide film.

*А.Г. ТУЛЬСКАЯ*, асп., НТУ "ХПИ"

## МЕХАНИЗМ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В СУЛЬФАТНОКИСЛОТНОМ ЦИКЛЕ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

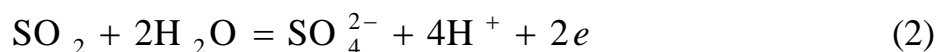
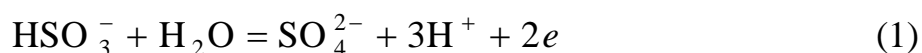
Теоретически обоснован механизм деполяризации анодного процесса в сульфатнокислотном цикле получения водорода. Рассчитана и построена диаграмма зависимости состояния серосодержащих частиц от pH раствора электролита. Практические исследования согласовываются с расчетными данными и подтверждают природу анодного процесса, связанного с окислением SO<sub>2</sub> на платиновом аноде.

**Ключевые слова:** деполяризация, диоксид серы, платиновый анод.

**Введение.** Использование термоэлектрохимических циклов разложения воды для производства водорода является одним из наиболее обсуждаемых путей развития водородной энергетики в настоящее время. Наиболее перспективными являются циклы, основанные на электролизе растворов сульфатов с деполяризацией анодного процесса, в результате которого образуется сульфатная кислота. Наибольший интерес представляет цикл Марк-11 или цикл фирмы Westinghouse. Он состоит из двух стадий – низкотемпературной электрохимической и высокотемпературной термохимической.

В соответствии с идеологией этих циклов предполагается высокотемпературное разложение сульфатной кислоты для возврата соединений серы назад в электрохимическую стадию для деполяризации анодного процесса.

Приведенные в справочной литературе данные по-разному трактуют возможные механизмы деполяризации анодного процесса и их электродвижущую силу [1 – 3]. Реализация электрохимической стадии предлагается по следующим анодным механизмам (катодная реакция – выделение водорода, одинакова для всех рассматриваемых механизмов):



Для расчета стандартных электродных потенциалов был проведен термодинамический расчет энергии Гиббса для приведенных механизмов.

© А.Г. Тульская, 2013

В случае механизма, описываемого уравнением (1)

$$\Delta G = (G_{\text{SO}_4^{2-}} + 3G_{\text{H}^+}) - (G_{\text{HSO}_3^-} + G_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$\Delta G = -741,28 - (-526,68 - 236,96) = -741,28 + 763,64 = 22,36 \text{ кДж}$$

$$E^0_{\text{HSO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{22,36 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 0,117 \text{ В}$$

В случае механизма, описываемого уравнением (2)

$$\Delta G = (G_{\text{SO}_4^{2-}} + 4G_{\text{H}^+}) - (G_{\text{SO}_2} + 2G_{\text{H}_2\text{O}})$$

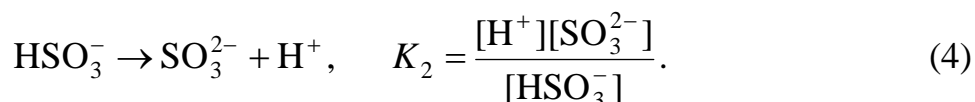
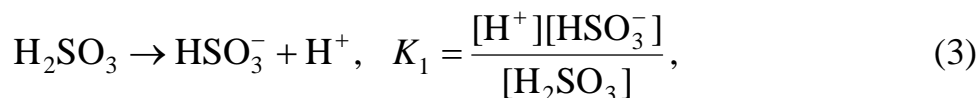
$$\Delta G = -741,28 - (-300,08 - 2 \cdot 236,96) = -741,28 + 774 = 32,72 \text{ кДж}$$

$$E^0_{\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}} = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{32,72 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 0,167 \text{ В}$$

Полученные значения указывают на высокую эффективность замены анодного процесса выделения кислорода на процесс деполяризации. Замена механизма анодного процесса приводит к снижению анодного потенциала от  $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 1,23 \text{ В}$  до  $E^0_{\text{HSO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = 0,117 \text{ В}$  или  $E^0_{\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}} = 0,167 \text{ В}$ .

Для обоснования технологических параметров реализации предложенных механизмов рассчитана и построена диаграмма зависимости формы серосодержащих частиц от pH. Исходными данными для построения такой диаграммы являлись константы диссоциации соединений, принимающих участие в анодном процессе.

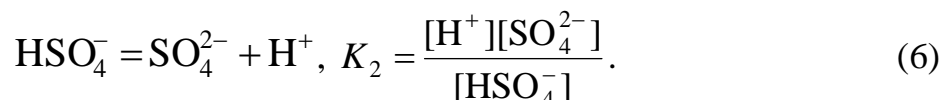
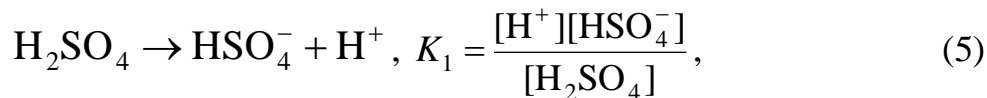
Для механизма (1):



Выражая значения активности ионов через зависимости (3) и (4), получим:

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{H}^+]}, K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{SO}_3^{2-}]}{K_1 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]}, [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{H}^+]^2}$$

Для механизма (2):



Выражая значения активности ионов через зависимости (5) и (6), получим

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_2[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}^+]^2}$$

Диаграмма, приведенная на рис. 1 построена для следующих условий:  $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HSO}_4^-] = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ ,  $P = 0,1 \text{ МПа}$ .

Из построенной диаграммы видно, что смещение равновесия в сторону

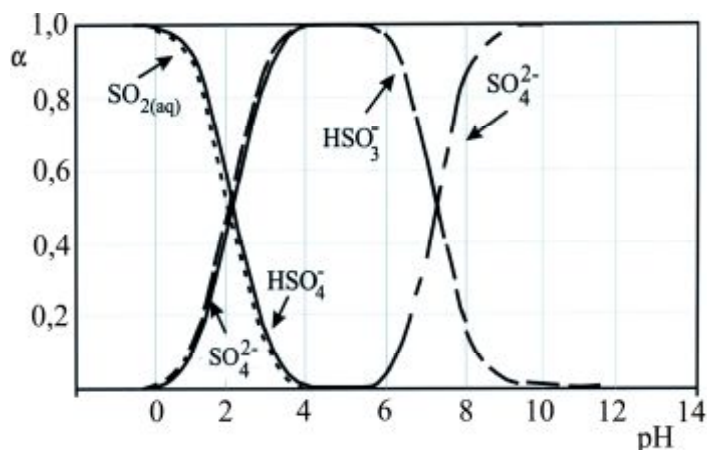


Рис. 1 – Диаграмма зависимости формы серо-содержащих частиц от pH раствора электролита

продуктов реакции для механизма (1) реализуется в диапазоне pH 6...9, а для механизма (2) – в диапазоне pH 0...4. Для технической реализации перспективным является использование анолита с низким pH. Это предотвратит появление градиента концентрации, вызванного значительной разницей концентрации  $\text{H}^+$  в католи-

те и анолите, что в свою очередь позволит снизить напряжение на электролизной ячейке, и, соответственно, удельный расход электроэнергии по сравнению с вариантом использования кислого анолита и щелочного католита.

Теоретическое обоснование выбора механизма процесса деполяризации было сопоставлено с результатами исследований влияния  $\text{SO}_2$  на адсорбционные процессы на платине и кинетику анодного процесса. В качестве электролита использовался раствор сульфат ионов. Кислая область рН создавалась за счёт смешения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в следующей пропорции:  $x$  моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $(2,5 - x)$  моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Щелочная область рН создавалась путем добавления  $\text{NaOH}$  к раствору  $2,5$  моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Поляризация платинового электрода не достигала равновесных потенциалов выделения кислорода из исследуемых растворов. На рис. 2 приведены зависимости плотности тока для процессов, протекающих на платиновом аноде от рН в сульфатном электролите без подачи  $\text{SO}_2$ . При низких потенциалах ( $0,6 \dots 0,7$  В) подъем плотности тока наблюдается при рН выше 6. Это говорит об участии в адсорбционных процессах на платиновом электроде гидроксид ионов. при потенциалах  $0,7 \dots 0,8$  В в растворе сульфатов на платине образуется монослой кислорода, принимающий участие в анодных процессах. Дальнейшее повышение потенциала анода приводит к появлению максимума плотности тока в области рН  $4,7 \dots 5$  для анодного потенциала  $0,8$  В и в области рН  $3,3 \dots 3,6$  для потенциала  $0,9$  В. Повышение плотности тока говорит об увеличении степени адсорбции кислорода на платине в сульфатных растворах, что согласовывается с результатами других исследователей [3]. Такой ход зависимостей говорит об участии в анодных процессах ионов  $\text{OH}^-$  в щелочной области и молекул воды в кислой области рН.

При подводе к поверхности платинового электрода  $\text{SO}_2$  ход вольтамперных зависимостей меняется (рис. 2а). Максимум тока во всем диапазоне исследуемых потенциалов от  $0,5$  до  $0,9$  В и соответствует рН  $3,0 \dots 3,3$ . Образование максимума можно однозначно объяснить адсорбцией  $\text{SO}_2$  на поверхности платинового электрода, потому что пики появляются уже при потенциалах, когда формирование монослоя кислорода еще не происходит, а в области потенциалов  $0,7 \dots 0,9$  анодная плотность тока не меняется с увеличением потенциала.

Значение рН максимума на рис. 2б соответствует равенству концентраций  $\text{SO}_2$ , растворенного в электролите и сульфат ионов из рис. 1. Это также подтверждает природу анодного процесса, связанного с окислением  $\text{SO}_2$  на платиновом аноде.

Приведенные результаты исследований указывают на участие непосредственно материала электрода, а не поверхностных адсорбированных частиц радикального характера в окислении  $\text{SO}_2$ .

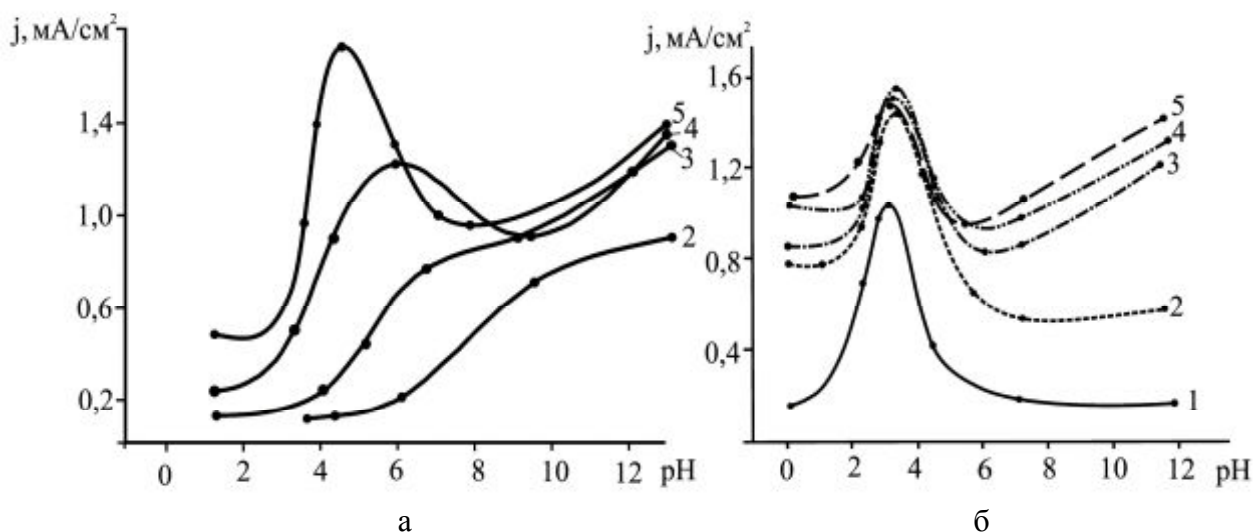


Рис. 2 – Влияние pH на кинетику анодного окисления  $\text{SO}_2$  в сульфатном электролите: а – без подачи  $\text{SO}_2$ , б – с подачей  $\text{SO}_2$  в зависимости от потенциала анода (В): 1 – 0,5; 2 – 0,6; 3 – 0,7; 4 – 0,8; 5 – 0,9.

Подтверждает предположение об участии частиц  $\text{SO}_2$  вольтамперная зависимость, полученная при продувке поверхности анода  $\text{SO}_2$ . Образование максимумов на вольтамперные зависимости приходится на область pH 3,0...3,3. Следовательно, можно сделать вывод, что образование максимума объясняется именно процессом окисления  $\text{SO}_2$  на поверхности платинового анода.

### Выводы.

Наиболее низкое значение стандартного электродного потенциала характерно для деполяризации анодного процесса раствором  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ( $E^0_{\text{HSO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = 0,117$  В). Однако для технической реализации перспективнее является использование  $\text{SO}_2$  ( $E^0_{\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}} = 0,167$  В).

Результаты исследования кинетики анодного процесса и природы адсорбированных на поверхности анода частиц подтвердили участие  $\text{SO}_2$  в деполяризации анодного процесса в диапазоне pH 0...4.

Деполяризация анодного процесса в сульфатнокислотном цикле получения водорода осуществляется при непосредственном участии частиц  $\text{SO}_2$ ,

адсорбированных на поверхности платинового анода. Использование анолита с низким рН позволяет снизить концентрационный градиент, вызванный значительной разницей концентрации  $H^+$  в католите и анолите, а также напряжение на электролизной ячейке, и, соответственно, удельный расход электроэнергии

**Список литературы:** 1. Гамбург Д.Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение / [Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнова]; под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989 – С. 292 – 308. 2. Шильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шильрайн, С.П. Мальшенко, Г.Г. Кулешов; под ред. В.А. Легасова. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – С. 113 – 131. 3. Kazarinov V.E. Adsorption and electrooxidation of sulfur dioxide on platinum / V.E. Kazarinov // Journal of the research institute for catalysis Hokkaido university. – 1983. – Vol. 30(3). – P. 127 – 135

*Поступила в редколлегию 11.11.13*

УДК 621.357.12

**Обоснование механизма анодной деполяризации в сульфатнокислотном цикле производства водовода / А.Г. ТУЛЬСКАЯ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 162 – 167. – Бібліогр.: 3 назв.**

Теоретично обґрунтовано механізм деполяризації анодного процесу в сульфатнокислотному циклі отримання водню. Розрахована і побудована діаграма залежності стану сульфуровмісних часток від рН розчину електроліту. Практичні дослідження узгоджуються з розрахунковими даними і підтверджують природу анодного процесу, пов'язаного з окисненням  $SO_2$  на платиновому аноді.

**Ключові слова:** деполяризація, діоксид сульфуру, платиновий анод.

Theoretical mechanism of anodic depolarization process in Hybrid sulfur cycle for producing hydrogen was substantiated. Diagram of the dependence of sulfur-containing particles on the pH of the electrolyte solution was and designed built . Practical research agreed with the calculated data and confirm the nature of the anodic process associated with the oxidation of  $SO_2$  on platinum anode.

**Keywords:** depolarization, sulfur dioxide, platinum anode.

*А.А. ФЕДОРЕНКО*, асс., ТНУ, Симферополь

## **АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

Исследована кинетика катодного процесса при электролизе растворов серной кислоты, содержащих титанилсульфат. Рассмотрен эстафетный механизм восстановления ионов водорода на ниобиевом катоде в условиях высокой степени заполнения поверхности катода адсорбированным водородом.

**Ключевые слова:** ниобий, перенапряжение, эстафетный механизм; титана(III) сульфат.

**Введение.** В настоящее время повышенный интерес возникает к разработкам методов получения активных восстановителей для сернокислотных производств пигментного диоксида титана, а также при переработке сульфидных руд, содержащих мышьяк и сурьму. На указанных производствах применяются в качестве восстановителей стальной лом, порошок алюминия, цинк или соединения олова (II). Однако, применение химических процессов восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ ;  $\text{As}^{5+} \rightarrow \text{As}^{3+}$ ;  $\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$  существенно сказывается на себестоимости готовой продукции из-за малой эффективности восстановителей (КПД ~ 60 %), усложнений технологических процессов и активного износа оборудования производства.

Альтернативным способом химическому восстановлению является электрохимический, примененный в 1969 г. д.х.н. Горощенко Я.Г. с коллегами [1], при обработке технологических растворов на Сумском химкомбинате. Основной задачей научной работы являлась разработка электрохимического оборудования и определение эффективности применения электрохимического восстановления сульфатных растворов, полученных путем разложения ильменита серной кислотой. В результате исследований установлено, что электрохимическое восстановление технологических растворов следует проводить при плотности тока  $4,0 \text{ А/дм}^2$  и напряжении  $4,6 \text{ В}$ . (катод и анод – свинец, обладающий высоким перенапряжением по водороду) с выходом по току для титана  $\text{Ti}^{3+}$  52 % и  $\text{Fe}^{2+}$  – 73 %.

Второй способ – синтез титана (III) сульфата предложен коллективом Иоффе В.А. [2], где в качестве катода использована металлическая ртуть, об-

© А.О. Федоренко, 2013



ладающая высоким перенапряжением выделения по водороду.

При синтезе восстановителя титана (III) сульфата использовано химическое растворение металлического титана или его диоксида с последующим электрохимическим восстановлением, а в качестве электродов применяется платина [3].

Цель исследования, постановка задачи. В данное время выполнение восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и др., а также и синтеза  $\text{Ti}^{3+}$  с применением токсичных и дорогих электродных материалов является неприемлемым, следовательно, возникла задача выявления материалов электродов из доступных сплавов и оксидов, устойчивых в растворах серной кислоты. Материалы должны обеспечивать низкие потенциалы перенапряжения по водороду и кислороду по отношению к свинцовым и ртутным электродам. Кроме того, необходимо выявить механизм восстановления водорода в кислых растворах, с передачей электронов от катода к водороду и ионам-акцепторам, в частности титанил сульфату и др.

**Методика исследований.** Материалы для катода и анода должны соответствовать следующим требованиям: стойкость в растворах серной кислоты (10...30 %) при температурах 60 – 70 °С, работоспособность при плотности тока электролиза не менее 5,0 А/дм<sup>2</sup>. Для исследований по выбору материала катода рассматривались: свинец (ССу2, пластина), сталь (12Х1810Т, сетка), латунь (Л63, сетка), сталь (АISI-304, сетка), ниобий НБР-0 (пластина), титан (ВТ1); для анода: (тефлон-углерод), углеродная ткань Хортица, сталь (АISI-304, сетка) с покрытием  $\text{MnO}_2$ , свинец (ССу2, пластина).

Вольтамперные исследования кинетики катодного процесса проводились в 1,0 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре 15, 25 и 50 °С на потенциостате ПИ-50-1.1. Потенциалы замерялись относительно ртутно-сульфатного электрода сравнения и пересчитаны по нормальному водородному электроду.

Промышленные условия электролиза обрабатывались путем использования двух модельных растворов. Раствор № 1 – 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (марка "техническая"), удельная электропроводность раствора составила 52,0 см/м, рН = 0,72, показатель преломления  $n^{25} = 1,342$ ,  $d_4^{25} = 1,0657$  г/см<sup>3</sup>. Растворов № 2 состоял из 47,63 г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiOSO}_4$ , растворенного в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , удельная электропроводность электролита равна 51,6 См/м, рН = 0,87,  $n^{25} = 1,349$ ,  $d_4^{25} = 1,0979$  г/см<sup>3</sup>. Модельные растворы подвергались электролизу с использованием источника питания Б5-47 при плотности тока 3,5 А/дм<sup>2</sup>. Температура варьировалась в интервале 25,0 – 60,0 °С.

Интенсификация процессов электролиза выполнена за счет действия постоянных внешних магнитных полей, направленных перпендикулярно движению заряженных частиц электролита. В работе использованы электромагниты и постоянные магниты состава NdFeB. Установлено, что лучшие показатели достигнуты в электролизерах с постоянными магнитами, так как в процессе работы соленоид нагревается, и температура электролита непрерывно изменяется. С целью упорядочения магнитных полей, в электролизерах применены магнитомягкие материалы АРМКО-железо и пермаллой [4]. Концевые элементы магнитного устройства имеют грибовидную форму. На перпендикулярное движение точечного заряда действует сила Лоренца [5], не влияющая на величину скорости и кинетическую энергию заряда, она лишь искривляет его траекторию. В данном случае происходит активное перемешивание электролита в диффузионном слое катода.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Исследования перенапряжения выделения водорода на выбранных катодных материалах позволили их разделить на две группы. К первой группе (рис. 1) отнесены: титан (BT1), латунь (Л63), легированная сталь (AISI-304). Ко второй группе (рис. 2) отнесен ниобий (НБР-0).

Приведенные на рис. 1 линейные зависимости перенапряжения выделения водорода от логарифма плотности тока указывают на электрохимический механизм лимитирования процесса выделения водорода. Самая высокая скорость процесса достигнута при использовании титана.

Ниобий, как металл обладающий повышенной адсорбцией водорода, рассмотрен отдельно. При этом, перенапряжение выделения водорода в зависимости от степени насыщения водородом поверхности ниобия изменяет закономерную функциональную характеристику. Ниобий, с поверхностью насыщенной водородом при электролизе, имеет самое низкое перенапряжение выделения водорода. Для объяснения такой зависимости были получены циклические вольтамперные зависимости для чистого ниобия и ниобия, поверхность которого насыщена водородом (рис. 3). Обратный ход циклической зависимости протекает с более высокими скоростями, чем прямой ход. Если непосредственно перед исследованием провести насыщение водородом ниобия, вид циклической зависимости несколько меняется, рис. 3. Это можно объяснить участием в реакции выделения водорода на обратной ветви циклической зависимости адсорбированного водорода, энергия связи которого с поверхностью ниобия снижается при уменьшении поляризации катода.

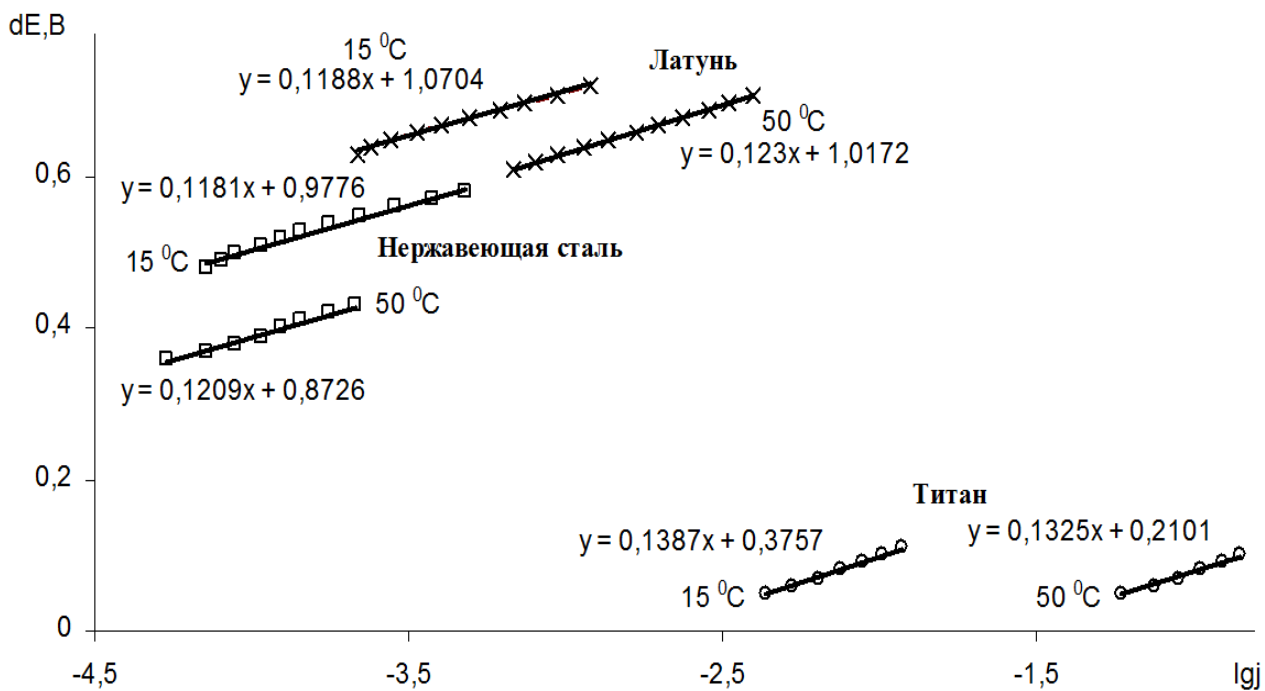


Рис. 1 – Влияние на перенапряжение выделения водорода природы материала катода в 1,0 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 15 °C и 50 °C

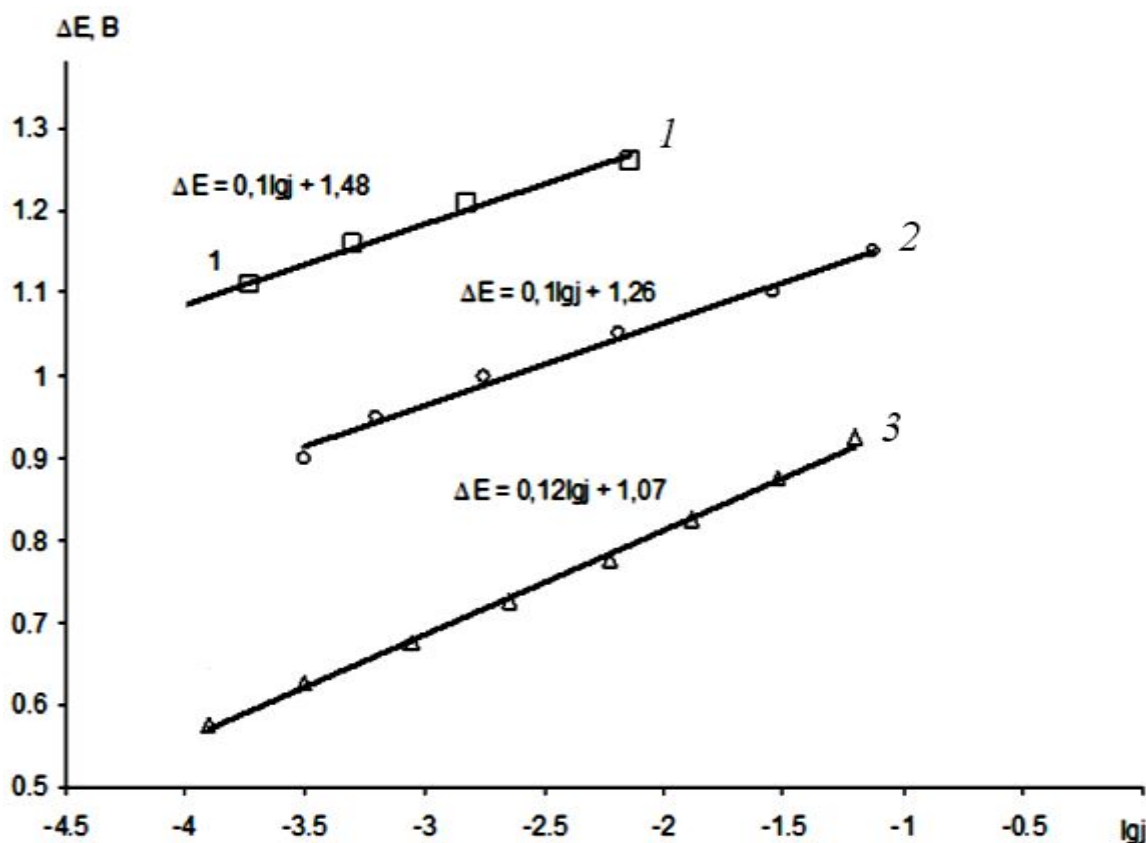


Рис. 2 – Зависимость перенапряжения выделения водорода для ниобия (НБР-0) в 1,0 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 25 °C (1 – чистый ниобий, 2 – ниобий, предварительно насыщенный водородом, 3 – ниобий, насыщенный водородом путем поляризации при потенциале  $-0,62 В$ , в течение 5 мин, плотность тока  $0,06 А см^{-2}$ ).

Специфическое протекание процесса восстановления ионов водорода на

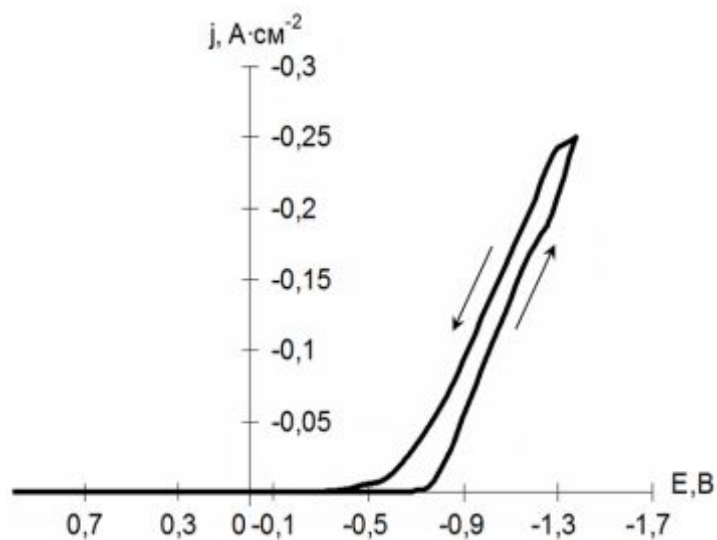


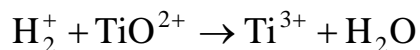
Рис. 3 – Циклическая вольтамперная зависимость для Nb, насыщенного водородом. Скорость развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ .

ниобии подчиняется механизму Фольмера-Гейеровского.

Катодная реакция Гейеровского  $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}^+ + e = \text{H}_{2\text{адс}}$  протекает на поверхности, почти полностью занятой атомами водорода. Возникающие при этом свободные места тотчас же занимаются атомами водорода благодаря обратимости реакции Фольмера. Образование молекулы водорода осуществляется за счет эстафетного механизма передачи электрона по цепи а-

ссоциированными ионами  $\text{H}_2^+$ . Возникновение  $\text{H}_2^+$  происходит путем ассоциации на поверхности катода протонированного водорода с адсорбированной молекулой водорода.

Энергия восстановления водорода  $3,7652 \cdot 10^{-19}$  Дж или 2,35 эВ. Средство к электрону атома водорода равно  $E = 0,754$  эВ, а электроотрицательность атома водорода по Л. Полингу составляет 2,20 [6, 7]. Участие иона  $\text{H}_2^+$ , с точки зрения эстафетного механизма, может быть представлено следующей схемой:



Следует обратить внимание, что на образование  $\text{H}_2^+$  приходится небольшие количества энергии от 2,80 до 3,04 эВ. При этом следует учитывать, что важную роль в образовании указанных молекул водорода играет электростатическое притяжение протона к атомарному водороду.

Одним из доказательств в пользу эстафетного механизма процесса восстановления являются исследования систем № 1 и № 2, с использованием наложенного импульсного тока с частотой 50 и 100 Гц на постоянный ток. Ус-

тановлено, что в системе № 2 перенапряжение выделения водорода выше, нежели в системе № 1 на 0,03 В при 25 °С и на 0,05 В при 60 °С. В данном случае, следует принять версию о возникших нарушениях в цепи ионов при передаче электрона титанилсульфату.

Основываясь на эстафетной схеме процесса восстановления в кислых растворах, можно утверждать, что электрохимическое восстановление ионов  $H^+$  и  $TiO^{2+}$  не может осуществляться без выделения молекулярного водорода; доминирующим восстановителем при электролизе является  $H_2^+$ . С целью увеличения выхода по току процесса восстановления необходимо максимально увеличить конвективную диффузию. На лабораторной установке были получены зависимости напряжения электролиза для различных материалов анода и катода и состава электролита (рис. 4).

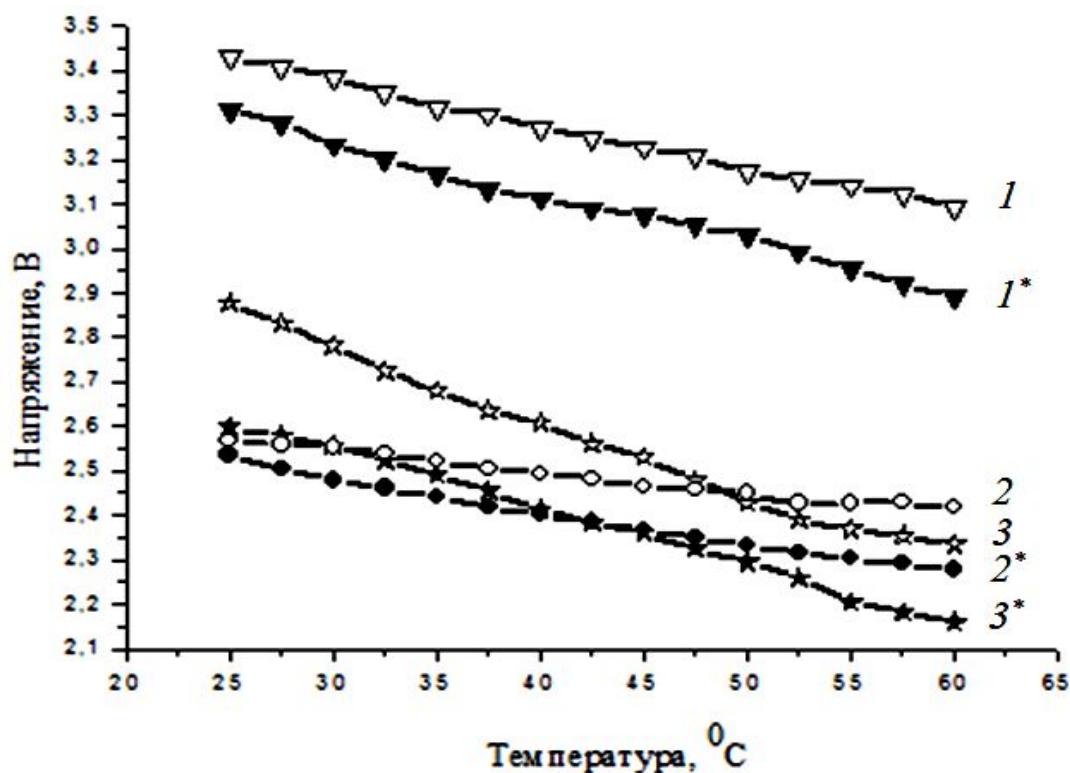


Рис. 4 – Напряжение на лабораторном электролизере в зависимости от температуры при плотности тока  $3,5 \text{ A/дм}^2$ . Материал катода: 1, 1\* – Pb; 2, 2\* – Nb; 3, 3\* – AISI 304. Материал анода: 1, 1\* – Pb; 2, 2\*, 3, 3\* –  $MnO_2$ . Электролит: 1, 2, 3 – № 1, 1\*, 2\*, 3\* – № 2.

Составы электролита и концентрации компонентов соответствуют технологическим растворам производства диоксида титана. Поэтому исследования систем, представленных на рис. 4 являются важными, особенно при использовании в качестве катода: ниобия 2, 2\* и легированной стали 3, 3\*. Сле-

довательно, они рекомендуются для проведения электролиза в растворах серной кислоты, т.к. имеют самые низкие потенциалы перенапряжения выделения водорода, по сравнению с катодом из свинца 1, 1\*. Из рис. 4 видно, что кривые, полученные в системах № 1, характеризуют более высокое напряжение электролиза, чем в системах № 2. Это, по-видимому, связано с механизмом передачи электрона от катода через водород к акцептору титанила.

### **Выводы.**

Показана возможность интенсификации процессов электролиза в производстве пигментного диоксида титана за счет действия постоянных внешних магнитных полей, направленных перпендикулярно движению заряженных частиц электролита.

Установлено, что специфическое протекание процесса восстановления ионов водорода на ниобии подчиняется механизму Фольмера–Гейеровского.

Выявлены закономерности выбора материалов для катода с низкими потенциалами перенапряжения по водороду. Предложена схема эстафетного механизма процесса восстановления в сернокислотных растворах ионов водорода и титанила.

**Список литературы:** 1. *Парфенов О.Г.* Проблемы современной технологии титана / *О.Г. Парфенов.* – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 279 с. 2. А.с. 905199 СССР МКИ<sup>3</sup> С 01. G23/00. Способ получения раствора сульфата трехвалентного титана / *В.А. Иоффе, В.А. Тюсуин, С.Я. Корниловских, С.И. Лукишина, Р.И. Садиков (СССР).* – № 2895960/23-26; заявл. 20.03.80; опубл. 15.02.82, Бюл. №6. 3. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. / Под ред. *Р. Брауэр*; [пер. с нем. канд. хим. наук Н. А. Добрыниной, канд. хим. наук Г. Н. Мазо]. – М.: Мир, 1986. – Т. 4. – 1985. – 447 с. 4. *Федоренко А.А.* Дискриминация материалов катодов и анодов для электрохимического синтеза сульфата титана (III) / *А.А. Федоренко* // Ученые записки ТНУ. – 2011. – Т. 25, № 3 – С. 316 – 325. 5. *Соловьев И.В.* Курс общей физики: в 3 т. / *И.В. Соловьев.* – М.: Наука, 1988. – Т.2. Электричество и магнетизм. Волны. Оптика. – 1988. – 240 с. 6. *Антропов Л.И.* Теоретична електрохімія / *Л.И. Антропов.* – К.: Либідь, 1993. – 544 с. 7. *Фрумкин А.Н.* Перенапряжение водовода. Избранные труды. / *А.Н. Фрумкин.* – М.: Наука, 1982. – 496 с.

*Поступила в редколлегию 11.11.13*

УДК 544.634-039.6+653.3

**Актуальные вопросы электрохимического восстановления ионов металлов в растворах серной кислоты / А.О. ФЕДОРЕНКО** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 168 – 175. – Бібліогр.: 7 назв.

Досліджено кінетику катодного процесу при електролізі розчинів сірчаної кислоти, що містять титанілсульфат. Розглянуто естафетний механізм відновлення іонів водню на ниобиевая катоді в умовах високого ступеня заповнення поверхні катода адсорбованим воднем.

**Ключові слова:** ніобій, перенапруження, естафетний механізм; титану (III) сульфат.

The kinetics of the cathode process in the electrolysis of sulphuric acid solution containing titanyl sulphate. Considered relay mechanism recovery of hydrogen ions on the cathode niobium in high degree of filling of the cathode surface adsorbed hydrogen.

**Keywords:** niobium, overvoltage relay mechanism, titanium (III) sulphate.

УДК 665.1.09

*М.С. ЮРЬЕВА*, асп., НТУ «ХПИ»

## **СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛИПИДЫ В СОВРЕМЕННОМ ПИТАНИИ**

В статье выполнен анализ современного состояния проблемы структурирования триацилглицеринов. Рассмотрена структура и свойства разнообразных заменителей жира, а также их влияние на организм человека. Также рассмотрены новые продукты-жирозаменители Salatrim и Olestra, как и возможности их использования в производстве продуктов питания. Проанализирована целесообразность использования ферментов при структурировании триацилглицеринов.

**Ключевые слова:** структурированные триацилглицерины, продукты-жирозаменители, применение ферментов, жирнокислотный состав, среднепочечные триацилглицерины

**Вступление.** Для новых структурированных продуктов, также описываемых понятиями «структурированные продукты питания» («Designer foods»), «продукты лечебного питания» («Nutraceuticals»), а также «продукты для здоровья» («Health foods»), во многих странах нет конкретного определения. Так называемые «структурированные липиды» в широком смысле слова являются жирами, специально структурированными с целью улучшения состояния здоровья потребителей. Заданные природой триацилглицеридная структура и жирнокислотный состав жиров целенаправленно подвергаются изменениям, чтобы придать этим жирам определенные физические, биохимические и физиологические свойства.

Исследования в области питания все чаще подтверждают, что чрезмерное потребление животных жиров связано с определенными болезнями, такими как избыточный вес и сердечно-сосудистые заболевания.

© М.С. Юрьева, 2013

С другой стороны, физиологически ценные компоненты, необходимые организму человека, идентифицируют и химически выделяют из жира с целью обогащения ими традиционных продуктов питания, либо с целью получения совершенно новых структурированных жиров и жировых продуктов.

К самым важным структурированным липидам относят структурированные триацилглицерины и полиэфир сахарозы, которые также называют заменителями жира. Также существуют заменители жира на белковой либо углеводной основе, которые после набухания в воде создают на вкус ощущение жира во рту.

Но хотя они и имеют подобную жиру консистенцию, такие заменители жира не содержат жирных кислот и по физическим свойствам сильно отличаются от жиров [1, 4].

Молекулы углеводов и белков могут быть изменены таким образом, что они способны связывать большие количества воды, в 3 раза превышающие вес самих веществ. При этом создаются частицы, дающие во рту ощущение жира. Когда такие набухшие вещества заменяют жир в пищевых продуктах, калорийность их снижается с 9 до 1 – 2 ккал/г. Для этих целей используются низкомолекулярные крахмалы, декстрины, мальтодекстрины и камеди. Белковые заменители жира получают из белков молока и белка яиц. Эта группа заменителей жира представляет собой природные пищевые вещества, которые всасываются и перевариваются, как обычные белки и углеводы [1].

**Структурированные триацилглицерины.** Триацилглицерины – нейтральные жиры, главная составная часть животных жиров и растительных масел, присутствующая во всех тканях организма. В питании человека они являются одним из основных пищевых веществ. Могут выполнять функцию «депо», образуя запасы в подкожно-жировой клетчатке, являются главным энергетическим резервом организма.

Свойства триацилглицеринов определяются природой остатков жирных кислот в их молекуле. Жиры, содержащие значительное количество насыщенных жирных кислот (пальмитиновой, стеариновой, лауриновой, капроновой, каприловой, бегоновой и др.), имеют более высокую температуру плавления и твердую консистенцию. Жиры, в состав которых входит много моно- и полиненасыщенных жирных кислот (арахидоновая, тимнодоновая, олеиновая и т.д.), называются маслами и при обычной температуре находятся в жидком состоянии. В сутки взрослый человек потребляет от 60 до 100 г жиров животного и растительного происхождения. Потребность в них у челове-



ка зависит от многих факторов: возраста, питания, характера трудовой деятельности, климатических условий и др. [2].

Физические, химические и биохимические свойства триацилглицеринов зависят от распределения определенных остатков жирных кислот по отдельным позициям глицеридной основы. Подобное модифицирование жиров называется структурированием.

**Среднецепочечные триацилглицерины.** Среднецепочечные триацилглицерины (Medium Chain Triglycerides, МСТ) (рис. 1) хорошо зарекомендовали себя как продукты лечебного питания у пациентов с расстройствами усвояемости жира, такими как панкреатит. Под МСТ имеются в виду триацилглицерины, которые содержат остатки среднецепочечных (содержащих менее 12 атомов углерода) жирных кислот. Исследования показали, что такие триацилглицерины по производимому физиологическому эффекту намного превосходят традиционные жиры, а также их смеси [4].

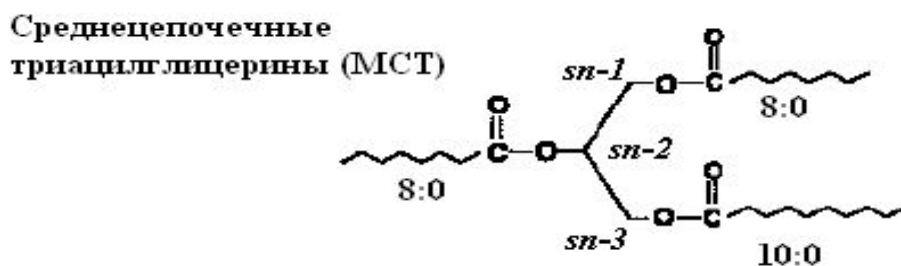


Рис. 1 – Среднецепочечные триацилглицерины, структурированные химическим путем

Известно, что среднецепочечные триацилглицерины по своей поглощаемости и метаболизму сильно отличаются от длинноцепочечных триацилглицеринов (LCT). Они всасываются стенкой кишечника, не распадаясь при этом на отдельные компоненты; затем они поглощаются воротной веной и направляются прямо в печень.

Среднецепочечные триацилглицерины менее калорийны, чем обычные жиры и масла. Более этого, употребление МСТ по сравнению с LCT имеет следующие преимущества: улучшенное почечное очищение с меньшей возможностью отложения в организме в виде жира, уменьшение белковых потерь. Хотя в продаже уже существуют масла, состоящие исключительно из МСТ, чрезмерное их потребление может привести к дефициту эссенциальных полиненасыщенных жирных кислот.

Установлено, что, если в рацион человека входит значительное количе-

ство жиров, содержащих много насыщенных жирных кислот, это способствует развитию гиперхолестеринемии; включение же в рацион растительных масел, богатых ненасыщенными жирными кислотами, способствует снижению содержания холестерина в крови. Известно, что ткани человека и некоторых животных потеряли способность синтезировать ряд полиненасыщенных кислот. К таким кислотам относятся линолевая, линоленовая и арахидоновая кислоты; они получили название незаменимых (эссенциальных) ЖК или условно - витамин F [5, 6].

Поэтому относительные преимущества и недостатки МСТ все еще остаются спорными.

**Salatrim (Short And Long AcylTRIglyceride Molecule).** Salatrim – обобщенное название семьи структурированных триацилглицеринов, включающих смесь жирных кислот, содержащую хотя бы одну короткоцепочечную жирную кислоту (в основном, C2 : 0, C3 : 0 либо C4 : 0) и хотя бы одну длинноцепочечную (преимущественно, C18 : 0, стеариновую кислоту), которые случайным образом включены в глицеридную основу. Т.к. короткоцепочечные жирные кислоты имеют меньшую калорийность по сравнению с длинноцепочечными, и т.к. стеариновая кислота поглощается организмом не полностью, калорийность Salatrim составляет 55 % или 5/9 от калорийности обычных жиров [3, 7]. Смеси Salatrim с различным содержанием коротко- и длинноцепочечных жирных кислот имеют различные функциональные и физические свойства, такие как температура плавления, твердость и внешний вид. Salatrim может применяться в производстве следующих продуктов: шоколадные глазури, чипсы, карамели и ирис, начинки для кондитерских изделий и в молочных продуктах, таких как сметана, мороженное и сыр. Salatrim, однако, не пригодный для жарения. Первый продукт, содержащий Salarim, Benefat 1 был разработан, чтобы прежде всего заменить масло-какао в кондитерской продукции [3, 1].

**Применение ферментов в структурировании триацилглицеринов.** Триацилглицерины невозможно направленно структурировать путем химической, «ненаправленной» переэтерификации. При направленном структурировании триацилглицеринов используют определенные ферменты – липазы.

Широкому распространению ферментов способствует их эффективность – они способствуют снижению расходов используемого сырья, расширению ассортимента, специфичны – узконаправленность каталитического действия, что позволяет получать продукты конкретного назначения. Фер-

менты являются частью естественной природной среды, что ведет к снижению отходов производства и экологически вредных веществ.

При промышленном производстве заменителя какао-масла (рис. 2) используется *sn*-1,3-специфическая липаза из грибковой культуры *Rhizomucor miehei*. Этот энзим заменяет в исходном веществе – ценном, полученном из пальмового масла триацилглицерине – жирные кислоты в положениях *sn*-1 и *sn*-3 стеариновой кислотой (C18 : 0). Полученный продукт является главным структурным компонентом заменителя какао-масла и проявляет схожие с натуральным какао-маслом характеристики плавления.

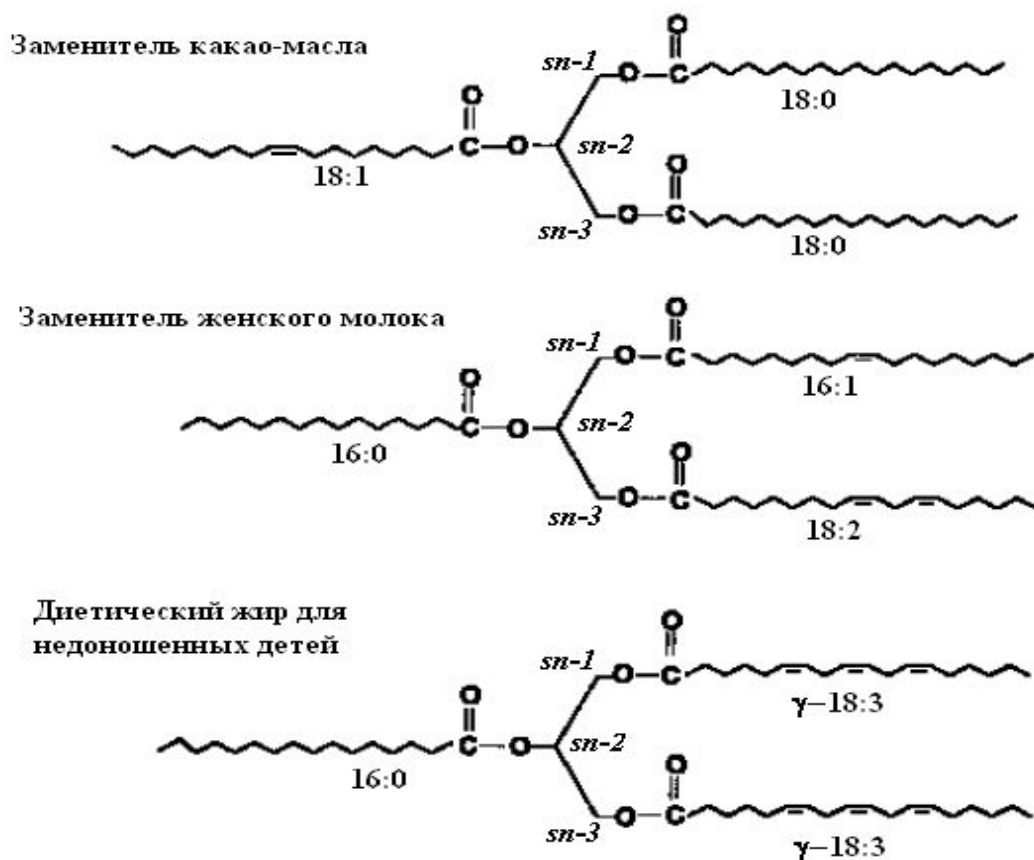


Рис. 2 – Структурированные триацилглицерины, получаемые с помощью ферментов

Тот же вид липазы используется при производстве заменителя женского молока и диетического жира для недоношенных детей. Как показано на рис.2, структурная формула полученного диетического жира содержит помимо остатка пальмитиновой кислоты (C16 : 0) в среднем *sn*-2-положении, подобно триацилглицеринам женского молока, γ-линоленовую кислоту в положениях *sn*-1,3. Такие структурированные триацилглицерины используются, в первую очередь, в питании недоношенных детей, т.к. они компенсируют

недостаток эссенциальных жирных кислот  $\omega$ -6- и  $\omega$ -3-групп, которые жизненно необходимы для развития мозга и нервной системы [1].

**Полиэфир сахарозы.** Синтетические заменители жира имеют различную химическую природу, степень перевариваемости и усвояемости, а также различное влияние на желудочно-кишечный тракт. Из синтетических заменителей жира наиболее известны эфиры жирных кислот с сахарами, такие как полиэфир сахарозы.

Переэтерификация сахарозы метиловыми эфирами жирных кислот, полученных из натуральных жиров, дает в итоге полиэфир сахарозы (ПЭС). Подобный продукт, Olestra<sup>®</sup> (Handelsname Olean<sup>™</sup>), был допущен к использованию в США для производства фритюрных масел, картофельных чипсов и снеков.

На ПЭС не действуют жирорасщепляющие ферменты пищеварительного тракта (липазы), и, следовательно, в кишечнике ПЭС практически не всасывается. Следует подчеркнуть, что синтетические заменители жира в большинстве стран пока не используются в питании человека, идет интенсивное изучение их безвредности и эффективности как заменителей жира, дающих снижение потребления энергии с пищей.

### **Выводы.**

Мир здорового питания переживает революцию. Новые рекомендации Всемирной организации здравоохранения и медиков привели к глобальному изменению в требованиях к составу продуктов здорового питания. Для современного рынка пищевых продуктов уже нецелесообразно просто выпускать новые вкусные продукты. В настоящее время повышенное внимание уделяется составу продукта, исключению потенциально опасных для здоровья веществ из пищевых продуктов и увеличению в составе продуктов полезных ингредиентов. Статистические материалы, официальные документы Министерства здравоохранения Украины и результаты научных исследований свидетельствуют, что заболеваемость населения Украины беспрестанно увеличивается. За последние 10 лет более чем в 3 раза возросло количество больных артериальной гипертензией, смертность от инфарктов миокарда увеличилась в 2 раза. Вследствие этого продолжительность жизни уменьшилась и является одной из наименьших в Европе. Смертность превышает рождаемость и это приводит к тому, что население Украины ежегодно сокращается на 250-300 тысяч людей [8].

Анализ причин такого положения со здоровьем населения Украины показывает, что основной из них является нерациональное питание.

Последующая работа по этой теме будет посвящена разработке новой технологии получения структурированных липидов и изучению их влияния на организм человека.

**Список литературы:** 1. *Mukherjee K.D.* Designer-Lipide. Künstliche Fette für die Ernährung / *K.D. Mukherjee* // *Fettforschung Report*. – 1998. – № 1. – S. 38 – 41. 2. *Böhler G.* Produktverbesserungen dank massgeschneiderten Fetten / *G. Böhler* // *Lebensmittel-Industrie*. – 2005. – № 11/12. – S. 6 – 7. 3. *Akoh C.C.* Fat replacers. / *C.C. Akoh* // *Food Technology*. – 1998. – Vol. 52, № 3. – P. 47 – 53. 4. *Akoh C.C.* Structured lipids – enzymatic approach / *C.C. Akoh* // *Inform*. – 1995. – № 6. – P. 1055 – 1061. 5. *Nagata J.I.* Effects of highly purified structured lipids containing medium-chain fatty acids and linoleic acid on lipid profiles in rats / *J.I. Nagata, M. Kasai* // *Biosci. Biotechnol. Biochem*. – 2003. – Vol. 67, № 9. – P. 1937 – 1943. 6. *Yang T.H.* Enzymatic synthesis of low calorie structured lipids in a solvent-free system / *T.H. Yang, Y. Jang* // *JAOCS*. – 2001. – Vol. 78, № 3. – P. 291 – 296. 7. *Smith R.E.* Overview of Salatrim, a family of low-calorie fats / *R.E. Smith, J.W. Finley* // *J. Agric. Food Chem*. – 1994. – № 42. – P. 432 – 434. 8. *Левицкий А.П.* Идеальная формула жирового питания / *А.П. Левицкий*. – Одесса: Одесская городская типография, 2002. – 62 с.

*Поступила в редколлегию 25.10.13*

УДК 665.1.09

**Структурированные липиды в современном питании** / *М.С. ЮРЬЕВА* // *Вісник НТУ «ХП»*. – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 175 – 181. – *Бібліогр.*: 8 назв.

В статті виконано аналіз сучасного стану проблеми структурування триацилгліцеринів. Розглянуто структуру та властивості різноманітних замінників жиру, а також їх вплив на організм людини. Також розглянуто нові продукти-жирозамінники Salatrim та Olestra і можливості їхнього застосування у виробництві продуктів харчування. Визначена доцільність застосування ферментів при структуруванні триацилгліцеринів.

**Ключові слова:** структуровані триацилгліцерини, продукти-жирозамінники, застосування ферментів, жирнокислотний склад, середньоланцюгові триацилгліцерини

In the article the analysis of an up-to-date status of triglyceride structuring was performed. The structure and characteristics of different fat replacers, as well as their influence on human health was researched. Also new fat-substitute products Salatrim and Olestra, as well as possibility of their application in food products development were analyzed. Reasonability of enzyme use in process of triglyceride structuring was determined.

**Key words:** structured triglycerides, fat-substitute products, enzyme use, fatty acid content, middle-chain triglycerides

**А.В. АНЦИФЕРОВ**, канд. техн. наук., доц.,

Государственный ВУЗ «Национальный горный университет», Днепропетровск

## **УТОЧНЕННЫЙ РАСЧЕТ ВИБРОУДАРНОГО РЕЖИМА РАБОТЫ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ВИБРАЦИОННОЙ МЕЛЬНИЦЫ**

Исследуется виброударная система, которая моделирует процесс разрушения слоя материала в вертикальной вибрационной мельнице. Разработана модель из двух масс и помольной камеры с упругими элементами между ними. Рассчитывается время ударного взаимодействия элементов системы с учетом известного закона движения камеры. Далее определяется область существования виброударного режима. Предложенный подход дает возможность уточнить отдельные параметры до 10 %.

**Ключевые слова:** вибромельница, вертикальные колебания, технологическая загрузка, помольная камера, эксцентриковый привод, виброударная модель

**Введение.** Вибрационные мельницы нашли широкое применение для получения тонкоизмельченных порошков. В зависимости от конструктивного расположения цилиндрической помольной камеры они подразделяются на горизонтальные и вертикальные. Особенностью вертикальных вибрационных мельниц является возможность реализации в них виброударного режима работы [1]. Показано, что благодаря такому виду нагружения эти мельницы обладают большими потенциальными возможностями для использования их в качестве механохимических реакторов [2, 3]. Мелющие тела заполняют помольную камеру до определенного уровня, оставляя технологический зазор до крышки  $\Delta$ . Так как амплитуда и частота обычно известны, то задача состоит в определении величины  $\Delta$ , при которой имеет место виброударный режим работы мельницы. Нами выбран подход к решению этой задачи с позиций теории виброударных систем [4].

Дальнейшее уточнение задачи состоит в учете измельчаемого порошка у днища и представление шаровой загрузки в виде двух масс [5]. Для этого предлагается определить время ударного взаимодействия масс с камерой. Однако решение данной задачи можно уточнить или упростить с учетом следующего. Для мельниц с жестким эксцентриковым приводом закон движения камеры в процессе удара с загрузкой не меняется, что в данной статье не рассматривается.

© А.В. Анциферов, 2013

Но, одновременно с учетом конструктивных особенностей масса камеры значительно превосходит массу загрузки.

**Целью данной работы** является уточнение подхода [5] с учетом указанных факторов.

**Математическая модель.** Решение задачи можно разбить на два этапа.

Первый – процесс ударного взаимодействия днища камеры с массами.

Второй – движение масс до крышки, упругий удар о крышку и далее движение к днищу. На первом этапе используем теорию последовательной передачи удара [6], а на втором классическую теорию виброударных систем.

Рассмотрим ударную систему, состоящую из трех абсолютно жестких элементов, разделенных двумя упругими промежуточными элементами.

На рис. 1 показано положение тел в начале удара. Соответственно Здесь  $m_1$  – масса камеры, а  $m_2$  и  $m_3$  – эквивалентные массы шаров нижнего и верхнего слоев.

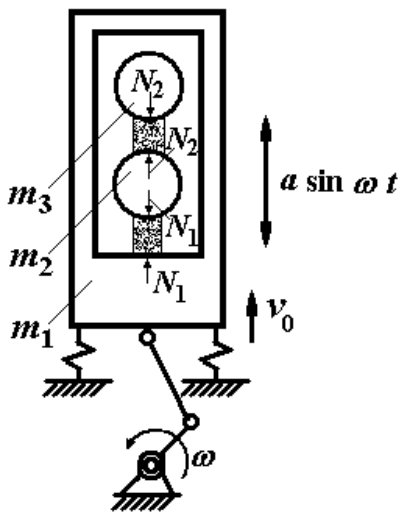


Рис. 1. Динамическая модель

Камера совершает гармонические колебания с амплитудой  $a$  и частотой  $\omega$ . Принимаем массы  $m_2$  и  $m_3$  условно неподвижными, а масса  $m_1$  движется со скоростью  $v_0$  – результирующая скорость встречи загрузки с днищем камеры. Массы считаем несжимаемыми, а промежуточные элементы упругими. При ударе между камерой и массой  $m_2$  возникает сила ударного взаимодействия  $N_1$ , а между массами  $m_2$  и  $m_3$  – сила  $N_2$ . Положительное направление скорости ударника  $v_0$  принимаем вверх.

За время удара массы перемещаются на расстояния соответственно  $y_1$ ,  $y_2$  и  $y_3$ .

Дифференциальные уравнения движения соударяющихся тел из [6] имеют вид:

$$m_1 \frac{dv_1}{dt} = -N_1, \quad m_2 \frac{dv_2}{dt} = N_1 - N_2, \quad m_3 \frac{dv_3}{dt} = N_2. \quad (1)$$

Законы сжатия упругих элементов:

$$N_1 = f_1(\alpha_1) = f_1(y_1 - y_2), \quad N_2 = f_2(\alpha_2) = f_2(y_2 - y_3), \quad (2)$$

Ускорения масс  $m_1$ ,  $m_2$  и  $m_3$  из [6]:

$$\begin{aligned} \ddot{y}_1 &= [(m_2 + m_3)\ddot{\alpha}_1 + m_3\ddot{\alpha}_2] / M \\ \ddot{y}_2 &= [-m_1\ddot{\alpha}_1 + m_3\ddot{\alpha}_2] / M, \\ \ddot{y}_3 &= -[m_1\ddot{\alpha}_1 + (m_1 + m_2)\ddot{\alpha}_2] / M \end{aligned} \quad (3)$$

где  $M$  – общая масса системы.

Считаем величины  $\ddot{\alpha}_1$  и  $\ddot{\alpha}_2$  не равными, но имеющими одинаковый порядок. С учетом этого и условий  $m_1 \gg m_2$  и  $m_1 \gg m_3$  перепишем (3) в виде:

$$\begin{aligned} \ddot{y}_1 &= [(m_2 + m_3)\ddot{\alpha}_1 + m_3\ddot{\alpha}_2] / M \\ \ddot{y}_2 &= -m_1\ddot{\alpha}_1 / M, \\ \ddot{y}_3 &= -m_1(\ddot{\alpha}_1 + \ddot{\alpha}_2) / M \end{aligned} \quad (4)$$

Подставим (4) в первое и третье уравнения (1) и с учетом (2) получим:

$$\begin{aligned} \frac{m_1(m_2 + m_3)}{M}\ddot{\alpha}_1 + \frac{m_1m_3}{M}\ddot{\alpha}_2 &= -f_1(\alpha_1), \\ m_3 m_1(\ddot{\alpha}_1 + \ddot{\alpha}_2) / M &= -f_2(\alpha_2). \end{aligned} \quad (5)$$

Начальные условия для системы (5) при  $t = 0$

$$y_1 = y_2 = y_3 = \dot{y}_2 = \dot{y}_3 = \alpha_1 = \alpha_2 = \dot{\alpha}_2 = 0, \quad \dot{y}_1 = \dot{\alpha}_1 = v_0. \quad (6)$$

Решение уравнений (5) зависит от вида силовой функции упругих элементов. Наиболее простым является случай, когда зависимости носят линейный характер  $N_1 = c_1\alpha_1$  и  $N_2 = c_2\alpha_2$ .

Тогда система (5) с учетом (2) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} A\ddot{\alpha}_1 + B\ddot{\alpha}_2 &= -\alpha_1, \\ B(\ddot{\alpha}_1 + \ddot{\alpha}_2) &= -\alpha_2, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $A = \frac{m_1(m_2 + m_3)}{c_1M}$ ,  $B = \frac{m_1m_3}{c_1M}$ ,  $B = \frac{m_1m_3}{c_2M}$ .

Принятые нами условия позволили сократить одну константу по сравнению с [5]. Решение системы (7) ищем в виде:



$$\alpha_1 = g_1 \sin(\omega t + \beta), \quad \alpha_2 = g_2 \sin(\omega t + \beta) \quad (8)$$

После дифференцирования (8) и подстановки в (7) получаем два соотношения:

$$g_2/g_1 = B\omega^2/(1 - B\omega^2) = (1 - A\omega^2)/B\omega^2. \quad (9)$$

Приравнявая эти выражения после преобразований получим частотное уравнение:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{c_1 c_2 M}{2m_1 m_2 m_3} \left[ (A + B) \pm \sqrt{(A - B)^2 + 4BB} \right]. \quad (10)$$

Определенные из (10) два значения частоты отвечают соответственно двум значениям отношений амплитуд:

$$\mu_1 = g_{21}/g_{11}, \quad \mu_2 = g_{22}/g_{12}. \quad (11)$$

Решения для  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  (8) являются частными. Общими решениями являются выражения:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= g_{11} \sin(\omega_1 t + \beta_1) + g_{12} \sin(\omega_2 t + \beta_2), \\ \alpha_2 &= g_{21} \sin(\omega_1 t + \beta_1) + g_{22} \sin(\omega_2 t + \beta_2). \end{aligned} \quad (12)$$

Неизвестные  $g_{11}$ ,  $g_{12}$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  находим из начальных условий (6).

После преобразований, приведенных в [6], получаем тригонометрические выражения для определения времен соударения первого со вторым и второго с третьим элементом:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_2}{\omega_1} \sin \omega_1 t_1 &= \frac{\mu_1}{\omega_2} \sin \omega_2 t_1, \\ \omega_2 \sin \omega_1 t_2 &= \omega_1 \sin \omega_2 t_2. \end{aligned} \quad (13)$$

Для перехода ко второму этапу расчета нам достаточно определить время  $t_1$ . Теперь две массы уже рассматриваются как единичная и далее используем методику расчета [4]. По данной методике исходными величинами являются амплитуда  $a$  и частота  $\omega$  колебаний камеры (масса  $m_1$ ).

Зазор между загрузкой и крышкой камеры в статическом положении  $2S$ .

Начало отсчета времени принимаем в момент соударения загрузки с дном камеры, которому соответствует фазовый угол  $\varphi$ .

Задачу решаем в безразмерных величинах, для чего принимаем следующие обозначения:

$$\Gamma = \frac{a\omega^2}{g}, \quad \sigma = \frac{\omega^2}{g} S. \quad (14)$$

**Пример расчета.** Задаемся значениями  $\sigma = 3 - 10$ ,  $\varphi = 0$  и  $R_k = 0,7$ . По данной методике надо рассматривать два периода колебаний: один без учета времени соударения и следующий с учетом времени удара. Таким образом получаем два значения скорости.

Для диапазона значений  $\Gamma$  определяем значения  $u_0$ . Переводим его в размерную величину  $v_0$ , рассчитываем время удара  $t_1$  и далее рассматриваем второй период колебаний с уточненным значением  $u_0$ . Для различных значений  $\sigma$  определяем результирующую скорость удара  $u_0$  о дно.

Данные представлены на рис. 2.

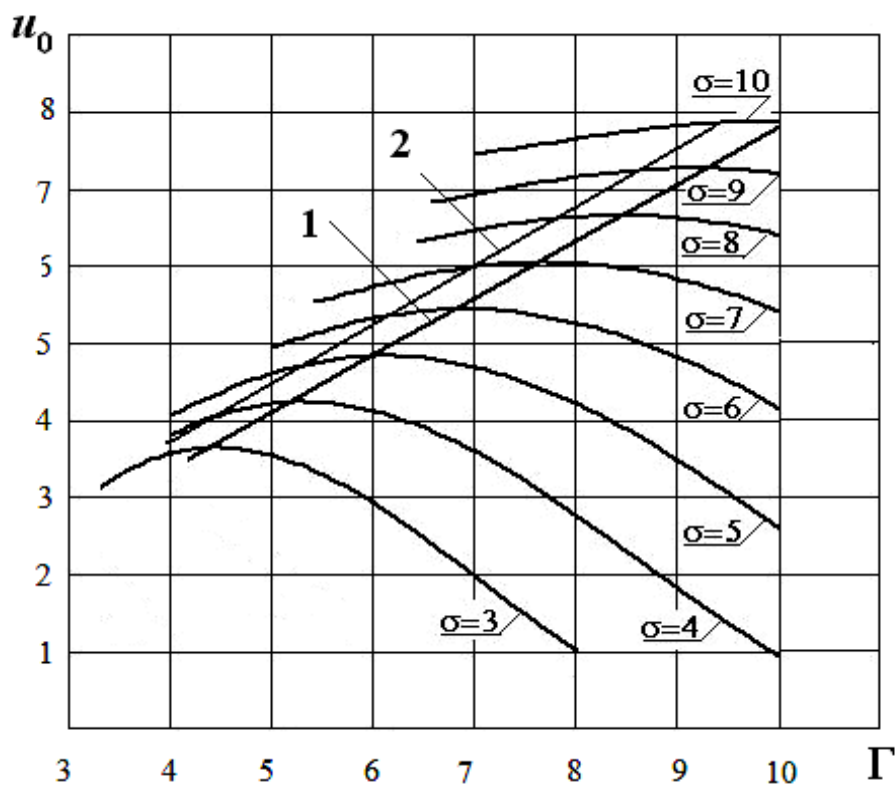


Рис. 2 – Результаты расчета: 1 – с учетом времени соударения; 2 – без учета.

**Вывод.** Использование теории последовательной передачи удара дает уточнение в определении скорости удара до 10 %. При этом наблюдается экстремум полученных кривых скорости, который с увеличением  $\sigma$  и  $\Gamma$  снижается (получается не ярко выраженным).

**Список литературы:** 1. *Анциферов А.В.* Экспериментальное исследование поведения многомассной системы внутри камеры с вертикальным направлением вибрации / *А.В. Анциферов* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2006. – № 30. – С. 42 – 49. 2. *Анциферов А.В.* Исследование возможности активации гидроокиси алюминия в вертикальной вибрационной мельнице / *А.В. Анциферов, Э.Г. Илько, Е.Ю. Светкина* // Виброротехнология-95: Материалы научной школы стран СНГ по измельчению и активации, 11-16 сент. 1995 г.: сборник докл. – Одесса, 1995. – Ч. I. – С. 71 – 73. 3. *Анциферов А.В.* Фазовые переходы в зоне нагружения при виброударных воздействиях / *А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук* // Физика и техника высокоэнергетической обработки материалов. – 2007. – С. 52 – 61. 4. *Анциферов А.В.* Расчет технологических режимов вертикальной вибрационной мельницы / *А.В. Анциферов, Д.И. Драбан* // Вибрации в технике и технологиях. – 2011. – № 2 (62). – С. 59 – 60. 5. *Анциферов А.В.* Использование теории последовательной передачи удара в расчете виброударной системы / *А.В. Анциферов* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 48. – С. 3 – 9. 6. *Александров Е.В.* Прикладная теория и расчеты ударных систем / *Е.В. Александров, В.Б. Соколинский*. – М.: «Наука», 1969. – 197 с.

*Поступила в редколлегию 21.08.13*

УДК 531-531.3

**Уточненный расчет виброударного режима работы вертикальной вибрационной мельницы / А.В. АНЦИФЕРОВ** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 182 – 187. – Бібліогр.: 6 назв.

Досліджується віброударна система, що моделює процес руйнування шару матеріалу у вертикальному вібраційному млині. Розроблена модель з двох мас та помельної камери з пружними елементами між ними. Розраховується час ударної взаємодії елементів даної системи з урахуванням відомого закону руху камери. Далі визначається область існування віброударного режиму. Запропонований підхід дає можливість уточнити окремі параметри до 10 %.

**Ключові слова:** вібромлин, вертикальні коливання, технологічне завантаження, помольна камера, ексцентриковий привід, віброударна модель.

The research of the vibroshock system which designs the process of destruction of the layer of material in a vertical oscillation mill, is conducted. The model is developed from two masses and chamber with resilient elements between them. Time of shock co-operation of elements of the system settles accounts. The area of existence of the vibroshock mode is further determined. Taking in to consideration impact time gives the possibility to specify some parameters on 10 %.

**Keywords:** vibration mill, vertical oscillations, technological load, grinding chamber, eccentric drive, vibroshock mode.

*Е.В. ФЕДОСКИНА*, асс., ДВНЗ «НГУ», Днепропетровск

## **ОСОБЕННОСТИ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛА В НАКЛОННОЙ КАМЕРЕ ВИБРАЦИОННОЙ ЩЕКОВОЙ ДРОБИЛКИ**

Рассмотрена физическая картина движения материала и характер взаимодействия его с подвижной щекой вибрационной щековой дробилки. Дано определение пропускной способности дробилки.

**Ключевые слова:** вибрационная щековая дробилка, пропускная способность, движение материала, наклонная камера дробления, зона загрузки, зона дробления.

**Введение.** В настоящее время, наряду с крупнотоннажным производством, увеличивается количество предприятий, потребность которых в получении мелкозернистого продукта ограничивается от нескольких тонн до десятков килограмм в час. Это предопределяет необходимость создания высокоэффективных малогабаритных машин, к которым можно отнести вибрационные щековые дробилки, способные при небольшой производительности заменить мельницы и использоваться как самостоятельный измельчающий агрегат (особенно при переработке прочных материалов), что позволяет снизить энергопотребление, металлоемкость, повысить степень дробления за счет реализации высокочастотного ударного характера приложения нагрузки к перерабатываемому материалу.

Вибрационные щековые дробилки с вертикально расположенной камерой дробления довольно полно исследованы и находят промышленное применение.

В настоящее время достаточно полно исследованы и имеют практическое применение вибрационные щековые дробилки с вертикально расположенной камерой дробления [1, 2]. Однако по мере увеличения прочностных характеристик перерабатываемого материала эффективность их использования снижается. При данной конструктивной схеме дробилки имеются ограниченные возможности регулирования скорости движения потока материала, следовательно, количества ударов наносимых по перерабатываемому материалу в период прохождения им камеры дробления. Несмотря на высокую частоту колебаний щек, при дроблении особо прочных природных и искусственных материалов, частица не получает достаточного количества силовых

воздействий для ее эффективного разрушения, что приводит к увеличению циркулирующей нагрузки при работе в замкнутом цикле или организации нескольких стадий дробления.

**Цель работы.** В направлении создания конструкций для дробления особопрочных материалов предпочтительней выглядят дробилки с наклонной камерой дробления, но недостаточный объем аналитических и экспериментальных исследований сдерживает их практическое применение.

Разрушение материала в наклонной камере вибрационной щековой дробилки, как и в других типах щековых дробилок, может осуществляться только при наличии двух основных составляющих: транспортировки материала по нижней щеке и силовом воздействии на материал со стороны верхней подвижной щеки. Причем эти два процесса взаимосвязаны. Так, при отсутствии перемещения материала, количество мелких фракций постоянно увеличивается, доходя до предела, когда энергия щеки идет на преодоление диссипативных сил и процесс дробления прекращается. При увеличении скорости транспортирования количество ударов, наносимых по материалу рабочей поверхностью подвижной щеки, уменьшается, что приводит к снижению выхода готового продукта. Положительной особенностью дробилки с наклонной камерой дробления является возможность управления процессом движения материала и его силовым нагружением.

Исходя из условия взаимодействия материала с подвижной щекой, камеру дробления можно условно разбить на три зоны (рис. 1): зону загрузки, зону дробления и параллельную зону. Зона загрузки, расположенная вблизи оси вращения подвижной щеки, характеризуется минимальной амплитудой колебаний рабочей поверхности щеки. Геометрические параметры зоны загрузки основываются на крупности исходного материала и амплитуде колебаний щеки.

Максимальный размер куска  $D_m$  определяет высоту камеры дробления. Амплитуда колебаний щеки  $A_3$  определяет длину зоны загрузки при условии, что в этой точке составит:

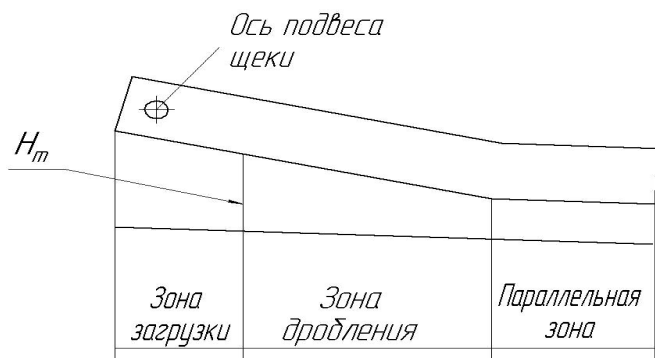


Рис. 1 – Зонирование камеры дробления

$$A_3 \geq \Delta H = \frac{\sigma_{сж} \cdot D_m}{E},$$

где  $A_3$  – амплитуда колебаний щеки в точке контакта с куском материала, м;  $\Delta H$  – величина деформации куска, м;  $\sigma_{сж}$  – предел прочности при сжатии, кг/м<sup>2</sup>;  $D_m$  – максимальный размер куска в плоскости приложения нагрузки, м;  $E$  – модуль упругости, кг/м<sup>2</sup>.

Попадающий из питателя в зону загрузки поток материала представляет собой разрыхленную массу произвольно расположенных кусков. Под действием вибрации со стороны корпуса дробилки (нижней щеки) начинается вибрационное перемещение материала, которое сопровождается его сегрегацией. При этом мелкие классы опускаются вниз, крупные куски самоориентируются и занимают устойчивое транспортное положение, слой уплотняется, увеличивается его насыпная плотность. Скорость перемещения кусков, составляющих поток материала, одинакова.

При достижении потоком материала зоны дробления, куски максимальных размеров (согласно гранулометрической характеристике, предъявляемой к исходному материалу) начинают взаимодействовать с рабочей поверхностью подвижной щеки (рис. 2).



Рис. 2 – Взаимодействие материала со щекой

Этот момент характерен началом перемещения кусков (частиц) потока с различными скоростями. Кусок, зажатый между щеками, имеет период остановки до появления зазора с рабочей поверхностью подвижной щеки. Такой зазор может быть образован в результате разрушения куска, либо от перемещения подвижной щеки

в направлении холостого хода. В это же время куски, имеющие меньший размер по сравнению с зажатым куском, продолжают движение с прежней скоростью до встречи с поверхностью подвижной щеки. В результате разрушения материала появляется готовый продукт, не требующий дальнейшего приложения к нему силового воздействия.

При отсутствии препятствий на пути транспортирования в виде зажатых между щеками кусков, готовый продукт с постоянной скоростью движения выводится из камеры дробления (рис. 3).

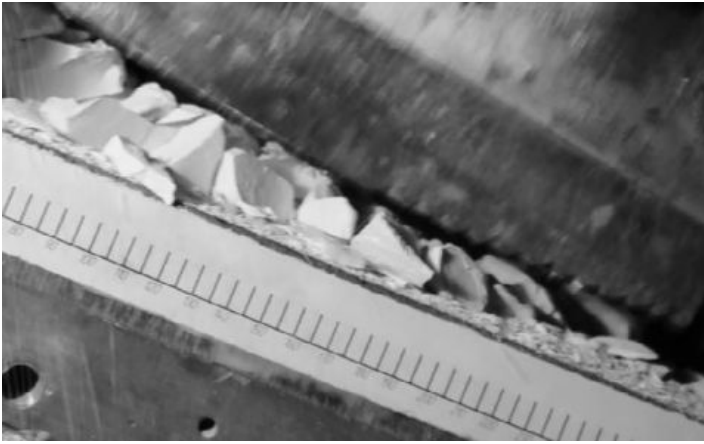


Рис. 3 – Перемещение материала по поверхности нижней щеки

лагаются над слоем кондиционного материала. Это отрицательно сказывается на дальнейшей переработке, так как в силу наличия под кусками демпфирующего слоя эффективность дробления снижается. Кроме того, это приводит к переизмельчению готового продукта в случае ограничения его крупности по нижнему классу.

Параллельная зона окончательно формирует готовый продукт и дает исходные данные для определения пропускной способности дробилки, которую можно представить

$$Q_{\text{пр}} = 3600 \cdot b \cdot h_{\text{min}} \cdot S \cdot n \cdot k_p \cdot k_z,$$

где  $Q_{\text{пр}}$  – пропускная способность дробилки, м<sup>3</sup>/ч;  $h_{\text{min}}$  – минимальное расстояние между поверхностями щек в зоне параллельности при работе дробилки без подачи материала, м;  $S$  – пройденный путь материала за один период, м;  $n$  – частота колебаний щеки, Гц;  $k_p$  – коэффициент разрыхления материала;  $k_z$  – коэффициент заполнения параллельной зоны.

Параллельная зона выполняет две основные функции – калибрует материал и определяет пропускную способность дробилки.

Для первой функции существенным параметром является длина параллельной зоны, для второй – заполнение ее материалом.

### **Выводы.**

Таким образом, рассмотренный процесс поведения материала в камере дробления показывает, что при определении скорости движения материала необходимо учитывать наличие в дробилке с наклонной камерой зоны за-

При наличии препятствий, готовый продукт располагается на поверхности нижней щеки между кусками, требующими дробления, и перемещается к разгрузке с их скоростью. При последующем дроблении куса часть материала переходит в готовый продукт, а не полностью разрушенные фрагменты распо-

грузки, в которой формируется поток материала, практически исключаящей работу дробилки в режиме «под завалом».

В рабочей зоне дробления материал, в зависимости от крупности, перемещается с различными скоростями, что влияет на заполнение зоны параллельности.

При расчете пропускной способности и производительности дробилки необходимо принимать скорость движения материала в параллельной зоне с учетом его периодического зажатия.

**Список литературы:** 1. Вайсберг Л.А. Вибрационные дробилки. Основы расчета, проектирования и технологического применения / Л.А. Вайсберг, Л.П. Зарогатский, В.Я. Туркин. – С.-Пб.: ВСЕГЕИ, 2004. – 306 с. 2. Гончаревич И.Ф. Теория вибрационной техники и технологии / И.Ф. Гончаревич, К.В. Фролов. – М.: Наука, 1981. – 320 с. 3. Франчук В.П. Влияние параметров корпуса на динамику вибрационной щековой дробилки с наклонной камерой дробления / В.П. Франчук, В.В. Плахотник, Е.В. Федоскина // Вібрації в техніці та технологіях. – 2008. – № 2 (51). – С. 46 – 48.

*Поступила в редколлегию 21.08.13*

УДК 621.926.2

**Особенности движения материала в наклонной камере вибрационной щековой дробилки / Е.В. ФЕДОСКИНА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 188 –XXX. –Бібліогр.: 3 назв.**

Розглянуто фізична картина руху матеріалу і характер взаємодії його з рухомою щогою вібраційної щогові дробарки. Дано визначення пропускної здатності дробарки.

**Ключові слова:** вібраційна щогові дробарка, пропускна здатність, рух матеріалу, похила камера дроблення, зона завантаження, зона дроблення.

The physical picture of the motion of the material and the nature of its interaction with the mobile jaw crusher vibrating cheek. The definition of the capacity of the crusher.

**Keywords:** vibration jaw crusher, the bandwidth, the movement of the material, inclined crushing chamber, feed zone, the zone of crushing.



*А.И. ПОСТОРОНКО*, канд. техн. наук, доц., УИПА, г. Славянск

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ С ПОМОЩЬЮ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ**

Исследовано влияние минерализаторов на процесс обжига карбоната кальция с целью получения высококачественной извести. Определена природа минерализатора, его концентрация, способ увлажнения сырья, эффективность минерализаторов.

**Ключевые слова:** карбонат кальция, обжиг, увлажнение, минерализаторы, эффективность.

**Введение.** Непрерывно возрастающие масштабы металлургической, строительной и химической промышленности требуют изыскания путей интенсификации процессов обжига карбонатов кальция для получения высококачественной извести, которая широко применяется в этих отраслях.

Известно, что определенные разновидности легкоплавких веществ при введении их в небольших количествах ускоряют протекание химических процессов как при реакциях взаимодействия (применение минерализаторов при обжиге), так и при разложении некоторых карбонатов.

Обжиг сырьевых смесей, увлажненных минерализаторами перед обжигом, приводит к получению высококачественной извести при более низкой температуре обжига, что в свою очередь уменьшает расход энергозатрат.

Для энергоемких процессов переработки сырья, например, при обжиге карбоната кальция, применение минерализаторов изменяет параметры обжига, определяющие энергоемкость, производительность, качество готового продукта.

Представляет интерес расширение ассортимента различных добавок для интенсификации обжига карбонатного сырья. Особые требования предъявляются к составу и свойствам извести, используемой в производстве гидроксида кальция, химически осажденного мела, для регенерации аммиака из фильтровой жидкости в содовом производстве, т.к. различные физические свойства гидратной извести и различная скорость гидратации непосредственно связаны со свойствами исходной негашеной извести.

**Анализ основных достижений и литературы.** Известно каталитическое влияние некоторых солевых добавок на процесс обжига карбонатных минералов [1, 2].

© А.И. Посторонко, 2013

В работе [3] исследовано влияние на процесс обжига доломита как чистых солей  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $NaCl$ , так и их смесей (каинитового и обессульфаченого растворов галлургической переработки полиминеральных руд). Автор [4] в своих исследованиях изучил влияние большого количества различных минерализаторов на обжиг известняков, из которых хлористый кальций показал наилучшие результаты.

**Цель исследований.** Целью работы является исследование новых минерализаторов для интенсификации процесса обжига карбонатного сырья.

**Результаты исследования.** Для опытов в наших исследованиях применяли мел Райгородского месторождения в виде кусков размером  $100 \times 50 \times 15$  мм с водопоглощением 28 – 33 % состава в %:  $CaCO_3$  – 83,0;  $MgCO_3$  – 1,0;  $SiO_2$  – 1,5;  $R_2O_3$  – 0,4;  $CaSO_4$  – 0,1;  $H_2O$  – 14,0.

Выбор наиболее пористого карбонатного сырья обусловлен возможностью введения минерализаторов в водном растворе без нарушения естественной структуры породы. В исследованиях мел пропитывали растворами минерализаторов: гексаметафосфата натрия; триполифосфата натрия; комплексной соли; дистиллерной жидкости, содержащей  $CaCl_2$  и  $NaCl$ , сырого рассола, свекольной патоки. Насыщение мела продолжали 24 часа.

Пропитанные минерализаторами образцы подсушивали, помещали в фарфоровые чашки и загружали их в холодную муфельную печь. Нагрев печи до  $1100^\circ C$  длился около часа, а сам обжиг продолжали до 4-х часов. Через определенные промежутки времени чашки по одной извлекали из печи и охлаждали в эксикаторе. Степень разложения определяли весовым методом.

Полученные результаты показали, что использованные минерализаторы приводят к увеличению степени диссоциации мела (рисунок).

Наиболее эффективными минерализаторами являются дистиллерная жидкость (отход содового производства), в состав которой входят  $CaCl_2$  и  $NaCl$ , и триполифосфат натрия.

В работе исследовали влияние минерализаторов на объемную усадку мела в зависимости от скорости разложения мела через потерю в массе при обжиге.

Наибольшую усадку мела показывают образцы, обработанные дистиллерной жидкостью, и она составляет от 20 до 35 % в зависимости от концентрации минерализатора.

Достаточно высокую усадку мела дают образцы, обработанные растворами триполифосфата натрия, гексаметафосфатом, сырого рассола.

Процесс диссоциации карбоната кальция в присутствии дистиллерной жидкости проходит несколько иначе, чем при обжиге чистого мела. Существенно увеличивается ширина зоны диссоциации, изменяется ее строение. Первоначально карбонат кальция диссоциирует в изолированных участках, непосредственно контактирующих с минерализатором. При увеличении выдержки количество таких участков возрастает, и материал приобретает пятнистую структуру. Установлено, что хлоридные соли кальция и натрия в отдельности показывают худшие результаты, чем в смеси в дистиллерной жидкости. Увлажнение мела проводили минерализаторами с концентрацией 0,05 – 3,5 масс. %, а дистиллерную жидкость использовали с суммарной концентрацией  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  от 90 до 120 г/л., которая является оптимальной. Разбрызгивание по шихте растворов минерализаторов дает худшие результаты чем насыщение мела раствором их.

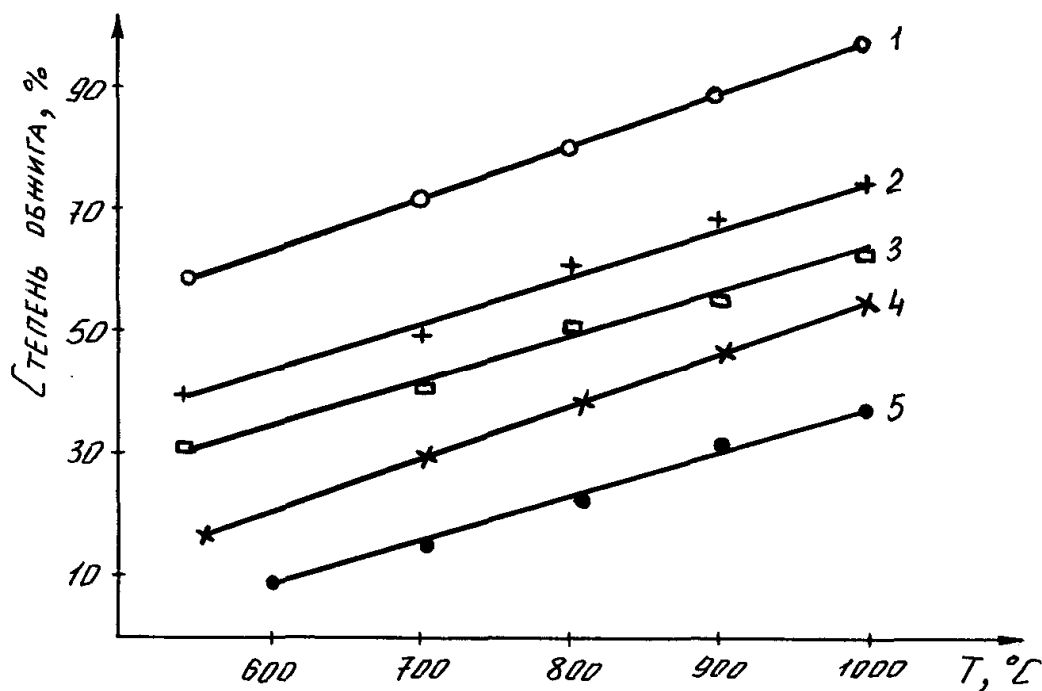


Рисунок – Зависимость степени обжига карбоната кальция от вида минерализатора: 1 – дистиллерная жидкость; 2 – триполифосфат натрия; 3 – гексаметафосфат натрия; 4 – комплексная соль; 5 – без добавки.

Замедление усадки при повышении температуры обжига свидетельствует о том, что усадочные явления в основном вызываются перекристаллизацией кальцита до начала его диссоциации. Поскольку различия скорости гидратации и различия физических и химических свойств гидратированных продуктов непосредственно связаны со свойствами исходной негашеной извести,

то в наших исследованиях изучали такие свойства извести как скорость гашения, активность и температуру гашения. Исследованиями установлено, что скорость гашения извести в образцах, обработанных минерализаторами, очень близка, но процесс гашения извести различается. В течении 3 – 5 минут температура гашения извести увеличивается, а затем снижается. При этом происходит распушивание с ростом в объеме гидратированной извести.

Таблица – Влияние минерализаторов на качество получаемой извести

№ п/п	Минерализатор	Концентрация добавки, %	Выход продукта 1 <sup>го</sup> сорта, %	Содержание в продукте CaCO <sub>3</sub> , %	Содержание Ca(OH) <sub>2</sub> в продукте, %
1	Гексаметафосфат натрия	0,05	69,8	1,18	96,60
		0,10	74,4	1,20	97,80
		0,20	76,6	1,26	96,80
		0,50	75,8	1,28	96,80
2	Триполифосфат натрия	0,01	76,3	1,34	97,78
		0,15	78,5	1,36	97,80
		0,20	78,7	1,34	97,80
3	Комплексная соль Na <sub>3</sub> P <sub>5</sub> O <sub>10</sub> · K <sub>3</sub> P <sub>5</sub> O <sub>10</sub>	0,10	70,4	1,18	96,60
		0,20	72,8	1,22	96,80
		0,50	74,8	1,24	96,80
4	Дистиллерная жидкость, г/л	90	78,4	1,22	98,60
		110	78,2	1,21	98,80
		120	78,8	1,22	98,90
5	Свекольная патока	1,0	66,4	1,42	96,60
		1,5	68,8	1,24	96,80
		2,0	75,2	1,24	96,40
		2,5	76,4	1,30	96,80
		3,0	78,8	1,40	96,90
		3,5	79,4	1,42	96,80

Обработка минерализаторами способствует лучшей гидратации извести с образованием более дисперсного известкового молока, что представляет большой интерес для регенерации аммиака в отделении дистилляции содового производства, а также для получения химически осажденного мела.

### **Выводы.**

Установлено, что использование исследованных минерализаторов позволяет уменьшить удельный расход топлива на обжиг карбоната кальция и улучшить качество извести, что имеет большое практическое значение.

**Список литературы:** 1. *Бойнтон Р.С.* Химия и технология извести / *Р.С. Бойнтон.* – М.: Из-во литературы по строительству, 1972. – С. 52 – 55. 2. *Посторонко А.И.* Влияние электролитов на процесс обжига извести / *А.И. Посторонко, В.В. Попов, А.Т. Лебедев* // Наук. праці Дон НТУ. – 2002. – Вип. 44. – С. 96 – 98. 3. *Нестор Л.И.* Интенсификация процесса обжига доломита солевыми добавками / *Л.И. Нестор, Я.В. Дмитрук* // Химическая технология. – 1989. – № 5. – С. 91 – 93. 4. *Виноградов Б.И.* Интенсификация процесса обжига извести с помощью минерализаторов / *Б.И. Виноградов* // Строительные материалы. – 1962. – № 2. – С. 30 – 32.

Поступила в редколлегию

УДК 666.924.2

**Интенсификация процесса обжига карбоната кальция с помощью минерализаторов / А.И. ПОСТОРОНКО** // Вісник НТУ «ХП». – 2013.– № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 193 – 197. – Бібліогр.: 4 назв.

Досліджено вплив мінералізаторів на процес випалу карбонату кальцію з метою одержання високоякісного вапна. Визначена природа мінералізатора, його концентрація, спосіб зволоження сировини. Визначена ефективність мінералізаторів.

**Ключові слова:** карбонат кальцію, випал, зволоження, мінералізатори, ефективність.

The effect of the mineralizing on the firing of calcium carbonate to produce high-quality lime was researched. The nature of the mineralizer was determined, its concentration, the method of moistening raw mineralizing efficiency.

**Keywords:** calcium carbonate, burning, moisturizing, mineralizers, efficiency.

## Зміст

1. <b>А.В. БАБИНЦЕВ</b> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУШИЛКИ-ГРОХОТА .....	3
2. <b>Б.И. БАЙРАЧНИЙ, А.А. КОВАЛЕВА, Е.В. ВОРОНИНА, Ю.И. КОВАЛЕНКО</b> ПРОВОДИМОСТЬ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ТИТАНЕ .....	8
3. <b>М.М. КУЗНЕЦОВА, В.Е. ВЕДЬ</b> РАСЧЕТ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО РЕЖИМА РАБОТЫ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ	13
4. <b>А.Н. РЯЗАНОВ, В.И. ВИННИЧЕНКО, С.В. ЩЕБЛЫКИН, Н.И. ТЕЛЯТНИКОВА</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕМЕНТА ИЗ ДОЛОМИТОВОГО ОТСЕВА .....	19
5. <b>А.В. ДЕМЕНТИЙ, А.Н. БУТЕНКО, А.Я. ЛОБОЙКО</b> ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ И ПОРИСТОСТИ СЛОЯ ТИТАНА (IV) ОКСИДА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ТОЛСТОСЛОЙНОГО АНОДИРОВАНИЯ, ОТ СОСТАВА АКТИВАТОРА .....	29
6. <b>В. І. ГОЛЕУС, Ан. А. САЛЄЙ, Т. Ф. ШУЛЬГА</b> ВПЛИВ ЛУЖНИХ ОКСИДІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕМАЛЕЙ ДЛЯ АЛЮМІНІЮ .....	34
7. <b>О.М. ДУБОВЕЦЬ, І.І. ЛИТВИНЕНКО, Є.І. ЛИТВИНЕНКО, В.П. КАЧОМАНОВА</b> МОДЕРНІЗАЦІЯ ЩІЛЬНОМІРА .....	39
8. <b>А.Н. ДУБОВЕЦ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, М.А. ПОДУСТОВ, Ю.Ю. ХОМЯКОВ, С.З. ЗЕЛЕНЦОВ</b> МОДЕРНИЗАЦИЯ ВИСКОЗИМЕТРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАЗОВЫХ ЗАКОНОВ ИЗМЕРЕНИЯ .....	45
9. <b>А.В. ЗАЦ, Л.С. ГЛАЗУНОВ, В.В. КУЗЬМЕНКО, В.В. ЛЕВЕНЕЦ, Д.В. ЛЫСАН, В.М. ПИСТРЯК, И.В. СЕРДЮК, В.А. СТОЛБОВОЙ</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАДИАЦИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ TiN И MoN .....	56
10. <b>В.Ю. КРАМАРЕНКО</b> НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ. 1. ПРОСТЫЕ РЕАКЦИИ .....	64
11. <b>В.Ю. КРАМАРЕНКО, А.А. АНАЦКИЙ, И.Н. КАСЬЯНЕНКО</b> ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ .....	76
12. <b>С.В. ЛИТОВЧЕНКО, В.А. ЧИШКАЛА, В.В. БУРКОВСКАЯ, Г.М. ШАБАНОВА</b> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОНСОЛИДИРОВАНИЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЦИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ .....	84
13. <b>Т.А. НЕНАСТИНА, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ,</b> ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ПИРОФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ .....	93
14. <b>А.О. НЕТРЕБА, Ф.Ф. ГЛАДКИЙ</b> ІНТЕНСИВНЕ ОХОЛОДЖЕННЯ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИВЕДЕННЯ ВОСКОПОДІБНИХ РЕЧОВИН .....	98
15. <b>О.І. ПИЛИПЕНКО, Б.І. БАЙРАЧНИЙ, І.В. ЛАГДАН</b> ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІОНІВ ЛІТІУ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНО-НІКЕЛЕВОГО ЕЛЕКТРОДА ЛУЖНОГО АКУМУЛЯТОРА .....	106

16.	<b>В.В. СЕБКО, В.Н. БАБЕНКО, В.А. ЛЕВЕНЕЦ, Л.С. ИВАНОВ</b> ВАРИАНТ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССА КОНТРОЛЯ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ АКУСТИЧЕСКОГО МЕТОДА .....	113
17.	<b>Ал.А. ПЛУГИН</b> ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОКОРРОЗИИ: РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ .....	120
18.	<b>Д.А. ПЛУГИН</b> ДОСЛІДЖЕННЯ Й РОЗВИТОК КІЛЬКІСНИХ УЯВЛЕНЬ ПРО МІКРОСТРУКТУРУ СТАЛІ: МЕХАНІЗМ ЗНОШУВАННЯ Й ТРІЩИНОУТВОРЕННЯ ЗАЛІЗНИЧНИХ РЕЙОК .....	130
19.	<b>В.А. СУВОРИН, В.В. КАЗАКОВ, А.Д. ДОЦЕНКО, А.В. СУВОРИН,</b> ХЕМОСОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПО ОКСИДАМ АЗОТА (II, IV) .....	143
20.	<b>В.В. СУКАЧЁВ, О.П. ЧИГВИНЦЕВА</b> ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СОКОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОАЦЕТОКСИСИЛАНОВ. СИНТЕЗ АЦЕТОКСИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ ....	148
21.	<b>І.А. ТОКАРЄВА, Б.І. БАЙРАЧНИЙ, Л.В. ЛЯШОК, Ю.В. МИРОШНИЧЕНКО, А.А. ТЕРЕЩЕНКО</b> КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДНОГО ОКИСНЕННЯ НІОБІУ .....	157
22.	<b>А.Г. ТУЛЬСКАЯ</b> МЕХАНИЗМ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В СУЛЬФАТНОКИСЛОТНОМ ЦИКЛЕ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА .....	162
23.	<b>А.А. ФЕДОРЕНКО</b> АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ .....	168
24.	<b>М.С. ЮРЬЕВА</b> СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛИПИДЫ В СОВРЕМЕННОМ ПИТАНИИ .....	175
25.	<b>А.В. АНЦИФЕРОВ</b> УТОЧНЕННЫЙ РАСЧЕТ ВИБРОУДАРНОГО РЕЖИМА РАБОТЫ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ВИБРАЦИОННОЙ МЕЛЬНИЦЫ .....	182
26.	<b>Е.В. ФЕДОСКИНА</b> ОСОБЕННОСТИ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛА В НАКЛОННОЙ КАМЕРЕ ВИБРАЦИОННОЙ ЩЕКОВОЙ ДРОБИЛКИ .....	188
27.	<b>А.И. ПОСТОРОНКО</b> ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ С ПОМОЩЬЮ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ .....	193

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

**ВІСНИК**

**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ**

**«ХПІ»**

**Збірник наукових праць**

Серія:  
Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 64 (1037)

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:** 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПІ».  
Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.  
Тел.: (057) 707-60-51, e-mail: [szelentcov@mail.ru](mailto:szelentcov@mail.ru)

Обл.-вид. № 72-13.

Підп. до друку 25.12.2013 р. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.  
Друк офсетний. Гарнітура Таймс. Умов. друк. арк. 11,1. Облік.-вид. арк. 11,1.  
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