

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

# ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
«ХПІ»

*Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*

**№ 53 (1095) 2014**

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків  
НТУ «ХПІ», 2014

**Вісник Національного технічного університету «ХПІ».** Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – 187 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. КАЧАЛОВ, д-р техн. наук, проф.; В.Б. КЛЕПІКОВ, д-р техн. наук, проф.;

С.І. КОНДРАТОВ, 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. Каратеев, 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.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

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

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

Рекомендовано до друку Вченою радою НТУ «ХПІ».

Протокол № 9 від 31 жовтня 2014 р.

*А.В. БАШТА*, канд. техн. наук, доц., НУПТ, Киев,

*А.А. СЕРЕГИН*, д-р техн. наук, проф., НУПТ, Киев,

*Б.А. ЛЯШЕНКО*, д-р техн. наук, проф., ИПМ им. Г.С. Писаренко  
НАНУ, Киев

## **ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ МАЛОРЕСУРСНЫХ ДЕТАЛЕЙ МАШИН ПУТЕМ УПРОЧНЕНИЯ ИХ РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ**

Практически отсутствие в Украине большинства легирующих материалов, вынуждает искать технологические решения позволяющие производить детали машин из обыкновенных углеродистых сталей, которые по своим техническим параметрам не уступают аналогичным изделиям изготовленным из дорогостоящих импортных материалов. К таким решениям относят упрочняющие покрытия, полученные путем вакуум-плазменной обработки поверхности изделия, ионного ее азотирования и электроконтактного припекания порошковых материалов.

**Ключевые слова:** упрочняющие покрытия, износостойкость, малоресурсные детали, остаточные напряжения.

Резкое вздорожание импортного сырья приводит к более высоким темпам роста цен на легированные стали в сравнении с углеродистыми конструкционными сталями. Рациональным путем альтернативного решения импортозамещающих технологических процессов может быть применение упрочняющих защитных покрытий. Их использование в настоящее время является наиболее актуальным и позволяет существенно повысить износостойкость и устойчивость к действиям агрессивных, высокотемпературных сред, особенно малоресурсных деталей, лабораторных установок, промышленных перерабатывающих машин и аппаратов. Такое решение указанной проблемы позволяет применять в производстве менее дефицитные и более дешевые отечественные материалы.

Основополагающими признаками решения являются следующие:

1. Основой детали, узла аппарата или элемента конструкции во всех случаях служит простая, нелегированная сталь, выбор которой обусловлен соображениями их конструкционной прочности.

2. Рабочая поверхность или (др. сл.) внешний износостойкий слой указанных тел не должен иметь не только границы раздела с основой, но и соеди-

© А.В. Башта, А.А. Серегин, Б.А. Ляшенко, 2014

няться с ней достаточно широкой диффузионной зоной твердого раствора.

Сопrotивление поверхности малоресурсных деталей, узлов и конструкций воздействию агрессивных сред или механическому износу обеспечивается специально формируемым периферийным слоем. Изменение свойств по высоте сечения такой композиционной системы происходит монотонно, непрерывно, что обуславливает длительную и надежную работу при циклическом нагружении. Отсутствие же такой (покрытие-основа) переходной зоны в условиях действия знакопеременных нагрузок неизбежно приводит к усталостному разрушению, наступающему часто в течении непродолжительного срока службы. Проанализированы [1] случаи отслоения покрытия от основы показали, что зависимость прочности адгезионной связи от деформации основы и толщины покрытия является линейной (рис. 1) и свидетельствует об эквивалентности нагружения адгезионной связи.

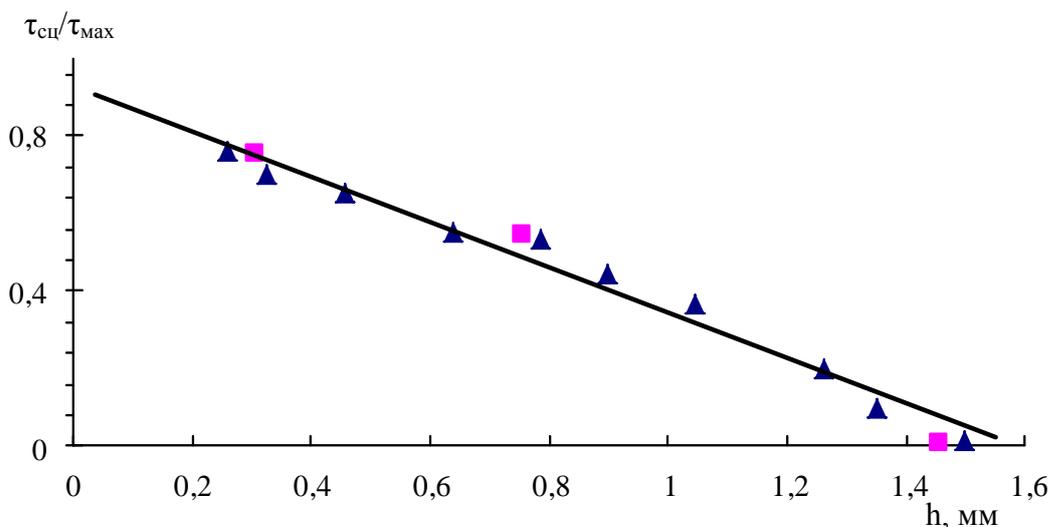


Рис. 1 – Зависимость относительной прочности адгезионной связи от деформации основы (при растяжении основы) и толщины покрытия (при действии только остаточных напряжений)

Материал внешнего слоя, естественно, должен удовлетворять современным требованиям по физико-механическим свойствам, ответственным за износостойкость, а его стоимость и доступность должны быть близкими стоимости и доступности углеродистой стали.

Анализ результатов специальных исследований показал, что в наибольшей степени этим требованиям удовлетворяют покрытия полученные методами:

1. Вакуум-плазменной обработки поверхности деталей;
2. Ионного азотирования;

### 3. Электроконтактного припекания порошковых материалов (ЭКПП).

Износостойкость, полученных таким образом упрочняющих покрытий, в несколько раз выше износостойкости традиционных сплошных покрытий идентичного материала равной толщины. В сравнении с традиционной цементацией и закалкой износостойкость, например, дискретных покрытий в 3...7 раз выше. Полученные методом ЭКПП [2, 3] упрочняющие покрытия характеризуются толщинами от менее одного до трех и более миллиметра при хорошей адгезионной связи. Общеизвестно, что с ростом толщины покрытия повышаются остаточные напряжения, что в свою очередь приводит к отслоению его от основы. В отличие от большинства упрочняющих покрытий, покрытия, полученные методом электроконтактного припекания порошковых материалов, характеризуются хорошей адгезионной связью с основой при толщинах упрочняющего слоя в три и более миллиметра. Так, по мнению автора работы [4], в условиях растяжения основы и использования понятия эффективных напряжения как суммы остаточных напряжений в основе и эксплуатационных напряжений в покрытии, можно оценить уровень остаточных напряжений в упрочняющем покрытии и показать, что рост его толщины приводит к снижению среднего значения остаточных напряжений вплоть до асимптотического минимального значения (рис. 2). Таким образом, снижение остаточных напряжений с ростом толщины упрочняющего покрытия позволяет наносить его с увеличенной толщиной при одновременном повышении величины возможной критической деформации основы.

Расчет несущей способности конструктивных элементов с упрочняющим покрытием на стадии производства, восстановления изношенности деталей показывает необходимость учитывать требование применения поверхностного пластического деформирования в качестве финишной операции, которая позволяет достичь необходимых размеров дискретности структуры покрытия, чистоты поверхности и точности размеров изделия. Так, например, для чистового точения деталей с покрытием инструментами из современных сверхтвердых материалов уровень адгезионной прочности должен обеспечивать возможность такой обработки без отслоения покрытия. Необходимо также отметить, что в покрытиях, полученных методом ЭКПП, с ростом их толщины происходит, как говорилось выше, снижение остаточных напряжений в переходной зоне при одновременном повышении возможностей критической деформации основы. Тем самым увеличивается нагрузочная способность системы основа-покрытие без риска отслоения покрытия.

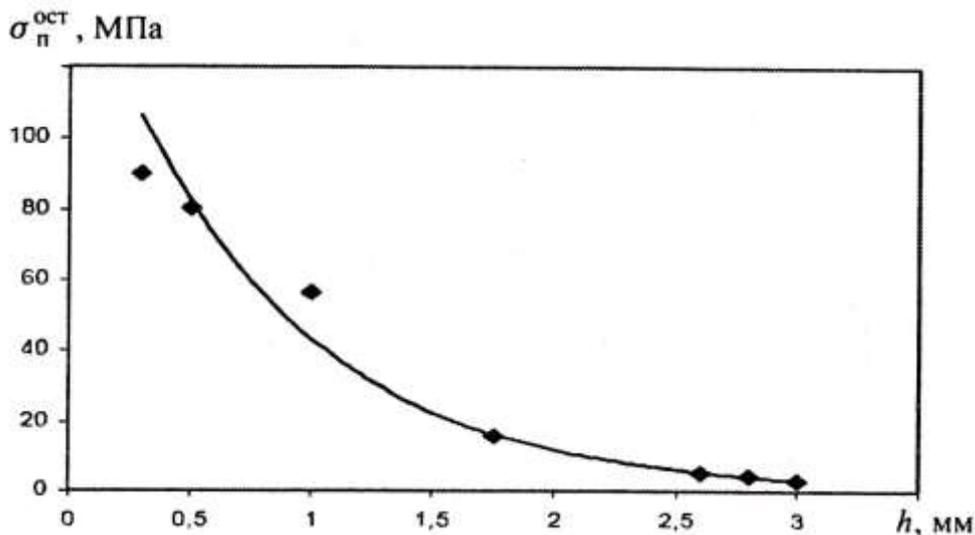


Рис. 2. – Зависимость остаточных напряжений от толщины покрытия из самофлюсующегося порошкового сплава на основе никеля (ПГ–С1), полученного методом ЭКПП.

Таким образом, использование указанных методов получения покрытий позволит довести кратность повышения срока службы малоресурсных деталей до уровня, соответствующего основной группе равнопрочности других ее узлов. Замена же, например, дорогостоящих бронзовых деталей и узлов на алюминиевые сплавы с дискретными покрытиями позволяет повысить износостойкость в 1,5...1,8 раза и в 2,5 раза снизить их вес. В результате соответствующей обработки должна быть получена плотная (беспористая) структура поверхностного слоя и диффузионная зона определенной ширины.

Механическая обработка детали с упрочненной поверхностью обычно предусматривает чистовое точение на специальном оборудовании и шлифование с использованием современных сверхтвердых материалов. Поэтому прочность адгезионной связи должна иметь запас, величина которого определяется решениями и условиями чистовой обработки. Контроль качества износостойкого покрытия осуществляется металлографическим, лазерно-радиационным и другими современными методами.

**ВЫВОД.** Качество защиты и контроль за эксплуатацией оборудования с упрочненными деталями (молотками и штифтами дробилок, шнеками, валами, коленами самотеков, дисками шаровых мельниц, вальцами и др.) показывает, что массовое их применение в производстве позволит существенно сократить длительность и трудоемкость ремонтных работ и увеличить продолжительность срока службы самого оборудования, а это, в свою очередь значительно повысит эффективность и рентабельность самого производства.

**Список литературы:** 1. *Ляшенко Б.А.* Несущая способность материалов и конструктивных элементов с защитными покрытиями в экстремальных условиях эксплуатации: автореф. дис. на соискание учен. степени д-ра техн. наук: спец. 05.02.01 «Материаловедение (по отраслям)» / *Б.А. Ляшенко*. – К., 1976. – 55 с. 2. *Лопата Л.А.* Разработка технологии нанесения износостойких порошковых покрытий электроконтактным припеканием с силовым активированием сдвигом: автореф. дис. на соискание учен. степени канд. техн. наук: спец. 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы» / *Л.А. Лопата*. – Минск, 1989. – 24 с. 3. *Ляшенко Б.А.* Технологическое обеспечение дискретной структуры поверхности при азотировании / [*Б.А. Ляшенко, Е.К. Соловях, В.Г. Каплун и др.*] // Технологические системы. – 2009. – № 2. – С. 55 – 59. 4. *Лопата Л.А.* Адгезионная прочность и остаточные напряжения при электроконтактном припекании порошковых покрытий / *Л.А. Лопата* // Проблемы прочности. – 2010. – № 4. – С. 71 – 76.

**References:** 1. *Ljashenko B.A.* Nesushhaja sposobnost' materialov i konstruktivnyh jelementov s zashhitnymi pokrytijami v jekstremal'nyh uslovijah jekspluatacii: avtoref. dis. na soiskanie uchen. stepeni d-ra tehn. nauk: spec. 05.02.01 «Materialovedenie (po otrasljam)» / *B.A. Ljashenko*. – Kiev, 1976. – 55 s. 2. *Lopata L.A.* Razrabotka tehnologij nanesenija iznosostojkih poroshkovyh pokrytij jelektrokontaktnym pripekaniem s silovym aktivirovaniem sdvigom: avtoref. dis. na soiskanie uchen. stepeni kand. tehn. nauk: spec. 05.16.06 «Poroshkovaja metallurgija i kompozicionnye materially» / *L.A. Lopata*. – Minsk, 1989. – 24 s. 3. *Ljashenko B.A.* Tehnologicheskoe obespechenie diskretnoj struktury poverhnosti pri azotirovanii / [*B.A. Ljashenko, E.K. Solovyh, V.G. Kaplun i dr.*] // Tehnologicheskie sistemy. – 2009. – № 2. – S. 55 – 59. 4. *Lopata L.A.* Adhesive strength and residual stresses accompanying electric contact sintering of powder coatings // *L.A. Lopata* // Strength of Materials. – 2010. – № 4. – P. 71 – 76.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.09.14*

УДК 621.793.620.172

**Повышение износостойкости малоресурсных деталей машин путем упрочнения их рабочих поверхностей / А.В. БАШТА, А.А. СЕРЕГИН, Б.А. ЛЯШЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 8. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.**

Практично відсутність в Україні більшості легуючих матеріалів, спонукає шукати технологічні вирішення, які дозволять виробляти деталі машин із звичайних вуглецевих сталей, що за своїми технічними параметрами не будуть поступатися аналогічним виробам виготовленим із високовартісних імпортованих матеріалів. До таких методів вирішення відносять зміцнюючі покриття, що отримують шляхом вакуум-плазмової обробки робочої поверхні виробу, іонного її азотування і електроконтактного припекання порошкових матеріалів.

**Ключові слова:** зміцнюючі покриття, зносостійкість, малоресурсні деталі, залишкові напруження.

UDC 621.793.620.172

**Enhancement of wear resistance of short-life machine elements by hardening their working surfaces / A.V. BASHTA, A.A. SEREGIN, B.A. LIASHENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53**

(1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 3 – 8. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

Virtual absence of most of alloying materials in Ukraine forces to look for technological solutions which allow to produce machine parts from ordinary carbon steels, as their technical parameters are inferior in strength to similar products made of expensive imported materials. Such solutions include hardsurfacing coatings obtained by vacuum-plasma treatment of the surface of the product, ion nitriding and its electric contact sintering of powder material.

**Keywords:** hardsurfacing coatings, wear resistance, short-life items, residual stresses.

УДК 666.3.016

*Д.А. БРАЖНИК*, канд. техн. наук, науч. сотрудн., НТУ «ХПИ»,

*Г.Д. СЕМЧЕНКО*, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

*И.Н. РОЖКО*, мл. научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»,

*В.В. ПОВШУК*, асп., НТУ «ХПИ»,

*Е.Е. СТАРОЛАТ*, науч. сотрудн., НТУ «ХПИ»

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ АНТИОКСИДАНТОВ В СОСТАВЕ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ**

В данной статье приводятся результаты физико-механические испытания периклазоуглеродистых материалов, включающих в свой состав антиоксиданты, различной предыстории получения. Из данного исследования можно заключить, что использование синтезированного оксалата никеля показывает наиболее оптимальное сочетание физико-механических свойств.

**Ключевые слова:** периклазоуглеродистые материалы, антиоксидант, оксалат никеля.

Уникальное сочетание свойств периклазоуглеродистых материалов, а именно одновременная высокая устойчивость периклаза и углерода по отношению к железуглеродистым шлакам, высокая термостойкость, способность предотвращать проникновение шлака вглубь огнеупоров является причиной их приоритетного использования в многих металлургических агрегатах.

Увеличить износостойкость периклазоуглеродистых материалов, т.е. понизить интенсивность окисления углерода, входящего в его состав, становится возможным благодаря введению антиоксидантных добавок, в частности Al, Mg, добавку стекла и Al, Si, B<sub>4</sub>C, композиции B<sub>4</sub>C и Al, TiB<sub>2</sub>, согласно

© Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко, И.Н. Рожко, В.В. Повшук, Е.Е. Старолат, 2014

авторам [1], а также введением Ni, согласно начатым новым разработкам по его использованию[2].

Цель работы заключалась в оценивании и сравнении возможностей использования антиоксиданта никеля органического происхождения и различной предыстории получения на физико-механические свойства периклазоуглеродистых материалов.

Периклазоуглеродистые материалы изготовливались согласно технологии, описанной [3]. Использовался периклаз (ГОСТ 10360-85) фракций 2 – 0,5 мм, 0,5 – 0 мм, менее 0,063 мм. Содержание шихтовой смеси: периклаз – 95 мас. %, графит (ГОСТ 7478-75) – 3 мас. %, уротропин (содержание гексаметилтетраамина 97,4 %) – 0,4 мас. %, фенолформальдегидная смола

СП 1001/2 ООО «Юркомцентр» (жидкая) – 4 мас. %. В качестве никелевого антиоксиданта использовали как введение одновременно сульфата никеля и карбоновых кислот (лимонной и щавелевой), так и синтезированные ранее соли никеля на основе карбоновых кислот и сульфата никеля и оксалата аммония. В случае использования синтезированной соли никеля в составы шихтовых смесей вводили сухую фенолформальдегидную смолу (порошкообразная фенолформальдегидная смола марки FP 622) в количестве 1 мас.%, а также в некоторых случаях порошок Al марки ПА-4 с массовой долей активного Al не менее 98 %, ГОСТ 6058-73 и этилсиликат ТУ-6-02-895-86 (в качестве антиоксиданта).

Составы композиций без и с синтезированным никелевым антиоксидантом представлены в таблицах 1 и 2.

В композиции, включающих синтезированный антиоксидант, дополнительно вводили пластификатор.

Таблица 1 – Составы композиций периклазоуглеродистых материалов, включающих карбоновые кислоты.

компонент	К	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
NiSO <sub>4</sub>	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,15	0,15	0,15	0,1	0,15	0,15	0,1	0,1
Уротропин	0,4	0	0,4	0	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Лимонная кислота	0	0	0	0,1	0,1	0	0	0,1	0	0,2	0	0	0	0	0	0
Щавелевая кислота	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,15	0,3	0	0,3	0,3
Оксалат аммония	0	0	0	0	0,15	0	0	0	0	0	0	0	0	0,3	0	0,3
ЭТС-40	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1

Таблица 2 – Составы композиций периклазоуглеродистых материалов, включающих синтезированный никелевый антиоксидант

компонент	Составы															
	СК	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Al	0	0	0	2	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0
цитрат	0	0,5	0	0	0	0,5	0,5	0,5	0	0	0,2	0,2	0,2	0	0	0
оксалат	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0,5	0,5	0	0	0	1,5	0	0
ЭТС-40	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	1
пластификатор	0	0	0	0	0	0,3	0	0,5	0	0	0	0,3	0,5	0	0	0

Физико-механические характеристики образцов композиций представлены на рис. 1 и 2.

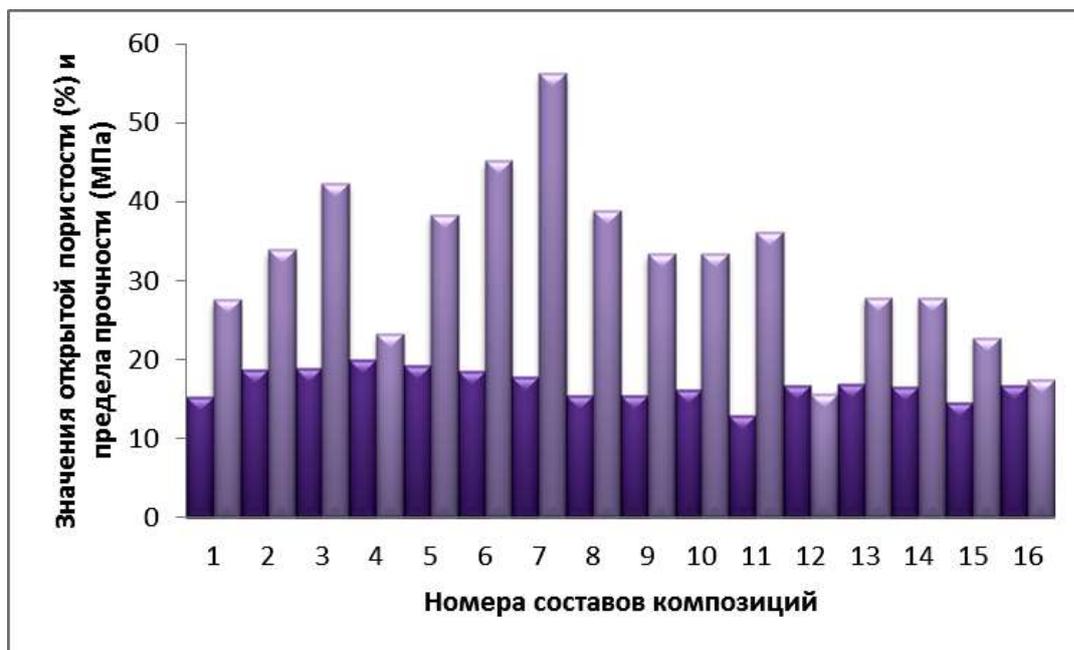


Рис. 1 – Гистограмма открытой пористости и предела прочности при сжатии композиций составов, включающих карбоновые кислоты

Сравнение прочностных показателей на гистограмме рис.1 указывает, что меньшим значением предела прочности 27,6 МПа характеризуется композиция состава К, т.е. изготовленная без участия сульфата никеля. Введение последнего в количестве 0,1 мас. % позволяет повысить прочностные характеристики в 1,5 раза (до 42,4 МПа), а исключение уротропина из этого состава понижает прочность до 33,9 МПа. Выведение уротропина из состава композиций и введение лимонной кислоты в количестве 0,2 мас. %, также способствует понижению предела прочности при сжатии до 23,2 МПа (состав 4). Сравнение свойств составов 3 и 7 опять указывает на повышение свойств

прочности при сжатии при введении уротропина : прочность повышается с 23,2 МПа (состав 3) до 38,9 МПа (состав 4). Негативное влияние на повышение прочностных показателей лимонной кислоты следует из сравнения композиций составов 6 и 7, а также 2 и 4. Их результаты показывают понижение прочности от 56,3 Мпа до 38,9 Мпа (составы 6 и 7), и от 42,4 МПа до 38,4 МПа (составы 2 и 4).

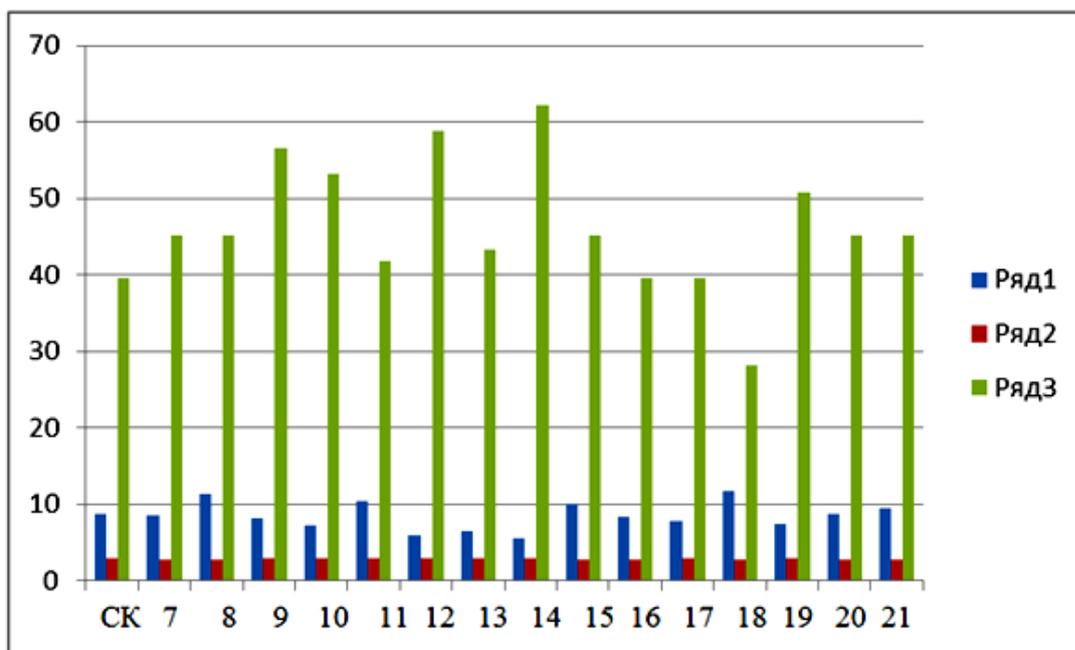


Рис. 2 – Гистограмма открытой пористости, % (ряд 1), кажущейся плотности, г/см<sup>3</sup> (ряд 2) и предела прочности при сжатии, МПа (ряд 3) для образцов составов СК, 7 – 21, включающих синтезированную соль никеля (цитраты и оксалаты).

Наибольшими значениями прочности 45,2 МПа и 56 МПа характеризуются композиции составов 6 и 7. Эти результаты свидетельствуют о положительном влиянии ЭТС на повышение прочности, а также еще о большем воздействии одновременны вводимых ЭТС и сульфата никеля в шихтовые смеси (состав 7).

Сравнение результатов прочностных показателей для композиций составов 12 и 13 (рис. 1), в составы которых входит щавелевая кислота, свидетельствует, что наибольшее значение прочности наблюдается для составов 12 (27,8 МПа), т.е. введение щавелевой кислоты в количестве 0,3 мас. % больше влияет на повышение прочностных показателей, а ее уменьшение способствует понижению прочности. Уменьшение количества вводимого сульфата никеля (см. результаты свойств композиций составов 14 и 15 – рис. 1) приводит также к уменьшению прочности. А введение дополнительно оксалата

аммония, даже при одновременном введении ЭТС, также способствует понижению прочностных показателей – композиция состава 16.

Сравнение физико-механических характеристик для композиций составов, включающих предварительно синтезированные оксалаты и цитраты никеля (рис. 2), показывают, что наилучшие значения прочности при сжатии наблюдаются для композиций состава 14, включающей оксалат никеля (0,5 мас. %), при этом предел прочности при сжатии составляет 62,18 МПа, значение открытой пористости 5,53 %. Замена оксалата никеля на цитрат никеля в тех же пропорциях (0,5 мас. %) незначительно отражается на понижении прочности при сжатии (58,79 МПа) и повышении открытой пористости до 5,9 %, кажущаяся плотность при этом не меняется и достигает 2,9 г/см<sup>3</sup>. Следует отметить, что в эти составы входит также и ЭТС в количестве 1 мас. %.

Уменьшение количества цитратов никеля в композициях, как показывают результаты физико-механических испытаний (рис. 2), приводит к ухудшению: 45,22 МПа и 8,56 %, значения предела прочности и открытой пористости для состава 7, и, соответственно 39,5 МПа и 8,32 % для состава 16 при уменьшении количества вводимого цитрата никеля от 0,5 мас. % до 0,2 мас. %.

Введение пластификатора в эти же композиции неоднозначно изменяет физико-механические свойства. В случае использования соли в количестве 0,5 мас. % – увеличение количества пластификатора от 0,3 до 0,5 мас. % ведет к увеличению прочности, кажущейся плотности, уменьшению открытой пористости, что наблюдается для составов 11 и 13 (рис. 2). В случае использования соли никеля в количестве 0,2 мас. % - увеличение количества вводимого пластификатора от 0,3 до 0,5 мас. % приводит к уменьшению прочности при сжатии и значительному увеличению пористости, что характерно для композиций составов 17 и 18 (рис. 2). Сравнение составов композиций 8, 14 и 15 (табл. 2), а также результатов их физико-механических испытаний показывает, что для композиций, включающих в составы оксалаты никеля введение дополнительного антиоксиданта алюминия, не изменяет их характеристик – составы 8 и 15. Введение в составы композиций 1 мас. % ЭТС способствует улучшению их физико-механических свойств – состав 14 (рис. 2). Уменьшение количества вводимой синтезированной соли оксалата никеля ведет к снижению предела прочности при сжатии, уменьшению кажущейся плотности и увеличению открытой пористости – составы 16 и 19 (рис. 2).

Таким образом, наилучшее сочетание физико-механических свойств наблюдается для композиций периклазоуглеродистых материалов, включающих в свой состав синтезированную соль никеля в качестве антиоксиданта. Значения предела прочности при сжатии в сторону увеличения и открытой пористости в сторону уменьшения свидетельствуют о преимуществе использования в качестве антиоксиданта оксалатов никеля в сравнении с цитратами никеля. Использование ЭТС в количестве 1 мас. % также позволяет улучшить физико-механические характеристики периклазоуглеродистых материалов.

**Список литературы:** 1. Варламова. Г.В. Использование антиоксидантов в составе мегнезиальных углеродсодержащих огнеупорных материалов // Г.В. Варламова, Г.А. Лысова, С.И. Боровик // Вестник Южно-Уральского государственного университета. – 2005. – № 2 (42). – (Серия: математика, физика, химия). – С. 137 – 145. 2. Борисенко О.Н. Влияние солей никеля на процессы гидролиза этилсиликатных связующих для защиты графита от окисления в углеродсодержащих огнеупорах / О.Н. Борисенко // Зб. наук. праць ПАТ «УкрНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного. – 2011. – № 111. – С. 47 – 51. 3. Пат.79197 Україна, МПК 7 С 04 В 35/035, С 04 в 35/622, С 04 в 35/04. Спосіб виготовлення магnezіально-вуглецевого вогнетриву / Семченко Г.Д., Слєпченко О.М., Соловей Т.В.; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № а 200509095; заявл. 29.09.05; опубл. 25.05.07, Бюл. № 7.

**References:** 1. Varlamova G.V. Ispol'zovanie antioksidantov v sostave megnezial'nyh uglerodsoderzhashhih ogneupornyh materialov // G.V. Varlamova, G.A. Lysova, S. I. Borovik // Vestnik Juzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. – 2005. – № 2 (42). – (Serija: matematika, fizika, himija). – S. 137 – 145. 2. Borisenko O.N. Vlijanie solej nikelja na processy gidroliza jetilsilikatnyh svjazujushhih dlja zashhity grafita ot okislenija v uglerodsoderzhashhih ogneuporah / O.N. Borisenko // Zb. nauk. prats' PAT «UkrNDI Vohnetryviv im. A.S. Berezhnoho. – 2011. – № 111. – S. 47 – 51. 3. Pat.79197 Ukrayina, MPK 7 S 04 V 35/035, S 04 v 35/622, S 04 v 35/04. Sposib vyhotovlennya mahnezial'no-vuhletsevoho vohnetryvu / Semchenko H.D., Slepchenko O.M., Solovey T.V.; zayavnyk ta patentovlasnyk NTU «KhPI». – № а 200509095 ; zayavl. 29.09.05 ; opubl. 25.05.07, Byul. № 7.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.09.14*

УДК 666.3.016

**Использование никелевых антиоксидантов в составе периклазоуглеродистых огнеупоров / Д.А. БРАЖНИК, Г.Д. СЕМЧЕНКО, И.Н. РОЖКО, В.В. ПОВШУК, Е.Е. СТАРОЛАТ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 8 – 14. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.**

В статті наведено результати фізико-механічних випробувань периклазовуглецевих матеріалів, які включають в свій склад антиоксиданти, різної передісторії одержання. Результати даного дослідження показують, що використання синтезованого оксалату нікелю дає найоптимальніше

---

*ISSN2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2014. № 53 (1095)* 13

поєднання фізико-механічних властивостей.

**Ключові слова:** периклазовуглецеві матеріали, антиоксидант, оксалат нікелю.

UDC 666.3.016

**The using of nickel antioxidants in the composition of periclase-carbon refractories / D.A. BRAZHNIK, G.D. SEMCHENKO, I.N. ROZHKO, V.V. POVSHUK, E.E. STAROLAT // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 8 – 14. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.**

This article presents the results of physical and mechanical tests of periclase-carbon materials, including in its membership antioxidants, various prehistory receipt. From this study it can be concluded that the using of nickel oxalate synthesized shows the most optimal combination of physical and mechanical properties.

**Keywords:** Periclase carbon materials, antioxidant, nickel oxalate.

УДК 666.948

**Р.М. ВОРОЖБИЯН**, асп., НТУ «ХПИ»,

**Г.Н. ШАБАНОВА**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

**А.Н. КОРОГОДСКАЯ**, канд. техн. наук, науч. сотруду., НТУ «ХПИ»,

**Т.Д. РЫЩЕНКО**, канд. техн. наук, доц., ХНАГХ, Харьков,

**Ю.В. ПЕРМЯКОВ**, доц., НТУ «ХПИ»,

**К.А. КРАСЮК**, студ., НТУ «ХПИ»

## **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ КЛИНКЕРА ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА**

В данной статье приведены результаты разработки и сравнительные характеристики глиноземистого цемента на основе отходов химических предприятий. Представленные результаты физико-химических и физико-механических исследований вяжущего, позволяют использовать его в качестве высокотемпературной связки в технологии огнеупоров. Актуальностью данной темы является снижение затрат на использование сырьевых материалов и расширение сырьевой базы Украины.

**Ключевые слова:** глиноземистый цемент, отходы водоочистки, отхода носителя катализатора, сырьевая смесь, рентгенограмма, синтез, испытания

Основой для создания глиноземистых цементов являются силикаты и алюминаты кальция в сочетании с тугоплавкими бинарными соединениями [1, 2]. Однако при производстве специальных вяжущих материалов уменьшаются запасы качественного сырья, в связи с чем проблема использо-

© Р.М. Ворожбиян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, Т.Д. Рыщенко, Ю.В. Пермяков, К.А. Красюк, 2014

вания вторичных ресурсов является современной задачей строительного материаловедения в создании ресурсосберегающих технологий глиноземистых цементов и бетонов на их основе. Но при этом необходимо подобрать определенную температуру обжига вяжущего для полного протекания процессов при термической обработке [3].

Весомой задачей, стоящей перед промышленностью Украины, в том числе и цементной, является снижение энергозатрат, совершенствование технологических стадий по ресурсо- и энергосбережению.

Для решения указанных задач могут быть использованы в качестве сырьевых компонентов отходы различных производств, в технологии вяжущих материалов использованием различных температурных методов обжига клинкера. [4 – 6]. В производстве глиноземистого цемента перспективно использовать отходы, которые по своему составу сходны с кондиционным сырьем.

В нашем случае были исследованы отходы водоочистки на ЧАО «Северодонецком объединение Азот», которые детально исследованы в работах [7, 8], а также отходы, которые представляют интерес для технологии вяжущих такие, как отход носителя катализатора К-905 Д2, который исследован в работе [9].

В табл. 1 приведены результаты исследования сырья и его химический состав.

Таблица 1 – Химический состав исходных сырьевых материалов

Наименование сырья	Количество основных оксидов, масс. %							
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	MgO	CaO	NiO	П.п.п.
Отходы водоочистки (шлам)	10,962	–	–	2,516	13,877	71,065	–	1,580
Носитель катализатора К-905 Д2	–	–	89,000	–	–	–	11,000	–

По результатам рентгенографического анализа установлено, что основной из фаз шлама водоочистки является кальцит, содержание которого в оксидах достигает 90 масс. %. В качестве примесей установлено наличие кварца и доломит, что в свою очередь экспериментально подтверждается рентгенограммой [7, 8].

Проведены физико-химические исследования полученного отбракованного катализатора К-905 Д2, представлены в источнике [9].

Сырьевые смеси заданного фазового состава изготавливались в виде алюминийсодержащего и кальцийсодержащего сырья с влажностью ( $W = 40 - 50$  масс. %). Обжиг образцов осуществляли в лабораторной криптоловой печи в интервале температур  $1350 - 1450$  °С в течение 8 часов. Скорость поднятия температуры в печи составляла  $50 - 70$  °С/ мин, измерение температуры осуществляли с помощью оптического пирометра ОППИР-09, изотермическая выдержка при максимальной температуре составила 3 часа. Образцы после обжига охлаждались постепенно (вместе с печью).

После обжига образцы измельчались до полного прохождения через сито № 008 [7 – 9].

Синтезированы составы глиноземистого цемента с различным процентным соотношением сырьевых компонентов и различными условиями обжига, что дает возможность выбрать оптимальные технологические параметры. Для более детального изучения всех протекающих процессов при изменении параметров синтеза были проведены физико-химические исследования полученных клинкеров глиноземистого цемента с использованием отходов ЧАО «Северодонецкое объединение Азот». На рис. 1 – 4 приведены результаты исследования клинкера, состоящего из отхода водоочистки и отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 при различных температурных режимах обжига.

На рис. 1 представлена рентгенограмма глиноземистого цемента, в состав которого входит отход водоочистки в количестве 60 масс. % и отбракованный носитель катализатора К-905 Д2 40 масс. %, обжиг проводился методом спекания при температуре  $1350 - 1380$  °С.

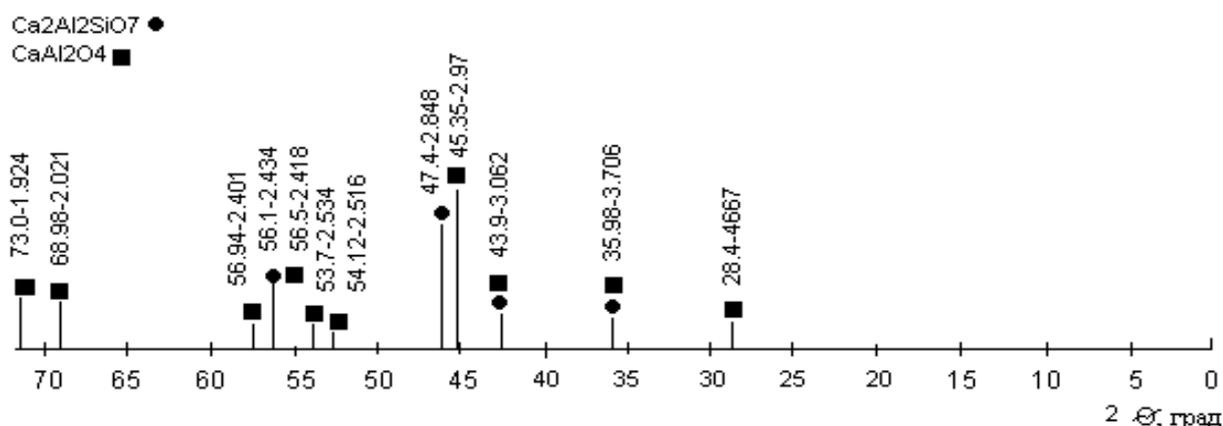


Рис. 1 – Штрих-рентгенограмма состава № 1

Основными клинкерными минералами являются:  $Ca_2Al_2SiO_7$  ( $d \cdot 10^{-10}$  –

2,434; 2,97; 3,062; 3,706 м), который негативно влияет на прочностные характеристики, и  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d \cdot 10^{-10}$  – 1,924; 2,021; 2,401; 2,418; 2,534; 2,516; 2,97; 3,062; 3,706; 4,667 м)

Представленная рентгенограмма глиноземистого цемента рис. 2, в состав которого входит отход водоочистки в количестве 55 масс. % и отбракованный носитель катализатора К-905 Д2 45 масс. %, обжиг осуществлялся методом спекания при температуре 1380 – 1400 °С.

Рентгенограмма представлена основными минералами  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  ( $d \cdot 10^{-10}$  – 2,438; 2,847; 3,062; 3,712; 5,44 м),  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d \cdot 10^{-10}$  – 2,97; 4,452; 4,676 м),  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  ( $d \cdot 10^{-10}$  – 2,594; 3,509; 4,452 м).

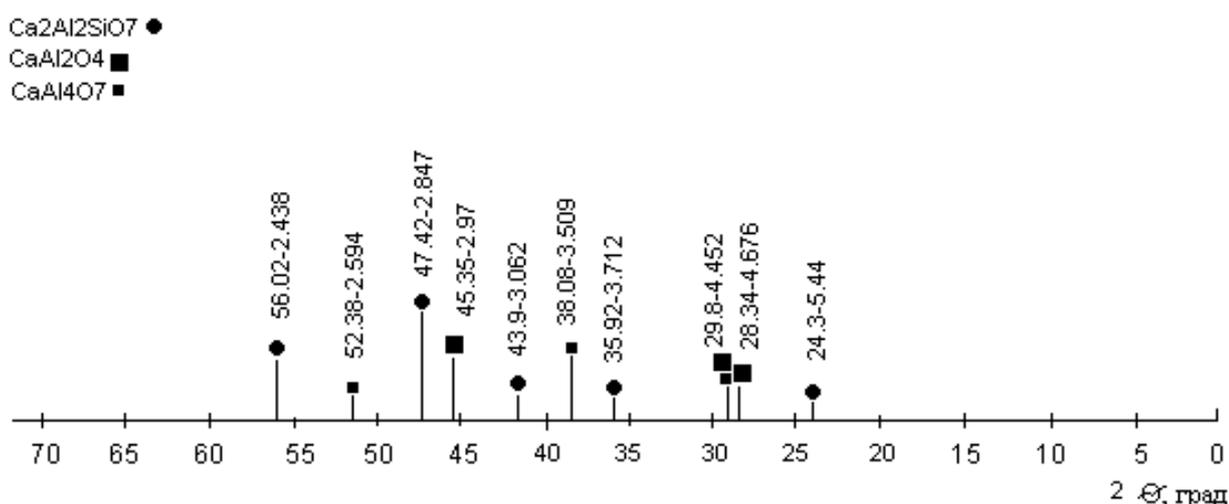


Рис. 2 – Штрих-рентгенограмма состава № 2

В следствии того, что при обжиге образцов в интервале температур 1350 – 1380 °С в клинкере идентифицируются следы геленита, что не может положительно влиять на прочностные характеристики образца, было принято решение повысить температуру до 1400 – 1450 °С, и тем самым перейти от метода спекания к методу плавления.

Глиноземистый цемент из сырьевой смеси с соотношением отхода водоочистки в количестве 45 масс. % и отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 – 55 масс. %.

Рентгенограмма цемента представлена на рис. 3, состав которой идентифицируются основными клинкерными минералами  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d \cdot 10^{-10}$  – 2,534; 2,97; 4,443; 4,67; 5,70 м),  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  ( $d \cdot 10^{-10}$  – 2,042; 2,053; 2,407; 2,438; 2,534; 2,596; 3,505; 3,60; 3,71; 4,443; 6,17 м) а также  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ( $d \cdot 10^{-10}$  – 2,021; 2,407; 2,845 м).

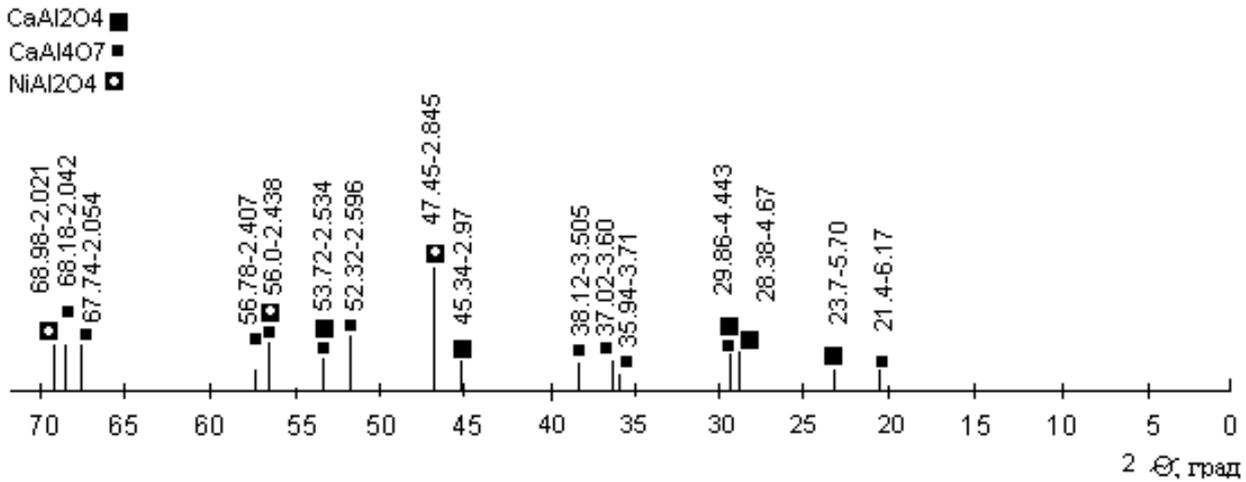


Рис 3 – Штрих-рентгенограмма состава №3

Исследовался состав сырьевой смеси с соотношением отхода водочистки в количестве 50 масс. % и отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 50 масс. %, результаты рентгенографических исследований клинкера представлены на рис. 4.

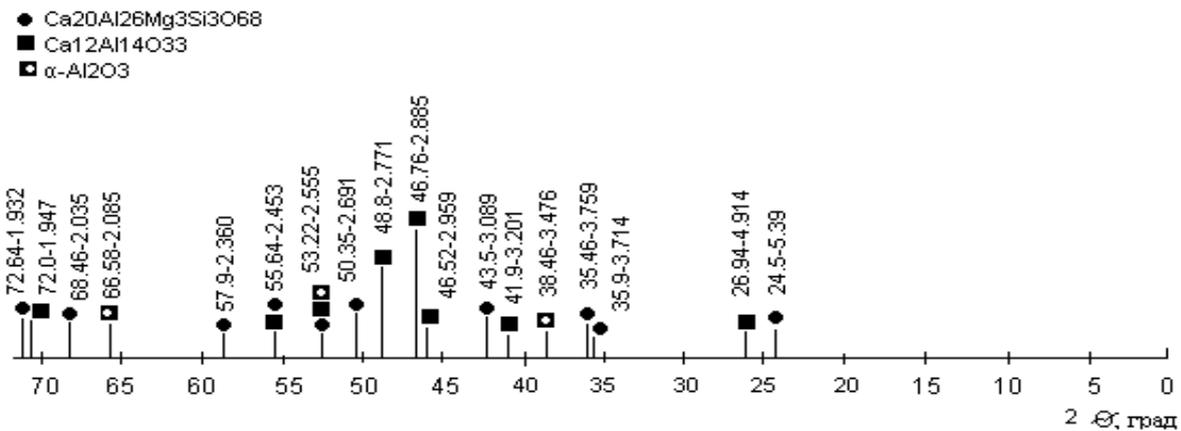


Рис. 4 – Штрих-рентгенограмма состава № 4

Вследствие того, что температура обжига была изменена, на рентгенограмме четко идентифицируются дифракционные максимумы которые относятся к Q – фазе  $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$  ( $d \cdot 10^{-10}$  – 1,923; 2,035; 2,360; 2,453; 2,555; 2,691; 3,089; 3,759; 3,714; 5,39 м), которая образуется на основе соединения  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (так называемый минерал «майенит») ( $d \cdot 10^{-10}$  – 1,534; 2,453; 2,555; 2,771; 2,885; 2,959; 3,201; 4,914 м.) и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $d \cdot 10^{-10}$  – 2,085; 2,555 м).

Все представленные соединения входят в состав системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , которая имеет исключительно важное прикладное значение в технологии огнеупоров.

После исследования образцов физико-химическими методами были определены физико-механические свойства цементов. Из цементного теста были изготовлены образцы (1 : 1) нормальной густоты и исследованы на прочность в лабораторных условиях на гидравлическом прессе. Испытания проходили по методике малых образцов. Полученные образцы твердели в комбинированных условиях (1 – на воздухе, 2 – над водой 3 – в воде) через 3, 7 и 28 суток, результаты испытаний приведены в табл. 2 – 4.

Таблица 2 – Физико-механические испытания цементов, твердеющих на воздухе

№ состав	Соотношение катализатора и шлама (отхода водоочистки)	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте		
			3 суток	7 суток	28 суток
1	40 % / 60 %	0,30	44	45	45
2	45 % / 55 %	0,29	45	50	53
3	55 % / 45 %	0,31	51	56	57
4	50 % / 50 %	0,30	48	50	50

Таблица 3 – Физико-механические испытания цементов, твердеющих во влажных условиях

№ состав	Соотношение катализатора и шлама (отхода водоочистки)	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте		
			3 суток	7 суток	28 суток
1	40 % / 60 %	0,30	48	50	52
2	45 % / 55 %	0,29	48	55	60
3	55 % / 45 %	0,31	58	62	65
4	50 % / 50 %	0,30	50	53	60

Таблица 4 – Физико-механические испытания цементов, твердеющих в воде

№ состав	Соотношение катализатора и шлама (отхода водоочистки)	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте		
			3 суток	7 суток	28 суток
1	40 % / 60 %	0,30	46	48	48
2	45 % / 55 %	0,29	47	53	55
3	55 % / 45 %	0,31	51	60	62
4	50 % / 50 %	0,30	49	53	54

### **Выводы:**

Установлено, что основными клинкерными минералами глиноземистого цемента на основе отходов водоочистки и катализатора являются моноалюминаты и диалюминаты кальция.

В результате исследований получены оптимальные параметры синтеза цемента с использованием отходов водоочистки, отработанных и отбракованных катализаторов, рекомендуемая температура обжига клинкера выше 1450 °С, (методом плавления) изотермическая выдержка при максимальной температуре – 3 часа, именно такие технологические параметры синтеза обеспечивают полное протекание реакций фазообразования и связывания оксидов в минералы, что дает в свою очередь хорошие прочностные результаты.

**Список литературы:** 1. Пащенко О.О. В'язучі матеріали / О.О. Пащенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська. – К.: Вища шк., 1995. – 416 с. 2. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с. 3. Мельник М.Т. Огнеупорные цементы / М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, Н.Н. Шаповалова. – К.: Вища шк., 1984. – 121 с. 4. Кожанова А.Н. Получение материалов специального назначения на основе отходов очистки сточных вод химических производств / [А.Н. Кожанова, Г.Н. Шабанова, Е.А. Семенченко и др.] // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ. – 2001. – Т. 2. – С. 67 – 69. 5. Семенченко О.О. Фізико-хімічні дослідження клінкера цементу, отриманого з відходів водоочищення / [О.О. Семенченко, Г.М. Шабанова, З.І. Ткачова, та ін. ] // Вестник ХГПУ. – 2000. – Вып. 123. – С. 77 – 80. 6. Шабанова Г.Н. Получение вяжущих материалов на основе отходов очистки сточных вод / [Г.Н. Шабанова, Е.А. Гапонова, Н.К.Вернигора и др.] // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: Межд. научн.-практ. конф., 18-19 сент. 2007 г.: сб. докл. – Белгород, 2007. – С. 308 – 311. 7. Ворожбян Р.М. Установление возможности использования отходов промышленности в производстве глиноземистого цемента / [Р.М. Ворожбян, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова и др.] // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – 2011. – Вип. 122. – С. 288 – 292. 8. Ворожбян Р.М. К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента / Р.М. Ворожбян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская // Вісник НТУ «ХПІ». – 2011. – № 27. – С. 164 – 173. 9. Ворожбян Р.М. Обоснование возможности использования отхода никелевого катализатора в производстве глиноземистого цемента / [Р.М. Ворожбян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская и др.] // Збірник наукових праць ПАТ „УкрНДІВ ім. А.С. Бережного”. – 2012. – № 112. – С. 223 – 229.

**References:** 1. Pashchenko O.O. V'yazhuchi materialy / O.O. Pashchenko, V.P. Serbin, O.O. Starchevs'ka. – Kyiv: Vyshcha shk., 1995. – 416 s. 2. Kuznetsova T.V. Fyzycheskaya khymyya vyazhushchyykh materyalov / T.V. Kuznetsova., Y.V. Kudryashev, V.V. Tymashev. – Moscow: Vysshaya shkola, 1989. – 384 s. 3. Mel'nyk M.T. Ohneupornyye tsement / M.T. Mel'nyk, N.H. Ylyukha, N.N. Shapovalova. – Kiev: Vyshcha shk., 1984. – 121 s. 4. Kozhanova A.N. Poluchenye materyalov spetsyal'nogo naznachenyua na osnove otkhodov ochystky stochnykh vod khymycheskykh proyzvodstv / [A.N. Kozhanova, H.N. Shabanova, E.A. Semenchenko y dr.] // Sovremennyye problemy khymycheskoy tekhnolohyy neorhanycheskykh veshchestv. – 2001. – Т. 2. – S. 67 – 69. 5. Semenchenko O.O. Fyzyko-khimichni doslidzhennya klinkera tsementu, otrymannoho z vidkhodiv vodoochyshchennya / [O.O. Semenchenko, H.M. Shabanova, Z.I. Tkachova, ta in. ] // Vestnyk KhHPU. – 2000. – Vyp. 123. – S. 77 – 80. 6. Shabanova H.N. Poluchenye vyazhushchyykh materyalov na osnove otkhodov ochystky stochnykh vod / [H.N. Shabanova, E.A. Haponova, N.K.Vernyhora y dr.] // Nauchnye yssledovanyua, nanosystemy y resursosberehayushchye tekhnolohyy v stroyindustry: Mezhd. nauchn.-prakt. konf., 18-19 sent. 2007 y.:

sb. dokl. – Belhorod, 2007. – S. 308 – 311. **7.** *Vorozhbyyan R.M.* Ustanovlenye vozmozhnomy yspol'zovaniya otkhodov promyshlennosty v proyzvodstve hlynozemystoho tsementa / [*R.M. Vorozhbyyan, A.N. Korohodskaya, H.N. Shabanova y dr.*] // Zbirnyk naukovykh prats' UkrDAZT. – 2011. – Vyp. 122. – S. 288-292. **8.** *Vorozhbyyan R.M.* K voprosu ob yspol'zovaniyu otkhodov vodoochystky v proyzvodstve hlynozemystoho tsementa / *R.M. Vorozhbyyan, H.N. Shabanova, A.N. Korohodskaya* // Visnyk NTU «KhPI». – 2011. – № 27. – S. 164 – 173. **9.** *Vorozhbyyan R.M.* Obosnovanye vozmozhnomy yspol'zovaniya otkhoda nykelevoho katalyzatora v proyzvodstve hlynozemystoho tsementa / [*R.M. Vorozhbyyan, H.N. Shabanova, A.N. Korohodskaya, y td.*] // Zbirnyk naukovykh prats' PAT „UkrNDIV im. A.S. Berezhnoho”. – 2012. – № 112. – S. 223 – 229.

*Поступила в редакцию (Received by the editorial board) 30.09.14*

УДК 666.948

**Вплив температури випалу на процеси формування клінкеру глиноземистого цементу /**  
***R.M. ВОРОЖБИЯН, Г.Н. ШАБАНОВА, А.Н. КОРОГОДСЬКА, Т.Д.РИЩЕНКО,***  
***Ю.В. ПЕРМЯКОВ, К.А. КРАСЮК*** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія,  
хімічна технологія та екологія). – С. 14 – 21. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

У даній статті наведені результати розробки і порівняльні характеристики глиноземистого цементу на основі відходів хімічних підприємств. Представлені результати фізико-хімічних і фізико-механічних досліджень в'яжучого, дозволяють використовувати його у якості високотемпературної зв'язки, в технології вогнетривів. Актуальністю даної теми є, зниження витрат на використання сировинних матеріалів і розширення сировинної бази України.

**Ключові слова:** глиноземистий цемент, відходи водоочищення, носій каталізатора, сировинна суміш, рентгенограма, синтез, випробування

UDS 666.948

**Effect of temperature on obzhyha formation processes klynkera alumina cement /**  
***R.M. VOROZHBYYAN, G.N. SHABANOVA, A.N. KOROHODSKAYA, T.D. RUSCHENKO,***  
***Y.V. PERMAKOV, K.A. KRASIUK*** // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya,  
khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 14 – 21. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

This article presents the results of development and comparative characteristics of alumina cement-based waste chemical plants. The presented results of physico-chemical and physico-mechanical studies binder, you can use it as a high-bundle, in the technology of refractories. Relevance of this topic is, reduce the cost of the use of raw materials and the expansion of the resource base in Ukraine.

**Keywords:** calcium aluminate cement, waste water treatment, catalyst support, the raw mix, X-ray, synthesis, test.

**В.Б. ДІСТАНОВ**, канд. хім. наук, доц., НТУ «ХПІ»,

**О.Д. РОШАЛЬ**, канд. хім. наук, доц., інститут хімії ХНУ

ім. В.М. Каразіна, Харків,

**Т.С. ДЮБКО**, канд. біол. наук, ст. наук. співр., ІПКіК НАНУ, Харків,

**Т.В. ФАЛАЛЄЄВА**, ст. викладач, НТУ «ХПІ»

## **СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОХІДНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ – ПОТЕНЦІЙНИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН.**

### **2. ДОСЛІД-ЖЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ДЕЯКИХ ПОХІДНИХ 4-МОР-ФОЛІНОНАФТАЛІМІДУ В ЯКОСТІ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ ЗОНДІВ**

В даній статті розглянуті питання можливості використання похідних 4-мофолінонафталевої кислоти в якості флуоресцентних зондів для виявлення деяких захворювань на ранній стадії. Багато яких похідних цієї кислоти мають різноманітну біологічну активність. В залежності від присутності в структурі молекули замісників різної природи (електронодонорні або електроноакцепторні) змінюється вплив на можливу взаємодію речовини з організмом людини. Розглянуті деякі аспекти до цього підходу.

**Ключові слова:** 4-морфолінонафталева кислота, флуоресцентний зонд, біологічна активність, люмінесценція, рання діагностика.

**Вступ.** Як відомо з літературних джерел, азафеналенові барвники, іншими словами, похідні 1,8-нафталіндикарбонової кислоти, або нафталевої кислоти, мають суттєве значення в науці і техніці. Це обумовлено тим, що такі похідні легкодоступні в виробництві завдяки тому, що вихідною сировиною є аценафтен, який добувається з кам'яновугільної смоли в достатній кількості. Окрім того на даний час розроблені методики синтезу багатьох похідних нафталевої кислоти, які не потребують складного обладнання і технологічна схема виробництва досить проста. Іншими словами ці продукти високотехнологічні. Ще одною вадою цих сполук є те, що вони мають дуже позитивні люмінесцентні властивості (максимум люмінесценції, інтенсивність випромінювання світла, квантовий вихід тощо).

Галузь застосування похідних нафталевої кислоти досить широка: вони можуть бути використані в якості люмінесцентних складових денних флуоресцентних пігментів різного призначення (денні флуоресцентні краски, для забар-

влення полімерних матеріалів (поліетилен, поліпропілен, поліефіри, полікапроаміди тощо), в якості флуоресцентних складових матеріалів для люмінесцентної дефектоскопії, як аналітичні реагенти для визначення деяких елементів, наприклад, срібла в будь яких умовах, як легуючі добавки до водорозчинних монокристалів, наприклад, калійдигідрофосфат, які використовуються для створення пристроїв для детектування іонізуючого випромінювання на атомних електростанціях, в якості люмінесцентних складових люмінесцентних чорнил для лавсану, які використовуються в аерогеології при створенні відповідних карт зйомок земної поверхні тощо. Одним з перспективних напрямків використання 4-заміщених нафталімідів є дуже велика перспектива їх застосування в якості флуоресцентних зондів для медико-біологічних досліджень. Впродовж багатьох років деякі похідні на фталевої кислоти були досліджені в такій якості. Наприклад оксіоктилімід 4-діетаноламінонафталевої кислоти був використаний в якості флуоресцентного зонду для визначення кількості альбуміну [1]. Деякі похідні нафталевої кислоти, в тому числі, 3-сульфо-4-морфоліно-1,8-нафтоілен-бензімідазолу є ефективними флуоресцентними зондами для визначення ранішньої діагностики патологічних змін крові людини при вагітності різної тяжкості та тиреотоксикози, а також можуть бути прийнятні і до визначення інших захворювань [2 – 4].

Враховуючи, що похідні нафталевої кислоти за своїми характеристиками повністю відповідають можливості їх використання для медико-біологічних досліджень, метою даної роботи є синтез і дослідження деяких водорозчинних 4-морфолінозаміщених 1,8-нафталін-дикарбонової кислоти.

Як, нами раніше було показано [4], водорозчинні похідні нафталевої кислоти підходять до визначення деяких захворювань. Для підтвердження висновків, які були зроблені, треба було провести квантово-хімічні розрахунки, а також змодельовати просторову будову цих сполук.

Такі розрахунки дають можливість визначити наскільки запропоновані сполуки будуть ефективними при взаємодії з білком.

По перше, геометрична та просторова будова сполук моделювалась всевалентним полуімперичним методом AM1, а також методом молекулярної механіки з поправкою на ефекти спряження в рамках  $\pi$ -електронного приближення VESCF в силовому полі MMX-M, реалізоване в пакеті PCModel та показана на рисунках 1 – 3.

По друге, необхідно було визначити полярність речовин, дипольний момент, чутливість до полярності середовища, геометричні розміри молекул та

їхній заряд, а також здатність до утворення водневих зв'язків.

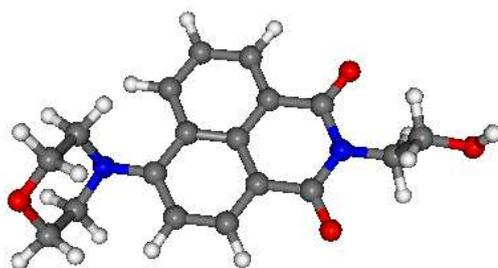


Рис. 1 – Геометрична будова N- $\beta$ -оксіетил-4-морфолінонафталіміду

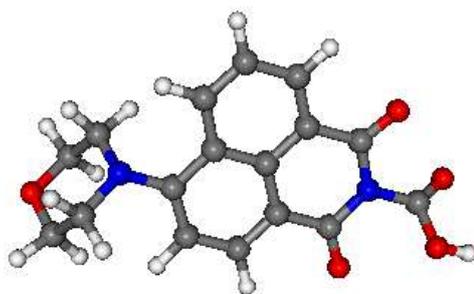


Рис. 2 – Геометрична будова N-(*p*-карбоксіфеніл)-4-морфоліно-нафталіміду

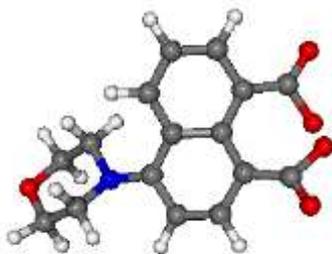


Рис. 3 – Геометрична будова динатрієвої солі 4-морфолінонафталенової кислоти

Ці дані наведені в таблиці 1.

Якщо атоми азоту утворюють значну кількість менш міцних водневих зв'язків, чим атоми кисню – водневого зв'язування атомів азоту не враховувалось.

На підставі цього можна зробити висновок, що дипольний момент сполук 1 і 2 при збудженні зростає в 1,76 і 1,66 разів, відповідно. При цьому ці сполуки повинні бути чутливими до полярності середовища. Діаніон 3 збільшує дипольний момент при збудженні в 1.1 рази, але цього недостатньо. Однак, діаніон може бути чуйним до поляризованості і електрофільності середовища. Дана інформація може бути отримана тільки після сольватохромних досліджень.

Таблиця 1 – Квантово-хімічні розрахунки синтезованих сполук

	Потенціал іонізації, eV	Заряд	Дипольний момент, Д	Змінення дипольного моменту при збудженні, Д	Молекулярні розміри, Å*				Макс. кількість ММ водневих зв'язків****
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Середньогеометрич. діаметр**	
I	8,98	0	5.34	4,06	13,07	7,23	5,13	7,86	5
II	9,12	0	7.03	4,64	11,75	7,47	4,33	7,24	6
III	-1,44	-2	11,22***	1,62	10,59	7,68	4,68	7,25	5

\* молекулярні розміри (molecular dimensions) розраховані з урахуванням Ван-дер-Ваальсових радіусів атомів.

\*\* середньо-геометричний діаметр визначали як корінь кубічний множення молекулярних розмірів –  $r = \sqrt[3]{a \times b \times c}$

\*\*\* так як структура – діаніон, її дипольний момент не є інваріантним по відношенню до вибору системи координат, і, таким чином, не має фізичного смислу. Фізичний смисл має тільки змінення дипольного моменту при збудженні.

\*\*\*\* кількість водневих зв'язків, які отримали з наступних розрахунків: один карбонільний (в т.ч. в карбоксильної групи) або ефірний кислород – один водневий зв'язок, карбоксилат іон або гидроксильна група (в т.ч. в складі карбоксильної групи) – два водневих зв'язка.

Як видно з спектрів люмінесценції, які вимірювались в розчинниках різної полярності, максимум люмінесценції та відносна інтенсивність синтезованих сполук суттєво змінюються в залежності від природи розчинника.

Одним з таких розчинників є вода. Невелика інтенсивність люмінесценції синтезованих сполук обумовлена тим, що вода являється дуже полярною, а полярні розчинники в своїй більшості призводять до падіння інтенсивності.

Як відомо, інтенсивність флуоресценції будь якого органічного люмінофору залежить від його концентрації в середовищі, в якому проводились вимірювання. В зв'язку з цим нами були проведені дослідження залежності інтенсивності випромінювання від концентрації САБ, результати яких наведені на рисунку 4. В даному випадку збільшення концентрації САБ призводить до підвищеної концентрації флуоресцентного зонду в розчині. Але є таке поняття, як концентраційне гасіння люмінесценції, іншими словами, при підвищеній концентрації люмінофору за рахунок отримання якихось конгломератів інтенсивність випромінювання падає. На даному графіку ми навели тільки ті значення, які дозволяють нам визначити більш оптимальну концентрацію люмінофору в розчині, який досліджується. Це не більше 250 мкл САБ в розчині. Потім інтенсивність люмінесценції різко знижується. Таким чином, ми дійшли до визначення оптимальної концентрації органічного люмінофору в

досліджених розчинах.

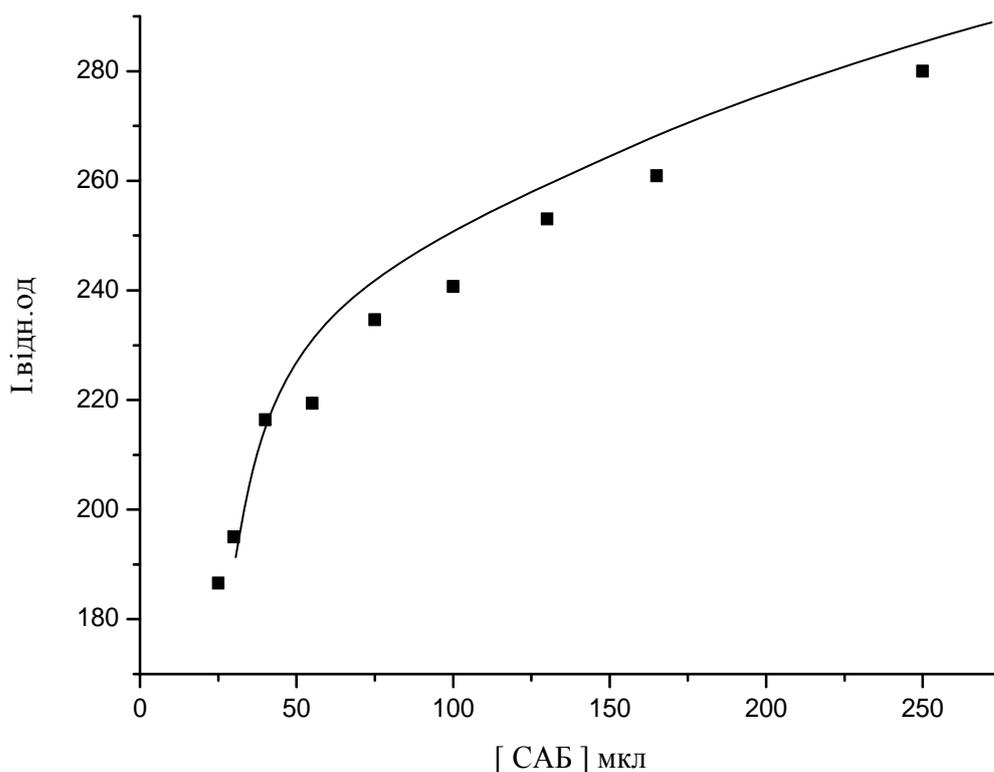


Рис. 4 – Залежність інтенсивності випромінювання в залежності від концентрації САБ

Розчинність в воді і можливість утворення хімічних зв'язків між гідроксильними та карбонільними групами з аміногрупами або карбоксильними білками дає можливість використання цих сполук в якості флуоресцентних зондів в медико-біологічних дослідженнях. Окрім того, інтенсивність флуоресценції цих сполук суттєво змінюється при переході з водного розчину в білкову молекулу і завжди супроводжується зсувом максимуму люмінесценції, що дає змогу роздільно слідкувати за спектральними змінами вільного і зв'язаного з білком зонду. Ще одною з переваг використання флуоресцентних зондів є те що при їх використанні для досліджень біоб'єктів спектри збудження і флуоресценції менш перекриваються зі спектрами дійсних хромофорів біомакромолекул (ароматичних останків білків і інших хромофорних груп).

Дослідження, які були проведені з використанням синтезованих люмінофорів на водних розчинах альбуміну – білка, який часто використовується в якості тестового при оцінці потенційних можливостей нового флуоресцентного барвника, показали, що дані речовини чутливі до незначних конфірмаційних змін білка, які викликані найменш руйнівним «швидким» охолоджен-

ням до температури рідкого азоту ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При цьому, в залежності від конкретної хімічної будови бокових радикалів, спостерігається різна реакція барвників на конфірмаційні змінення білка, що може бути пов'язане з різними механізмами їх взаємодії з макромолекулою білка і, таким чином, дозволяє досліджувати різноманітні частини білкової молекули.

Синтезовані сполуки виявили також чутливість до конформаційного стану патологічно змінених білків плазми крові хворих, які страждають токсикозами вагітності різної тяжкості і тиреотоксикозом.

### **Висновки.**

Такий підхід до виявлення можливості застосування органічних люмінофорів в медико-біологічних дослідженнях може бути використаний при розробці експрес-методів діагностики і моніторингу цих захворювань.

**Список літератури:** 1. Айдыралиев Р.К. Взаимодействие флуоресцентных зондов с плазмой крови / [Р.К. Айдыралиев, Г.Е. Добрецов, Е.Н. Лапшин и др.] // Биофизика. – 1988. – Т. 33, № 2. – С. 378 – 388. 2. Дістанов В.Б. Синтез та дослідження похідних карбонових кислот – потенційних біологічно-активних речовин. 1. Синтез похідних 4-мофолінонафталіміду / [В.Б. Дістанов, В.Ф. Берданова., В.А. Шаповалов та ін.] // Вісник фармації. – 1999. – № 1 (19). – С. 17 – 20. 3. Дістанов В.Б. Синтез та дослідження деяких похідних 4-морфолінонафталевої кислоти / [В.Б. Дістанов, О.М.Гавриліна, А.Д. Рошаль та ін.] // Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії: I Міжнар. заочної наук.-практ. конф. молодих учених, 11 квіт. 2014 р.: статті. – Ніжин, 2014. – С. 49 – 53. 4. Ромоданова Э.А. Изменение конформации САЧ под влиянием замораживания и лазерного излучения по данным флуоресценции производного нафталевой кислоты / [Э.А. Ромоданова, В.А.Гаврик, А.Д. Рошаль та ін.] // Проблемы криобиологии. – 2000. – № 3. – С. 28 – 32.

**References:** 1. Ajdyraliev R.K. Vzaimodejstvie fluorescentnyh zondov s plazmoj krovi / [R.K. Ajdyraliev, G.E. Dobrecov, E.N. Lapshin et all.] // Biofizika. – 1988. – Т. 33, № 2. – S. 378 – 388. 2. Distanov V.B. Syntez ta doslidzhennya pokhidnykh karbonovykh kyslot – potentsiynykh biolohichno-aktyvnykh rehovyn. 1. Syntez pokhidnykh 4-mofolinonaftalimidu / [V.B. Distanov, V.F. Berdanova., V.A. Shapovalov et all.] // Visnyk farmatsiyi. – 1999. – № 1(19). – S. 17 – 20. 3. Distanov V.B. Syntez ta doslidzhennya deyakyx pokhidnykh 4-morfolinonaftalevoyi kysloty / [Distanov V.B., Havrylina O.M., Roshal A.D. et all.] // Fundamental'ni ta prykladni doslidzhennya v suchasniy khimiyi: I Mizhnar. zaochnoyi nauk.-prakt. konf. molodykh uchenykh, 11 kvit. 2014 r.: articles. – Nizhyn, 2014. – S. 49 – 53. 4. Romodanova E.A. Changes in HAS Conformation under the Action of Freezing and Laser Radiation as Judged by Fluorescence of Naphthalic Acid Derivative / [E.A. Romodanova, V.A. Gavrik, A.D. Roshal et all.] // Problems of cryobiology. – 2000. – № 3. – S. 28 – 32.

УДК: 577.352.336: 613.165: 621.373.8

**Синтез та дослідження похідних карбонових кислот – потенційних біологічно активних речовин. 2. Дослідження біологічної активності деяких похідних 4-морфолінонафталіміду в якості флуоресцентних зондів / В.Б. ДІСТАНОВ, О.Д. РОШАЛЬ, Т.С. ДЮБКО, Т.В. ФАЛАЛЄЄВА // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 22 – 28.**

В данной статье рассмотрены вопросы возможности использования производных 4-мофолінонафталевої кислоти в качестве флуоресцентных зондов для выявления некоторых заболеваний на ранней стадии. Многие производные этой кислоты обладают различной биологической активностью. В зависимости от наличия в структуре молекулы заместителей различной природы (электронодонорные или электроноакцепторные) изменяется влияние соединения на возможное взаимодействие с организмом человека. Рассмотрены некоторые аспекты к этому подходу.

**Ключевые слова:** 4-морфолінонафталева кислота, флуоресцентный зонд, биологическая активность, люминесценция, ранняя диагностика.

UDC 577.352.336: 613.165: 621.373.8

**Synthesis and investigation of carboxylic acid derivatives – potential biologically active substances. 2. Study of biological activity of certain derivatives 4- morpholinonaphthalimide as fluorescent probe / DISTANOV V.B., ROSHAL A.D., DYUBKO T.S., FALALEEVA T.V. // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 22 – 28. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.**

This article discusses issues of possible usage of 4-morpholinonaphthalic acid derivatives as fluorescent probes for determination of some diseases on early stages. Many derivatives of this acid have different biological activity. Depending on presence of different substitutes (electron donor or electron acceptor) in molecules structure substance influence on possible interaction with human organism is changed. Some aspects of this approach were considered.

**Keywords:** 4-morpholinonaphthalic acid, fluorescent probe, biological activity, fluorescence, early detection.

УДК 544.77:66.063.6(063)

**В.Б. ДИСТАНОВ**, канд. хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

**М.Н. ТОКАРЕВ**, канд. техн. наук, доц., ХНУСА, Харьков,

**Т.Т. НАЛИВАЙКО**, ас., ХНУСА, Харьков

## **ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И ПЛОТНОСТИ СТЕКЛОБЕТОНА**

Проведен анализ применения стекловолокна для дисперсного армирования композиционных материалов. Указаны показатели прочности волокнистых материалов. Представлены особенности жидкого натриевого стекла в качестве пропитывающей жидкости. Разработана технология интенсивной пропитки стеклобетона жидким натриевым стеклом. Продемонстрирована визуализация полноты пропитки бетона с помощью люминесцентного препарата. Показано улучшение физико-механических характеристик стеклобетона.

**Ключевые слова:** бетон, прочность бетона, дисперсное армирование, волокнистые материалы, пропитка.

© В.Б. Дистанов, М.Н. Токарев, Т.Т. Наливайко, 2014

В настоящее время наиболее перспективным композиционным материа-

лом является дисперсно-армированный бетон. Применение стекловолокна для дисперсного армирования считается эффективным методом повышения прочности бетонов, поскольку модуль упругости (E) стекловолокна близок к аналогичным показателям стальной арматуры. Кроме того, стекловолокно обладает уникальным качеством трехмерного объемного армирования смеси и способностью сдерживать образование трещин в бетоне на стадии его твердения. Механические характеристики стекловолокон напрямую зависят от метода производства и химического состава. Стекловолокно марки E получают на основе системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3$  или системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3$ .

Основной сдерживающий фактор широкого применения стекловолоконистой арматуры – низкая коррозионная стойкость волокон к воздействию щелочной среды гидратирующихся цементов ( $\text{pH} = 9 - 13$ ). Возникновение щелочной среды в цементном камне происходит, как за счет присутствия в исходном цементе щелочных оксидов и свободной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , так и с гидролизом силикатов кальция при твердении бетонной смеси [1]. Для устранения этих недостатков нами разработана технология защиты стекловолокна непосредственно в цементной среде бетона путем заполнения его порового пространства отвердевающими жидкостями.

Исходя из технико-экономических показателей, установлено, что наиболее устойчивым к гидротермальной деструкции, недорогим и нетоксичным является жидкое натриевое стекло с добавлением кремнефтористого натрия для процесса твердения состава в бетоне. Особенность такой пропитывающей жидкости заключается в том, что она не только взаимодействует со щелочью, понижая ее содержание и защищая стекловолокно, но и выделяет при разложении кремнекислоту, которая заметно уплотняет твердеющую систему, понижая пористость.

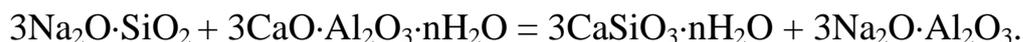
Натриевое стекло представляет собой коллоидный раствор натриевых силикатов в воде.

Химический состав натриевого растворимого стекла:



При добавлении жидкого стекла к воде, идущей для затворения цемента, его сроки схватывания сильно сокращаются. Обусловлено это тем, что в результате химической реакции между щелочным силикатом (жидкое стекло) и составными частями цементного клинкера (гидроалюминат кальция) образу-

ются коллоидные гидросиликат кальция и алюминат натрия по уравнению:



Кроме того, проходит еще одна реакция между жидким стеклом и известью, находящейся в цементе, образуется силикат кальция:



Силикат кальция очень прочный и плотный материал. Совокупность свойств – ускорение схватывания бетона от образования алюмината натрия и пониженная проницаемость порового пространства, за счет кольматирующего действия силиката кальция и обусловило широкое применение жидкого стекла в качестве добавки для получения водонепроницаемости бетона [2].

Для осуществления технологии интенсивной пропитки на кафедре строительных материалов и изделий ХНУСА разработано лабораторное оборудование: ЛПУ (рис. 1).

При проведении экспериментальной проверки бетонные балочки ( $4 \times 4 \times 16$  см) водоцементного соотношения  $V : Ц = 0,5$ , армировали стеклянным волокнами и пропитали составом натриевого жидкого стекла с добавлением кремнефторида натрия.

Для армирования использовалось стекловолокно диаметром 9 – 11 мкм, плотностью –  $2,6 \text{ г/см}^3$ , модулем упругости –  $75.4 \text{ МПа}\cdot 10^3$ . Жидкое стекло –  $\text{Na}_2\text{OSiO}_2$ , кремнефтористый натрий –  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

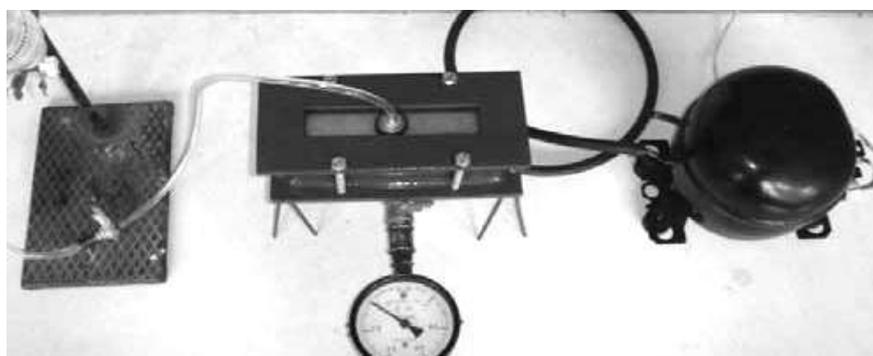
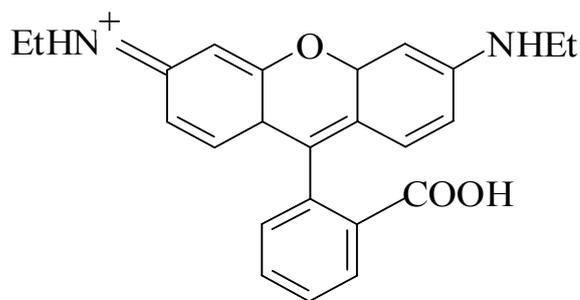


Рис. 1 – Лабораторная пропиточная установка (ЛПУ)

Для визуализации степени пропитки жидким натриевым армированного стекловолокном бетона в пропитывающую жидкость был добавлен люминесцентный препарат – родамин 6Ж.



После высушивания образцы просвечивались под ультрафиолетовой лампой. Результаты исследований представлены на рис. 2.

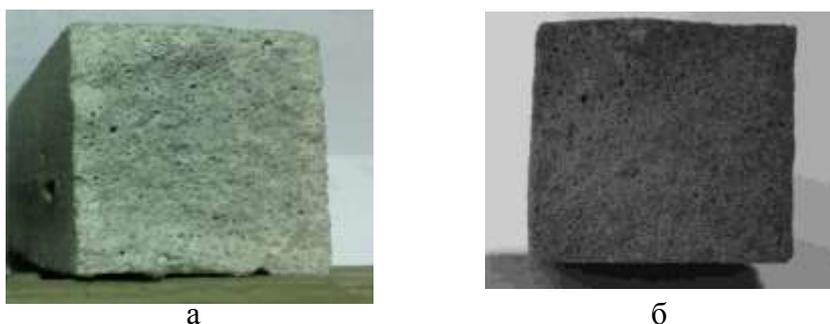


Рис. 2 – Степень пропитки жидким стеклом армированных стекловолокном бетонов, а – без пропитки, б – с пропиткой.

Как видно, из рисунка, достигнуто 95 % заполнения пористого пространства.

В результате воздействия щелочной среды твердеющего цементного камня на стекловолокно прочность композиции, армированной незащищенным стекловолокном – снижается, а при использовании интенсивной пропитки образца жидким стеклом – сохраняет свои высокие прочностные показатели, показатель водопоглощения значительно снижается (табл. 2).

В таблице 2 приведены среднеарифметические показатели результатов экспериментов.

Таблица 2 – Характеристики исследованных бетонных образцов

Армированный бетонный образец	Прирост массы, г	Водопоглощение, %	Прочность при изгибе, мПа	Коэффициент упрочнения при изгибе	Прочность при сжатии, мПа	Коэффициент упрочнения при сжатии
Непропитанный	0	5,5	7,30	1.22	30,2	1,53
Пропитанный	8	1,3	10,31		35,4	

**Выводы.** Увеличение физико-механических показателей цементного камня, армированного стекловолокном и уплотненного жидким стеклом путем интенсивной пропиткой, свидетельствуют о том, что данная технология надежно защищает стеклянное волокно от разрушения, уменьшает водопоглощение и водонепроницаемость бетона, что является показателем качественных эксплуатационных характеристик стеклобетона.

**Список литературы:** 1. *Аппен А.А.* Химия стекла / *А.А. Аппен.* – Л.: Химия, 1974. – 352 с. 2. *Рабинович Ф.Н.* Композиты на основе дисперсно-армированных бетонов / *Ф.Н. Рабинович.* – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2004. – 560 с. 3. *Вандоловський О.Г.* Підвищення міцності композиційних будівельних матеріалів / *О.Г. Вандоловський, М.М. Токарев* // Будівельні матеріали та вироб. – 2008. – № 2 (49). – С. 11 – 13.

**References:** 1. *Appen A.A.* Himija stekla / *A.A. Appen.* – Leningrad: Himija, 1974. – 352 s. 2. *Rabinovich F.N.* Kompozity na osnove dispersno-armirovannyh betonov / *F.N. Rabinovich.* – Moscow: Izd-vo Assosiacii stroitel'nyh vuzov, 2004. – 560 s. 3. *Vandolovs'kyu O.H.* Pidvyshchennya mitsnosti kompozytsiynykh budivel'nykh materialiv / *O.H. Vandolovs'kyu, M.M. Tokarev* // Budivel'ni materialy ta vyroby. – 2008. – № 2 (49). – S. 11 – 13.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 23.10.14*

УДК 544.77:66.063.6(063)

**Повышение прочности и плотности стеклобетона / В.Б. ДИСТАНОВ, М.Н. ТОКАРЕВ, Т.Т. НАЛИВАЙКО** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 28 – 33. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Проаналізовано застосування скловолокна для дисперсного армування композиційних матеріалів. Вказані показники міцності волокнистих матеріалів. Представлені особливості рідкого натрієвого скла в якості рідини, яка просочується. Розроблена технологія інтенсивного просочення склобетону рідким натрієвим склом. Продемонстрована візуалізація повноти просочення бетону за допомогою люмінесцентного препарату. Показано поліпшення фізико-механічних характеристик склобетону.

**Ключові слова:** бетон, міцність бетону, дисперсне армування, волокнисті матеріали, просочення, склобетон.

UDC 544.77:66.063.6(063)

**Increased strength and density of the glass-concrete / V.B. DISTANOV, M.N. TOKAREV, T.T. NALIVAYKO** // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 28 – 33. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

Analysis of glassfibres, which are used to disperse reinforcement of composite materials. The indexes of durability of fibred materials are indicated. The features of the liquid sodium in the glass as an impregnating liquid. Technology of the intensive saturating with of glass-concrete liquid sodium glass is developed. Demonstrated visualization completeness impregnation of concrete with a fluorescent drug. The improvement of physical and mechanical descriptions of glass-concrete is shown.

**Keywords:** concrete, concrete strength, disperse reinforcement, fibrous materials, impregnation, glass-concrete.

УДК 546.650 : 541.123.3

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

## **ВИКОРИСТАННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПОВЕДІНКИ СТРУКТУРНИХ КОМПОНЕНТІВ РЗЕ-ВМІСНИХ ВОДНО–СОЛЬОВИХ СИСТЕМ У ПІДГОТОВЧИХ ПРОЦЕСАХ ФОРМУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ОКСИДНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Підготовчі стадії процесів синтезу РЗЕ–вмісних багатокомпонентних конструкційних і функціональних керамічних матеріалів з використанням сольових систем елементів різної електронної структури хімічним змішуванням вихідних компонентів при спільному виділенні продуктів із рідкої фази послідовним чи сумісним осадженням з наступним термообробленням відбуваються через утворення ряду проміжних фаз. Системним вивченням хімізму взаємодії, гетерогенних рівноваг у модельних системах  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ ) встановлені складні процеси взаємодії між їх структурними компонентами у напрямку утворення цілого класу аніонних комплексів  $\text{Ln}^{3+}$ . Протікаючі конкуруючі реакції є сильнодіючим технологічним фактором суттєво впливаючим на зміну активності структурних форм  $\text{Ln}^{3+}$ .

**Ключові слова:** рідкісноземельні елементи; натрій; нітрати; комплексоутворення; водно–сольові системи; властивості.

Для одержання нанодисперсних неорганічних матеріалів на основі оксидів перехідних і рідкісноземельних елементів перспективними є використання методів „м'якої хімії“, оснований на проведенні синтезу із водних (чи неводних) розчинів при відносно невисоких температурах. Ключовими їх достоїнствами являються можливості одержання продуктів із контрольованим складом і мікроморфологією, економічність, екологічність та ін. Механізм формування наночастинок в таких умовах з фізико-хімічної точки зору достатньо складний і може включати паралельно протікаючі процеси гідратації (сольватації), асоціації, комплексоутворення, утворення й трансформування гетерофаз, закономірності перебігу яких мало вивчені.

У зв'язку з цим, однією із головних задач являється фундаментальне вивчення механізмів і динаміки процесів протікаючих при формуванні наночастинок, що передбачає системне дослідження складу, будови, властивостей

© О.Г. Дрючко, 2014

й мікроморфології проміжних сполук, які у більшості випадків визначають мікроструктуру і структурно-чутливі характеристики кінцевих функціональних наноматеріалів.

Нині продовжується пошук нових методів і комплексних технологій для синтезу спеціальних, функціональних оксидних РЗЕ-вмісних матеріалів із використанням багатокомпонентних водно-сольових систем [1 – 5]. Наявні відомості щодо стану і можливих напрямків удосконалення технологій створення таких матеріалів, існуючі вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей, розширення сфер їх використання [2 – 4] ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою.

Метою цієї роботи є фундаментальні дослідження кооперативних процесів, які протікають при одержанні оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів на підготовчих стадіях з використанням нітратів елементів різної електронної структури, та знаходження можливих прийомів впливу на рідкофазні і твердофазні системи, оснований на термічній активації реагентів, з метою відтворення їх структурно-чутливих характеристик.

**Постановка завдання.** Для оцінки можливості керування вказаними процесами й одержання матеріалів із заданими властивостями із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів потрібно:

а) вивчити хімічну взаємодію, фазові рівноваги у модельних водно-сольових системах  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ ) в інтервалі  $25 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ ;

б) побудувати політермічні діаграми розчинності систем; визначити концентраційні й температурні межі кристалізації вихідних речовин і виявлених комплексних сполук;

в) з'ясувати оптимальні умови росту і провести синтез координаційних нітратів рідкісноземельних елементів і натрію, вивчити їх властивості та підтвердити індивідуальність;

г) установити закономірності залежності числа, складу, властивостей координаційних нітратів, що утворюються у досліджуваних системах, від природи іону  $\text{Ln}^{3+}$ -комплексоутворювача, умов утворення.

**Експериментальна частина.** Для з'ясування характеру хімічної поведінки структурних компонентів і фазових рівноваг у досліджуваних водно-сольових системах – прекурсорах багатокомпонентних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів ізотермічно, в температурному діапазоні існування розчинів у повних концентраційних співвідношеннях використано метод роз-

чинності і методика, описана в попередній нашій публікації [5].

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів  $\text{Ln}^{3+}$  й азоту. Кількість лантанної визначали трилонометрично за наявності ксилеолового оранжевого в ацетатному буферному розчині, азот – методом відгонки і по сухому залишку. Уміст солі натрію розраховували за різницею, виходячи із загального вмісту нітратів. Отримані результати для окремих складових аналізу перераховували на склад солей і потім наносили на діаграми розчинності. Ідентифікацію нових фаз, виявлених у системах, проводили за методом Скрейнемакерса, хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Синтезовані сполуки досліджували також пікнометричним, мікрофотографічним, термографічним, ІЧ–спектроскопічним, рентгенофазовим і рентгеноструктурним методами.

**Результати та їх обговорення.** Одержані експериментальні дані з вивчення систем узагальнені, зведені в таблиці 1, 2 та використовуються для графічної інтерпретації результатів дослідження (див. рисунок політерми розчинності  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$ )).

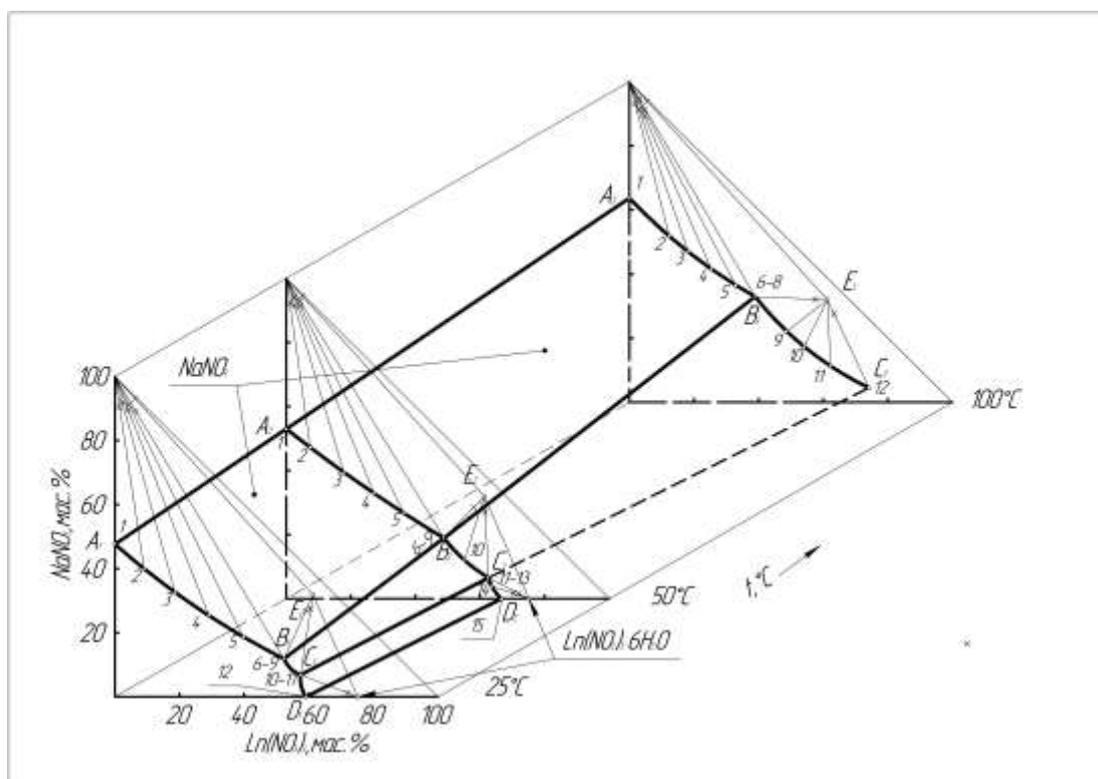


Рис. 1 – Політерма розчинності системи  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{La} - \text{Sm}$ )

В інтервалі 25 – 100 °С між структурними компонентами виявлені обмінні взаємодії з утворенням нових аніонних координаційних сполук лантанної.

Таблиця 1 – Умови утворення натрієвих координаційних нітратів лантаноїдів церієвої підгрупи у системах  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{La} - \text{Sm}$ ) при 25 – 100 °С

t, °С	Системи			Склад точок на фазовій діаграмі, мас. %				
	Точки ізотерм			La	Ce	Pr	Nd	Sm
25	A <sub>1</sub>	Розчинність $\text{NaNO}_3$ , мас. %	47,66					
	B <sub>1</sub>	Перехідна (евтонічна) точка	$\text{NaNO}_3$	11,57	11,88	10,93	11,23	9,57
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	52,09	52,31	53,56	53,71	53,73
	E Сполука, E	Співвідношення компонентів *		2:1:1	2:1:1			
			Характер розчинності	інконг.	інконг.			
	C <sub>1</sub>	Евтонічна точка	$\text{NaNO}_3$	6,79	6,87			
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$			57,42	57,61				
D <sub>1</sub>	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , мас. %		58,92	59,05	59,01	58,89	59,22	
50	A <sub>2</sub>	Розчинність $\text{NaNO}_3$ , мас. %	53,23					
	B <sub>2</sub>	Перехідна точка	$\text{NaNO}_3$	19,26	18,92	16,39	16,55	
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	48,17	48,78	51,33	51,62	
	E Сполука, E	Співвідношення компонентів *		2:1:1	2:1:1	2:1:1	2:1:1	
			Характер розчинності	інконг.	інконг.	інконг.	інконг.	
	C <sub>2</sub>	Евтонічна точка	$\text{NaNO}_3$	6,43	6,51	8,27	8,60	8,39
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$			62,66	62,55	62,62	62,58	60,87	
D <sub>2</sub>	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , мас. %		65,79	66,62	66,64	66,16	65,59	
100	A <sub>3</sub>	Розчинність $\text{NaNO}_3$ , мас. %	63,48					
	B <sub>3</sub>	Перехідна (евтонічна) точка	$\text{NaNO}_3$	33,64	32,96	24,68	25,27	16,52
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	37,62	38,21	47,02	47,28	57,88
	E Сполука, E	Співвідношення компонентів *		2:1:1	2:1:1	2:1:1	2:1:1	2:1:1
			Характер розчинності	конг.	конг.	інконг.	інконг.	інконг.
	C <sub>3</sub>	Евтонічна точка	$\text{NaNO}_3$	4,54	4,51	4,23	4,14	4,32
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$			73,40	74,15	76,72	76,96	77,32	

\* Перша цифра вказує кількість молекул нітрату натрію, друга – кількість молекул нітрату рідкісноземельного елемента, третя – кількість молекул води

Вивчено їх кількість, склад, можливі види сполук, концентраційні межі

кристалізації фаз, що співіснують у конкретних системах, характер їх розчинності, побудовані фазові діаграми розчинності.

Концентраційним межам насичених розчинів, із яких виділяються координаційні нітрати Ln, відповідають склади нонваріантних точок відповідних ізотерм розчинності. Усі вони синтезовані у монокристалічному вигляді.

Підтверджено їх індивідуальність (таблиця 3) та проведено системне вивчення низки їх властивостей.

Таблиця 2 – Дані з вивчення фазових рівноваг у системах  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (Ln – Y, Gd – Lu) при 25, 50 °С

t, °С	Системи		Склад точок на фазовій діаграмі, мас. %									
	Точки ізотерм		Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
25	A <sub>1</sub>	Розчинність $\text{NaNO}_3$ , мас. %	47,7									
		Евтонічна точка	$\text{NaNO}_3$	10,3	8,6	8,2	7,9	7,5	7,4	6,8	6,4	6,0
	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$		54,0	54,6	56,4	57,8	60,2	62,9	65,1	67,9	68,2	
	C <sub>1</sub>	Розчинність нітрату лантаноїду (мас. %) і його гідратність у твердій фазі	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	59,1	59,5	60,2	62,4	65,2	66,1	68,2	70,1	71,7
				6	5	5	5	5	5	5	4	4
	50	A <sub>2</sub>	Розчинність $\text{NaNO}_3$ , мас. %	53,2								
Евтонічна точка			$\text{NaNO}_3$	9,2	8,2	7,5	7,2	6,9	6,8	6,1	5,7	5,4
		$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	61,3	61,6	62,3	64,2	65,0	66,3	70,6	71,3	72,3	
C <sub>2</sub>		Розчинність нітрату лантаноїду (мас. %) і його гідратність у твердій фазі	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	63,9	65,7	66,4	67,7	69,0	70,4	73,0	75,2	76,3
				6	5	5	5	5	5	5	4	4

У досліджених водно–сольових системах нітратів натрію і рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи виявлені поля кристалізації:

– вихідних нітратів:

1) натрію,

2) лантаноїдів La – Sm (гексагідрату  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $t < 68^\circ\text{C}$ , при вищих температурах – кристалогідратні форми вказаних лантаноїдів не стійкі і перебувають у рідкому стані);

– виявлених вперше координаційних нітратів  $\text{Na}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ln – La – Sm; La, Ce – конгурентно розчинних у воді при  $100^\circ\text{C}$ ). Область існування такої ж сполуки у самарієвій системі в ізотермічному перерізі  $100^\circ\text{C}$  дуже вузька.

Для РЗЕ ітрієвої підгрупи (таблиця 2) характерне існування полів кристалізації тільки вихідних речовин з різною гідратною стійкістю. Системи Y, Gd – Lu є системами евтонічного типу.

Таблиця 3 – Рентгенографічні дані натрієвих координаційних нітратів лантану, церію, празеодиму, неодиму

$\text{Na}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{H}_2\text{O}$				$\text{Na}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5]\text{H}_2\text{O}$				$\text{Na}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5]\text{H}_2\text{O}$			
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
7,97	94	2,207	18	5,39	15	8,07	56	2,189	47	8,06	100	2,207	18
7,63	48	2,198	17	4,27	43	7,96	39	2,168	33	7,93	67	2,202	18
7,06	100	2,176	25	3,99	24	7,62	100	2,129	10	7,63	25	2,185	30
5,57	12	2,095	38	3,94	24	7,08	78	2,092	26	7,03	78	2,163	17
5,50	21	1,989	13	3,86	48	5,58	32	2,034	10	5,56	38	2,118	11
4,28	53	1,972	49	3,47	13	5,50	47	1,965	26	5,47	49	2,088	8
3,98	13	1,924	11	3,13	41	5,35	27	1,897	13	5,20	20	2,009	9
3,91	21	1,851	12	3,01	24	5,22	12			4,38	25	1,959	28
3,85	51			2,84	17	4,40	28			4,32	18	1,955	21
3,81	16			2,67	15	4,27	93			4,25	28	1,937	11
3,74	5			2,64	65	3,95	19			3,97	18	1,843	13
3,48	13			2,59	15	3,83	35			3,91	24		
3,13	29			2,52	26	3,80	24			3,82	33		
3,04	19			2,50	54	3,73	11			3,80	21		
2,91	3			2,423	39	3,12	26			3,39	12		
2,84	39			2,351	24	2,95	8			3,26	15		
2,70	6			2,304	22	2,90	10			3,11	12		
2,65	30			2,256	83	2,84	23			2,93	16		
2,60	3			2,177	100	2,74	12			2,85	20		
2,53	6			2,126	15	2,68	10			2,83	21		
2,50	52			2,097	11	2,64	26			2,65	52		
2,396	11			2,040	15	2,53	13			2,62	12		
2,380	10			2,024	15	2,49	37			2,489	21		
2,304	5			1,984	24	2,411	27			2,404	28		
2,284	16			1,966	99	2,370	13			2,362	9		
2,272	27			1,920	54	2,262	31			2,292	13		
2,268	26			1,845	41	2,204	23			2,258	19		

Примітка: d, Å – міжплощинні відстані; I/I<sub>0</sub>, % – відносні інтенсивності рефлексів.

## Висновки.

У водно-солевих системах  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ ) у температурному інтервалі існування розчинів ( $25 - 100^\circ\text{C}$ ) встановлені складні процеси взаємодії між їх структурними компонентами у напрямку утворення аніонних комплексів  $\text{Ln}^{3+}$ .

Механізм комплексоутворення можна пояснити з позицій конкуруючих заміщень молекул води у найближчому оточенні  $\text{Ln}^{3+}$  на  $\text{NO}_3^-$ -групи та впливу на ці процеси природи центрального атома  $\text{Ln}^{3+}$ -комплексоутворювача, розупорядковуючої дії на структуру розчинів наявних однозарядних катіонів  $\text{Na}^+$ , концентрації та характеру теплового руху структурних елементів.

У системах виявлено відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, а також серед РЗЕ всередині першої підгрупи; значний вплив теплового фактору на вказані процеси, існування енергетичного бар'єру та необхідність певної енергії активації для здійснення таких перетворень, їх стадійність, існування низки проміжних фаз; з'ясовано, що з нагріванням лабільність заміщень «вода –  $\text{NO}_3^-$ -аніон» в оточенні  $\text{Ln}^{3+}$  збільшується, стійкість нових координаційних форм й утворюваних ними нових фаз зростає.

**Список літератури:** 1. Гавриленко О.М. Кристалохімічні особливості та властивості  $\text{Li}^+$ ,  $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -заміщених ніобатів лантану і структурою дефектного перовскіту / О.М. Гавриленко, О.В. Пащикова, А.Г. Білоус // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 73 – 77. 2. Белоус А.Г. Некоторые тенденции развития функциональных материалов на основе сложных оксидных систем / А.Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 7. – С. 3 – 14. 3. Белоус А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопроницаемых диэлектриков / А.Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 3 – 21. 4. Дрючко О.Г. Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / [О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Зб. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А.С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 58 – 63. 5. Стороженко Д.О. Вплив радіуса катіона лужного металу, природи аніона і температурного фактору на утворення подвійних солей у  $\text{MA} - \text{GdA} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ;  $\text{A} - \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$ ) / [Д.О. Стороженко, О.Г. Дрючко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Вісник НТУ „ХПІ”. – 2012. – № 59. – С. 121 – 126.

**References:** 1. Havrylenko O.M. Krystalokhimichni osoblyvosti ta vlastyvosti  $\text{Li}^+$ ,  $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -zamishchenykh niobativ lantanu i strukturoyu defektnoho perovskitu / O.M. Havrylenko, O.V. Pashkova, A.H. Bilous // Ukr. khym. zhurn. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 73 – 77. 2. Belous A.G. Nekotorye tendencii razvitiya funkcional'nykh materialov na osnove slozhnykh oksidnykh sistem / A.G. Belous // Ukr. him. zhurn. – 2009. – Т. 75, № 7. – С. 3 – 14. 3. Belous A.G. Slozhnye oksidy metallov dlja sverhvysokochastotnykh i vysokopronicaemykh dijelektrikov / A.G. Belous // Ukr. him. zhurn. – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 3 – 21. 4. Dryuchko O.H. Fyzyko-khimichni aspekty vykorystannya RZE-vmisnykh nitratnykh system pry syntezi konstruktsiyanoi i funktsional'noi keramiky / [O.H. Dryuchko, D.O. Storozhenko, N.V. Bunyakina

ta in.] // Zb. naukovykh prats' VAT «UkrNDIV im. A.S. Berezhnoho». – 2010. – № 110. – S. 58 – 63.  
5. Storozhenko D.O. Vplyv radiusa kationa luzhnoho metalu, pryrody aniona i temperaturnoho faktoru na utvorenyya podviynykh soley u MA – GdA – H<sub>2</sub>O (M – Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>; A – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) / [D.O. Storozhenko, O.H. Dryuchko, N.V. Bunyakina ta in.] // Visnyk NTU „KhPP”. – 2012. – № 59. – S. 121 – 126.

*Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 30.09. 2014.*

УДК 546.650 : 541.123.3

**Використання особливостей поведінки структурних компонентів РЗЕ-вмісних водно-солевих систем у підготовчих процесах формування багатокомпонентних оксидних функціональних матеріалів / А.Г. ДРЮЧКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 33 – 40. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

Подготовительные стадии процессов синтеза РЗЭ–содержащих конструкционных керамических материалов с использованием солевых систем элементов разной электронной структуры химическим смешиванием исходных компонентов при собственном выделении продуктов с жидкой фазы последовательным или совместным осаждением с последующей термообработкой происходят через образование ряда промежуточных фаз. Системным изучением химических взаимодействий, гетерогенных равновесий в модельных системах NaNO<sub>3</sub> – Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O (Ln –Y, La – Lu) установлены сложные процессы взаимодействий между их структурными компонентами с образованием целого класса анионных комплексов Ln<sup>3+</sup>. Протекающие конкурирующие реакции являются сильнодействующим технологическим фактором существенно влияющим на изменение активности структурных форм Ln<sup>3+</sup>.

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, натрий, нитраты, комплексообразование, водно-солевые системы, свойства

UDC 546.650 : 541.123.3

**The usage of specific state of structural components of rare earth elements containing watersalt systems in preparation processes of the forming multicomponent oxide functional materials / O.G. DRYUCHKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 33 – 40. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.**

The preparatory processes phases of synthesis of REE multicomponent constructional and functional ceramic materials with rare earth elements (REE) with the use of salt systems of elements and with different electronic structures by chemical mixing of initial components with general product extraction from liquid phase with consecutive or joint deposition and next thermal processing occur through formation of a number of intermediate phases. The system investigation of chemical interaction of heterogeneous equilibriums in model systems there were found complex processes of interaction between their structural components as for formation of an integral class of anionic complexes Ln<sup>3+</sup>. The effective concurrent reactions are drastic processing factors essentially affecting activity of structural forms Ln<sup>3+</sup>.

**Keywords:** rare earth element elements; sodium; nitrates; chelation; water–salt systems; properties

**И.А. ИВАХНЕНКО**, канд. техн. наук, доц., НПУ, Одесса

**Т.Н. ИВАХНЕНКО**, асс., ОНМА, Одесса

## **ОБ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

В статье использован ранее предложенный авторами способ проектирования технических устройств (ТУ) для проектирования его варианта в состоянии «передавать теплоту от жидкости А жидкости Б». Изготовлена часть проекта, которая завершается простыми состояниями. Определены некоторые требования к математическому обеспечению предложенного способа.

**Ключевые слова:** способ проектирования; техническое устройство; состояние; признак; схема отношения состояний; дерево состояний; математическое обеспечение.

В данной статье используются следующие результаты работы [1]:

1. Состояние технического устройства (ТУ) и его конструкция – понятия равнозначные.

2. Если, как известно, знания в области конструирования ТУ накапливались в направлении – от простого к сложному (от частного к общему), а относительно указанной работы – от простых состояний к составным, то конструкторская деятельность иногда характеризуется обратным направлением – от общего к частному и, относительно указанной работы – от составных состояний к простым. Действия в последнем направлении мы называем – «конкретизацией».

3. Построение словесной модели проекта может считаться завершенным только после конкретизации всех составных состояний проекта до его простых состояний.

4. Предложенный инструмент моделирования – схему отношения состояний и в его составе дерево отношения состояний. Последнее является частью словесной модели проекта.

5. Один и тот же признак состояния может быть – а) признаком, образующим состояние (образующим признаком) и быть его обозначением, а может быть – б) признаком, характеризующим группу смежных состояний, которой оно осуществляется.

В данной работе, мы построим дерево состояний – словесную часть проекта ТУ. Для этого будем использовать известные из предыдущих публика-

© И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко, 2014

ций правила проектирования и, при необходимости, предложим новые. Сегодня мы не можем составить правила, пригодные для практического проектирования указанным выше способом, но их приближенный вариант приведем с надеждой на его хорошее будущее.

Предварительно уточним следующее: так как любой технический признак может использоваться и как обозначение состояния, и как признак группы (конкретизации), которой оно может осуществляться, то и признак и обозначаемое им состояние пока будем обозначать одинаково, например, СА (состояние А). Здесь А обозначает номер по порядку описания признака (состояния) в их полном списке, а также его положение относительно числовой оси, о которых будет сказано ниже. Различать их мы будем с помощью схемы отношения состояний.

Итак, начинаем проектирование. Выбираем назначение проектируемого ТУ и записываем его в виде образующего признака состояния. Например,

1 – передавать теплоту от жидкости А жидкости Б.

Известно, что выбранное С1 можно осуществлять состоянием (оно может быть результатом осуществления состояния):

2 – передавать теплоту от жидкости А жидкости Б теплопроводом.

Построим вариант схемы отношения указанных состояний и приведем его на рис. 1:

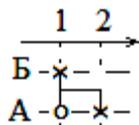


Рис. 1 – Вариант схемы отношения смежных состояний С1.

На схеме приводится часть числовой оси с числами, совпадающими с обозначениями используемых состояний. Под ней приводятся линии уровней используемых состояний, в данном случае, обозначенные буквами А и Б (А меньше Б). На линиях, в соответствии с числами на числовой оси и с известным в технике отношением, нанесены обозначения (крестики) используемых состояний. «Смежные» в названии рисунка обозначает – стоящие рядом относительно уровней состояний на схеме их отношения.

Если схему на рис.1 читать снизу–вверх (от уровня А к уровню Б) и по крестикам, (тогда мы говорим о состояниях), схема читается так: осуществлением С2 может осуществляться С1. Если читать только по уровню А, в этом случае С1, отмеченное на поле схемы кружочком, обозначает признак

группы состояний С1 (здесь группа представлена одним С2), схема читается так: осуществлять С2 нужно так, чтобы был признак С1. Отметим следующее: в процессе конкретизации (при переходе от уровня Б к уровню А) обозначение конкретизируемого состояния, отмеченное на схеме крестиком, преобразуется в обозначение признака его группы и отмечается кружочком. Переход по вертикали от крестика к кружочку обозначает превращение состояния в признак его группы. У признака группы нет конкретизации.

На рис. 1, на нижнем уровне, как известно, конкретизация (схема отношения смежных состояний) может быть только у С2. Построим её. Известно, что осуществлять С2 можно, например, осуществлением состояния 3 – передавать теплоту от жидкости А жидкости Б стенкой трубы А. Аналогично как для состояний С1 и С2, построим вариант схемы отношения для состояний С2 и С3 и приведем его на рис. 2. Так как С2 в схемах на рис. 1 и 2 обозначают одно и то же состояние, совместим их – подставим схему на рис. 2 в схему на рис. 1.

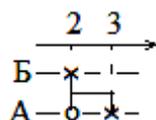


Рис. 2 – Вариант схемы отношения смежных состояний С2.

Последовательность выполнения указанных действий и их результат приводится на рис. 3.

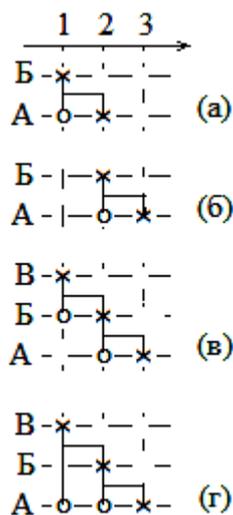


Рис. 3 – Последовательность выполнения и результат подстановки схемы на рис. 2 в схему на рис.1.

На рисунке 3, в части (а) приводится часть общей числовой оси с числа-

ми, равными обозначениям состояний складываемых схем а также схема, изображенная на рис. 1. В части (б) рисунка приводится схема на рис.2. Обе схемы приведены в соответствие с общей числовой осью. В части (в) рис.3 приводится результат подстановки второй схемы в первую путем совмещения обозначений С2. В части (г) рис. 3 приводится результат преобразования предыдущей схемы, он же – конечный результат сложения схем. Последнее преобразование схемы состоит в том, что признак С1 на позиции Б1 в части (в) рисунка опускается на нижний уровень схемы. Это обусловлено нашим требованием: на любой схеме отношения состояний все вертикальные линии должны заканчиваться на нижнем, в конечном итоге, на нулевом уровне схемы.

Отметим, относительно схемы отношения состояний С1 на последнем рисунке, следующее: на ней легко рассмотреть слагаемые схемы и это будет использовано при дальнейшем изложении материала.

Ниже приводится список известных признаков состояний (табл. 1). Этот список мы составили сами. Признаки описывали только «подходящие», на наш взгляд, для решения поставленной задачи – осуществления С1. Таким образом, список является специальным. Схемы отношения смежных состояний в составе приведенных (обозначенных указанными признаками) здесь не приводим с целью экономии размера статьи. Номера по порядку признаков в списке являются их обозначениями.

Ниже, приведенный список признаков и обозначений известных технических состояний, будем называть – списком. Предположим, мы привели для всех признаков, приведенных в списке варианты схем смежных отношений. Тогда мы можем осуществить их последовательную подстановку, как на рис. 3 и построить соответствующий вариант схемы отношения состояний С1. Так мы и сделали. Построенный вариант приводится на рис.4.

Напомним, что построенная схема позволяет рассмотреть на ней составляющие упомянутые схемы отношения смежных состояний, которые в явном (отдельном) виде мы здесь не приводим.

Аналогично последней схеме, мы построили вариант схемы отношения состояний состояния13, входящего в её состав. Схема приводится на рис. 5.

Построенная схема может и должна быть, если мы хотим продолжить проектирование ТУ в состоянии 1, подставлена в схему на рис. 4, аналогично как это сделано со схемами на рис. 3. Но здесь это делать мы не будем. Особенность последней схемы в том, что она завершается простыми состояниями ( $A = 0$ ). Конечным результатом обработки данной схемы может быть ин-

формация, необходимая и достаточная для изготовления чертежей проектируемого ТУ. Причем, состав и качество их могут соответствовать действующим стандартам.

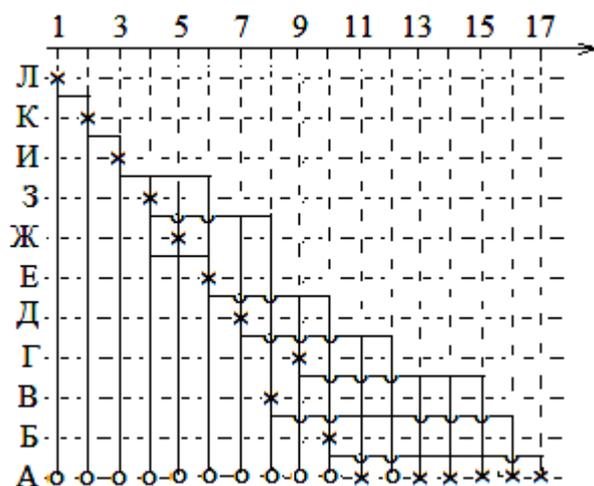


Рис. 4 – Схема (вариант) отношения состояний С1. Часть 1

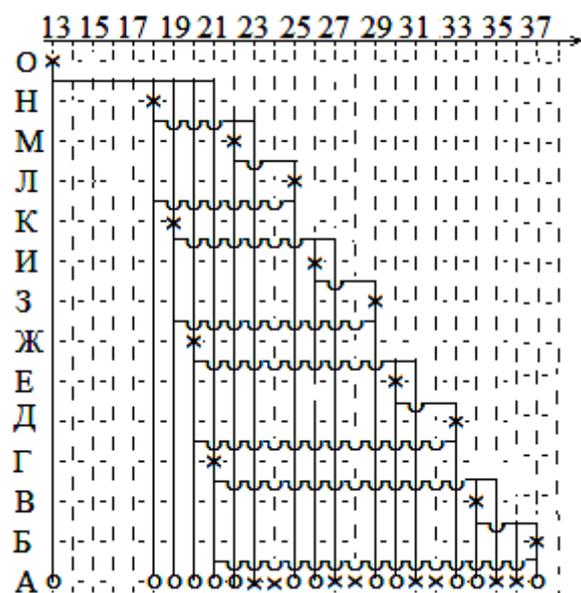


Рис. 5 – Вариант схемы отношения состояний С13

Ниже рассмотрим, как с помощью данной схемы может быть получена такая информация.

Работая над данным вопросом, мы составили перечень задач, ниже именуемый перечнем, которые, по нашему мнению, во-первых, могут быть решены и, во-вторых, результатом использования их решения для обработки той или иной схемы проекта может быть искомая информация.

Перечень требований к математическому обеспечению используемого способа проектирования ТУ.

Таблица 1 – Список признаков и обозначений известных технических состояний

№ п.п.	Признаки
1.	Передавать теплоту от жидкости А жидкости Б
2.	Передавать теплоту от жидкости А жидкости Б теплопроводом
3.	Передавать теплоту от жидкости А жидкости Б стенкой трубы А
4.	Передавать теплоту от жидкости А поверхности внутренней стенки трубы А
5.	Передавать теплоту от поверхности внутренней стенки трубы А её поверхности наружной
6.	Передавать теплоту от поверхности наружной стенки трубы А жидкости Б
7.	Осуществлять контакт механический жидкости А и поверхности внутренней стенки трубы А
8.	Обновлять жидкость А около внутренней поверхности стенки трубы А
9.	Осуществлять контакт механический жидкости Б и поверхности наружной стенки трубы А
10.	Обновлять жидкость Б около поверхности наружной стенки трубы А
11.	Размещать жидкость А в трубе А
12.	Заполнять трубу А жидкостью А полностью
13.	Образовывать полость около наружной поверхности стенки трубы А
14.	Размещать жидкость Б в полости около поверхности наружной стенки трубы А
15.	Заполнять полость около поверхности наружной трубы А жидкостью Б полностью
16.	Перемещать жидкость А в трубе А от её входа к её выходу
17.	Перемещать жидкость Б в полости около поверхности наружной стенки трубы А вдоль трубы А
18.	Соединять щит А с трубой А с входом
19.	Соединять щит Б с трубой А с выходом
20.	Соединять щит А с трубой Б с входом
21.	Соединять щит Б с трубой Б с выходом
22.	Образовывать трубой А (входом) и щитом А место А для размещения сварочного шва.
23.	Размещать в месте А для размещения сварочного шва сварочный шов.
24.	Размещать трубу А относительно листа А.
25.	Удерживать трубу А относительно листа А
26.	Образовывать трубой А (выходом) и щитом Б место Б для размещения сварочного шва.
27.	Размещать в месте Б для размещения сварочного шва сварочный шов.
28.	Размещать трубу А относительно листа Б.
29.	Удерживать трубу А относительно листа Б
30.	Образовывать трубой Б (входом) и щитом А место В для размещения сварочного шва.
31.	Размещать в месте В для размещения сварочного шва сварочный шов.
32.	Размещать трубу Б относительно листа А.
33.	Удерживать трубу Б относительно листа А
34.	Образовывать трубой Б (выходом) и щитом Б место Г для размещения сварочного шва.
35.	Размещать в месте Г для размещения сварочного шва сварочный шов.
36.	Размещать трубу Б относительно листа Б.
37.	Удерживать трубу Б относительно листа Б

1. Для каждого признака составного состояния в списке должны быть:

1.1. Определен его математический признак – такой, что его соответствие тому или иному его варианту группы смежных состояний (конкретизации) обозначает, что данное составное состояние – осуществляется – имеет место быть.

1.2. Составлен алгоритм для:

– организации получения всех его возможных вариантов в объеме возможностей его каждого варианта группы смежных состояний;

– проверки справедливости отношения признака по п.1.1 к его каждому варианту группы смежных состояний;

– составления списка всех подходящих (удовлетворяющих признаку по п. 1.1) вариантов составного состояния.

1.3. Должно учитываться следующее: бывают составные состояния, любое из них назовем «состоянием А», которое осуществляется, см., например, в последней схеме С37, только признаком группы другого состояния, правильнее сказать – благодаря тому, что имеет место признак группы другого состояния, а еще правильнее – благодаря тому, что осуществляется другое состояние. Другими словами, в состав его группы входят только его признак и признак группы другого состояния. Относительно С37, таким признаком является С21. Его (признак группы другого состояния) можно рассматривать как условие осуществления состояния А. Соответственно, такое состояние А будем считать – осуществляемым другими состояниями. Оно осуществляется без прямого участия состояний его группы.

2. Для каждого простого состояния должен быть алгоритм получения всех его известных вариантов.

Допустим, мы решили указанные задачи. О необходимости решения задач такого рода говорится и в [2]. Рассмотрим возможное применение их решения для обработки схемы отношения состояний на примере схемы на рис. 5:

1. Работу над схемой начинаем с нижнего отрезка варианта смежных состояний. Ему соответствует обозначение составного состояния С37.

2. В соответствие с п. 1.3 перечня, данное состояние считаем осуществляемым другими состояниями проекта.

3. Обращаемся к очередному отрезку варианта группы смежных состояний, на схеме, ему соответствует обозначение составного состояния С34.

4. Применим к данному состоянию требования, приведенные в перечне

и в результате их выполнения получим все подходящие его варианты.

5. Очередному отрезку варианта группы смежных состояний соответствует обозначение С21.

6. Выполним относительно С21 требования, указанные в перечне, получим все подходящие варианты его осуществления.

7. Аналогично можем получить все подходящие варианты С20, С19, С18 и, наконец, С 13.

В результате выполненных описанных действий, мы можем получить информацию – необходимую и достаточную для изготовления упомянутых ранее чертежей всех известных вариантов ТУ в состоянии 13 – образовывать полость около наружной поверхности стенки трубы А.

### **Выводы.**

В данной работе сделана попытка использовать способ проектирования, предложенный в работе [1], для проектирования ТУ в состоянии «передавать теплоту от жидкости А жидкости Б». Этим мы осуществили испытание предложенного способа проектирования. Испытание позволяет надеяться на его перспективность.

Изготовлена часть проекта ТУ в состоянии «передавать теплоту от жидкости А жидкости Б» и в процессе проектирования дошли до простых состояний.

Определены требования к математическому обеспечению проектирования, выполнение которых позволит для каждого дерева состояний (варианта проекта) составить полное множество известных вариантов простых состояний и выбрать из них все подходящие – такие, которые обеспечивают бытие всех признаков групп всех составных состояний в составе каждого дерева.

Следует уточнить, что указанное мат. обеспечение не является достаточным для проектирования.

Оно является дополнительным к мат. обеспечению, о котором, в частности, говорится в [1].

Сделано предположение, что определенное число простых состояний может быть описано с помощью действующих стандартов.

**Список литературы:** 1. *И.А. Ивахненко.* Варианты состояния технических устройств и их отношения / *И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко* // Вестник НТУ «ХПИ». – 2013. – № 57. – С. 19 – 30.  
2. *И.А. Ивахненко.* Об алгоритме проектирования технических устройств / *И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко* // Вестник НТУ «ХПИ». – 2006. – № 30. – С. 33 – 42.

**References:** 1. I.A. Ivahnenko. Varianty sostojanija tehniceskikh ustrojstv i ih otnoshenija / I.A. Ivahnenko, T.N. Ivahnenko // Vestnik NTU «HPI». – 2013. – № 57. – S. 19 – 30. 2. I.A. Ivahnenko. Ob algoritme proektirovanija tehniceskikh ustrojstv / I.A. Ivahnenko, T.N. Ivahnenko // Vestnik NTU «HPI». – 2006. – № 30. – S. 33 – 42.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.09.14*

УДК 62.001.66

**Об автоматизации проектирования технических устройств / И.А. ИВАХНЕНКО, Т.Н. ИВАХНЕНКО** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 41 – 49. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті використаний раніше запропонований авторами спосіб проектування технічних пристроїв для проектування його варіанта у стані «передавати теплоту від рідини А до рідини В». Виготовлена частина проекту, яка завершується простими станами.

**Ключові слова:** спосіб проектування; технічний пристрій; стан; ознака; схема відношень станів; дерево станів; математичне забезпечення.

UDC 62.001.66

**On automation of designing technical devices / I.A. IVAKHNENKO, T.N. IVAKHNENKO** // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 41 – 49. – Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.

On automation of designing technical devices. In this article the authors use offered formerly method of designing technical devices (TD) to design its option in condition: «transfer heat from liquid A to liquid B». Part of the design, which is made, concludes with simple conditions. Defined are some requirements to mathematical programmes for the method of fered.

**Keywords:** method of designing, technical device, condition, sign, layout of condition relation, condition tree, mathematical programmes.

**В.П. КРАВЧЕНКО**, канд. техн. наук, ст. научн. сотр., ЧП «Эра-Плюс», Мариуполь,

**В.Ф. ГАНКЕВИЧ**, канд. техн. наук, доц., ГВНЗ «НГУ», Днепропетровск

## **ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД В АСПЕКТЕ ТАЙН ТЕХНОЛОГИЙ СООРУЖЕНИЯ ЕГИПЕТСКИХ ПИРАМИД**

Приведены официальная точка зрения на технологию строительства древних пирамид в Египте и новейшие исследования возможного строительства пирамид из искусственного камня – геополимербетона, получаемого дроблением (измельчением) горных пород. Приведены результаты исследования фрагмента обломка каменного блока египетской пирамиды, подтверждающие возможность получения искусственного камня древними египтянами путем дробления (измельчения) местных горных пород.

**Ключевые слова:** египетская пирамида, измельчение, известняк, бетон, кристаллическая структура

### **Официальная версия сооружения пирамид.**

Египтологи утверждают, будто египетские пирамиды были сложены из монолитных каменных блоков, вырубленных в каменоломнях, перевезенных на значительные расстояния, и, непонятно каким образом, поднятых вверх и уложенных друг на друга. Причем получились каменные сооружения, которые иногда поднимаются на высоту более, чем ста метров. Например, высота пирамиды Хеопса – около 140 м.

Размеры и высота великих египетских пирамид и многих других мегалитических сооружений «античности» вступают в противоречие с реальными возможностями древних строителей. Однако до сих пор придумываются различные нелепые теории, чтобы объяснить, например, – каким образом огромные каменные блоки доставлялись от каменоломен, а затем поднимались на высоту пирамиды. Предполагают, будто тысячи и тысячи рабов трудились в каменоломнях, вырубая монолиты весом от 2,5 до 15 т, а затем на «санях» тянули их к месту строительства. А затем, якобы, при помощи хитроумных подъемных машин (их рисунки приводимые в современных книгах – чистые фантазии художников) или при помощи каких-то гигантских наклонных насыпей из песка, пятнадцатитонные блоки втаскивали на высоту многих десятков метров.

Но, всегда были скептики, которые подвергали эту версию сомнению.

Не могли безграмотные рабы построить столь грандиозные объекты. Тогда кто? Когда нет убедительных гипотез, в ход идет фантазия. Авторами пирамид считали то жителей Атлантиды, то инопланетян. Но многие, услышав про эти версии, предпочли и дальше верить в рабов и фараонов. Но вопросы остались.

**Особенности пирамид (рис. 1).**



Рис. 1 – Пирамиды в Гизе

Известны следующие особенности пирамид:

**Математические** – в соотношения их геометрических элементов заложены «золотое сечение» (соотношение между апофемой боковой грани и половиной длины основания пирамиды Хеопса), число «пи» (периметр основания равен длине окружности, радиус которой равен высоте пирамиды Хеопса) и др.

**Астрономические** – ориентация пирамид по линии север–юг выполнена с точностью до 3–х минут дуги; имеются ходы, ориентированные на некоторые звезды.

**Геологические** – кроме местного материала (известняк скал, расположенных в нескольких сотнях метров) использовались гранит (предположительно привезенный из Асуана, находящегося в 900 км выше по течению Нила) и базальт (происхождение неизвестно).

**Технологические** – при строительстве были использованы миллионы блоков известняка со средним весом 2,5 т, многократно использовались плиты весом более 200 т, тщательная отделка не только известняковых, но и гранитных и базальтовых плит.

**Загадки египетских пирамид:**

– будучи весьма впечатляющими сооружениями, они не соответствуют представлениям об уровне развития цивилизации тех времен.

– ни назначение самих пирамид, ни назначение помещений и ходов (с учетом их расположения и размеров), имеющих внутри пирамид, непонятно.

– несмотря на большой объем культурного наследия древнего Египта, не обнаружено ни описаний, ни рисунков, связанных со строительством пирамид, а также и самих их изображений.

Все это остается загадкой для скалигеровских историков. Недаром до сих пор пишут многочисленные книги о загадках египетских пирамид. Например, книга самого известного египтолога Ж.Ф. Лауэра так и называется: «Загадки египетских пирамид».

### **Новая версия сооружения пирамид.**

Оказывается, однако, что никаких загадок здесь нет. Загадка состоит лишь в том, как египтологи смогли «не увидеть», что подавляющее большинство блоков больших египетских пирамид **ВЫПОЛНЕНЫ ИЗ БЕТОНА**. Но это связано с проблемой дробления (измельчения) горных пород.

На этот факт в свое время обратил внимание доктор геолого-минералогических наук профессор И.В. Давиденко (г. Москва).

Проблема дробления пород и руды в древности решалась по образу и подобию ДРОБЛЕНИЯ ЗЕРНА – ступки, зернотерки, жернова. В районе месторождения Гебейт в горах у Красного моря (в Египте) доктор геологических наук Разваляев А.В. наблюдал десятки жерновов для дробления золотой руды диаметром до 50 – 60 см. Порода растиралась жерновами и переносилась для промывки на берег ныне безводной долины реки. Там шла промывка. Известны также более мелкие дробильные устройства подобного рода – терки.

Эта несложная технология дробления породы могла довольно быстро привести к изобретению БЕТОНА. Какие есть доказательства, что египетские пирамиды сооружены из бетона?

Уже много лет назад (70–е годы XX в.) французский химик, профессор Бернского университета Иосиф (Джозеф) Давидович выдвинул подобную гипотезу. Анализируя химический состав «монолитов», из которых сложены пирамиды, он высказал предположение, что **ОНИ ИЗГОТОВЛЕНЫ ИЗ БЕТОНА**. И. Давидович определил 13 компонентов, из которых он мог готовиться. Таким образом, всего несколько бригад древнеегипетских бетонщиков вполне могли бы справиться с возведением пирамиды 100–150 метровой высоты. Причем за довольно короткое время. Во всяком случае, не десятки лет [1].

### **Доказательства новой версии.**

По словам профессора И.Давидовича, ему удалось обнаружить в иероглифической надписи на одной из стел эпохи фараона Джосера рецепт приготовления древнего бетона. Информация о гипотезе И. Давидовича время от времени попадает даже на страницы популярной прессы. Однако египтологи

до сих пор делают вид, будто им ничего неизвестно об исследованиях И.Давидовича. Хотя существует неоспоримое доказательство того, что например пирамида Хеопса действительно изготовлена из бетона.

Это доказательство – **ОБЛОМОК КАМЕННОГО БЛОКА ПИРАМИДЫ ХЕОПСА**, взятый с высоты пятидесяти метров, с наружной кладки пирамиды. Он является сколом верхнего угла блока. Максимальный размер обломка около 6,5 см (рис. 2). На этом обломке профессор И.В.Давиденко (г. Москва) обратил внимание на следующее обстоятельство, доказывающее, что блок пирамиды Хеопса **ИЗГОТОВЛЕН ИЗ БЕТОНА**.

Как видно на фотографии (рис. 2), поверхность блока покрыта мелкой сеткой. Внимательное рассмотрение показывает, что это след цинковки, которая была наложена на внутреннюю поверхность ящика–опалубки.

**БОКОВАЯ** поверхность – ровная, но **СЕТЧАТАЯ ОТ СЛЕДОВ ЦИНОВКИ**. Если бы это был выпиленный камень–блок, то его верхняя и боковая поверхность были бы ровными.

Как сообщил очевидец, лично отколовший этот обломок от блока пирамиды Хеопса – на что ему потребовалось купить специальное разрешение, – **СЛЕДЫ ОПАЛУБКИ БЫЛИ ВИДНЫ НА ВСЕХ БЛОКАХ** в этом месте пирамиды, а это было на высоте пятидесяти метров, на той стороне пирамиды, которая противоположна входу в нее. Экскурсии туда обычно не водят. Но внизу следов опалубки нет. Частые песчаные бури в этих местах обтачивают, сглаживают поверхность нижних блоков. Блоки пирамид довольно мягкие. Поэтому песчаные бури могли полностью «обтесать» поверхность нижних блоков и уничтожить следы цинровок на опалубке. А вот на высоту пятидесяти метров песок ветром уже не поднимается. И там такие следы, как видим, **ПРЕКРАСНО СОХРАНИЛИСЬ** [2].

Трудно допустить, что современные специалисты, занимающиеся пирамидами «не заметили» этого поразительного факта. Но объяснение тут может быть только одно. Египтологи понимают, что они в данном случае не правы. Но всеми силами пытаются сохранить «красивую» сказку, нарисованную их предшественниками о том, как строили пирамиды. А главное – если рассказать всем, что пирамиды **БЕТОННЫЕ**, то никто не поверит, что им уже «много тысяч лет».

### **Плиты и статуи – бетонные изделия.**

Если древние египтяне применяли бетон для строительства пирамид, то конечно они могли использовать его и для изготовления других сооружений.

На рис. 3 фотография древнеегипетской плиты, покрытой иероглифами. В 1999 году она была выставлена в Египетском Музее в Каире. Низ плиты отколот, что позволяет увидеть – как она была изготовлена.



Рис. 2 – Фрагмент обломка каменного блока пирамиды Хеопса



Рис. 3 – Древнеегипетская плита с иероглифами

Это – БЕТОННАЯ плита. На отколоте месте **СОВЕРШЕННО ЧЕТКО ВИДНЫ СЛЕДЫ АРМАТУРЫ**. По-видимому она была сделана из прутьев или веревок. Арматура придает бетону дополнительную прочность. Сегодня ее делают из железных прутьев. Арматуру в «древнем» Египте делали из прутьев или из веревок [2].

Многие «древнеегипетские» статуи действительно были изготовлены из искусственного камня, который сначала был мягким, а затем, после застывания, превращался в исключительно твердый камень, почти неотличимый от натурального. На рис. 4 «незаконченная кварцитовая голова царицы Нефертити». Официально считается, что она изготовлена из **НАТУРАЛЬНОГО** кварцита. В точности по линии симметрии головы Нефертити, вдоль середины лба, через кончик носа и вдоль середины подбородка идет **ШОВ**, очень хорошо видный на фотографии (рис. 4). Такой шов мог возникнуть только одним путем. **ЕСЛИ ЭТА СКУЛЬПТУРА БЫЛА ОТЛИТА В ЗАРАНЕЕ ИЗГОТОВЛЕННОЙ ФОРМЕ**. В результате на поверхности скульптуры остаются небольшие швы вдоль мест стыка частей формы. Их можно затем

зашлифовать. Как это и делается сегодня на отлитых изделиях. В случае скульптуры Нефертити работа не была завершена. Шов не зашлифован и хорошо виден. Это редкая фотография незаконченной «древнеегипетской» статуи.

Обычно историки помещают в альбом о Египте эту статую Нефертити в профиль, и поэтому никакого шва не видно.

На рис. 5 приведена фотография головы фараона Аменофиса III, где не видно швов. Скульптура полностью отшлифована.



Рис. 4 – Незаконченная «древне-египетская» скульптура Нефертити из твердого камня, кварцита



Рис. 5 – Голова фараона Аменофиса III из твердого камня

То, что египтяне использовали бетон – это не значит, что из него целиком построены пирамиды. «Применялась (то есть не везде) на верхних уровнях сооружений», а на нижних все те же блоки из известняка [2].

Многие считают, что египтяне лишь реставрировали пирамиды, а построены они были до них, вот тогда и мог применяться «известняковый бетон» (русские ученые).

**Геополимербетон как ФИЛОСОФСКИЙ КАМЕНЬ в древнем Египте**

Главной целью алхимии, возникшей в Египте, там, где шире всего применялся геополимерный бетон, – было получение ФИЛОСОФСКОГО КАМНЯ. То есть «научного камня», поскольку слово «философия» в Средние века означало науку вообще.

**ФИЛОСОФСКИЙ КАМЕНЬ БЫЛ ИЗВЕСТЕН В ЕГИПТЕ, НО ПОТОМ**

СЕКРЕТ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ БЫЛ УТРАЧЕН. Существует средневековая история о том, как некий египтянин Адфар, житель египетской Александрии, нашел книгу Гермеса, где было написано – как изготовить философский камень. Адфар научил этому искусству молодого римлянина Мориенуса. По его словам, философский камень состоял из четырех составляющих– элементов. Для получения камня, – сказал Мориенус, – надо сперва РАЗРУШИТЬ, т.е. измельчить горную породу [2].

Из этой истории следует, что искусственный геополимерный камень делается из РАЗРУШЕННОЙ, РАЗДРОБЛЕННОЙ ПОРОДЫ. Это подтверждает, что дробление (измельчение) горных пород играет важную роль в технологии сооружения пирамид древними египтянами.

Необходимость нескольких, по-видимому, четырех, составляющих тоже хорошо соответствует искусственному геополимерному камню, который получается в результате химической реакции нескольких компонентов. Мориенус назвал составные части философского камня загадочными именами вроде белого дыма, зеленого льва и т. д. Впоследствии алхимики пытались истолковать эти понятия, но неудачно, поскольку философского камня так и не получили.

Сегодня загадка философского камня, египетских пирамид, английского Стоунхенджа и других подобных каменных сооружений исчезает. Это понимание могло появиться лишь после того, как геополимерный бетон был открыт заново [1, 2].

### **Исследование фрагмента обломка каменного блока египетской пирамиды**

На рис. 6 фотография привезенного из Египта образца – фрагмента обломка каменного блока египетской пирамиды, при исследовании которого



Рис. 6 – Фрагмент обломка каменного блока египетской пирамиды

автором были поставлены следующие задачи:

- установить, является ли фрагмент пирамиды цельным природным или искусственным камнем (геополимербетоном);

- установить возможность из вещества фрагмента методом измельчения и активации получить вяжущее – бетон.

Для решения поставленных задач проведены исследования, в результате которых установлено:

1. Поверхность фрагмента имела кристаллическую структуру, в то время как искусственный камень (геополимербетон – «известняковый бетон») имеет однородную аморфную структуру.

2. Природный известняк имеет плотность  $\rho = 2,63\text{--}2,73 \text{ г/см}^3$ . Исследуемый фрагмент пирамиды имел вес  $P = 60 \text{ г}$  и объем  $V = 19 \text{ см}^3$ . Плотность фрагмента при этих данных составляет  $\rho = P/V = 60/19 = 3,16 \text{ г/см}^3$ , что выше плотности природных известняков; можно предположить, что это нечистый известняк.

3. Проведенная реакция взаимодействия вещества фрагмента и природного известняка из Комсомольского месторождения (Донецкая область) с кислотой показала, что газовыделение ( $\text{CO}_2$ ) у природного известняка было интенсивнее. На основании этого можно так же предположить, что фрагмент пирамиды не чистый известняк.

4. Для проверки гипотетической древнеегипетской технологии получения «известнякового бетона» фрагмент пирамиды и природный известняк были измельчены до фракции – 800 мкм с последующей дополнительной механоактивацией – измельчением до – 100 мкм.

5. Из полученных порошков фрагмента пирамиды и природного известняка с добавкой 5 % извести путем гидратации и затвердевания в течение суток в формах – пирамидах полученные образцы – искусственного камня в виде пирамид, которые относительно пирамиды Хеопса выполнены в масштабе 1 : 2800 (рис. 7).



а



б

Рис. 7 – Образцы искусственного камня: а – из порошка фрагмента пирамиды; б – из природного известняка.

## Выводы

В результате проведенного исследования установлено:

1. Фрагмент обломка каменного блока пирамиды кроме известняка содержит и другие составляющие, поэтому его плотность превышает плотность природного чистого известняка.

2. Исходя из его кристаллической структуры, можно предположить, что это фрагмент плиты из природного камня.

3. Возможность получить из него по древнеегипетской технологии искусственный камень подтверждается «быстротой химической реакции» – гидратации (твердение образца за сутки).

4. Полученный в эксперименте искусственный камень из природного известняка подтверждает возможность получения древними египтянами «известнякового бетона» путем измельчения местных горных пород, что позволило им сооружать пирамиды из бетонных блоков, а также отливать скульптуры, статуи, плиты с иероглифами.

**Список литературы:** 1. Загадки египетских пирамид. Режим доступа: <http://www.davidovits.info>. 2. Носовский Г.В. Новая хронология Египта / Г.В. Носовский, А.Г. Фоменко. – М.: ВЕЧЕ, 2003. – Режим доступа: [http://www.chronologia.org/egypt\\_book/](http://www.chronologia.org/egypt_book/).

**References:** 1. Zagadki egipetskih piramid. Rezhim dostupa: <http://www.davidovits.info>. 2. Nosovskij G.V. Novaja hronologija Egipta / G.V. Nosovskij, A.G. Fomenko. – Moscow: VEChE, 2003. – Rezhim dostupa: [http://www.chronologia.org/egypt\\_book/](http://www.chronologia.org/egypt_book/).

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 20.08.14*

УДК 622.76.

**Измельчение горных пород в аспекте тайн технологий сооружения египетских пирамид / В.П. КРАВЧЕНКО, В.Ф. ГАНКЕВИЧ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 50 – 59. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.**

Наведено офіційну точку зору на технологію будівництва стародавніх пірамід в Єгипті та новітні дослідження можливого будівництва пірамід з штучного каміння – геополімербетона, отриманого дробленням (подрібненням) гірських порід. Наведені результати досліджень фрагмента уламка кам'яного блоку єгипетської піраміди підтверджують можливість отримання штучного каміння стародавніми єгиптянами шляхом подрібнення місцевих гірських порід.

**Ключові слова:** подрібнення, єгипетська піраміда, вапняк, бетон, кристалічна структура

UDK 622.76

**Grinding of mining rocks in terms of secrets of egyptian pyramids construction technologies /**

The official point of view is given concerning construction technology of ancient pyramids in Egypt and latest research of pyramids possible construction of artificial stone – geopolymerconcrete, obtained by crushing (grinding) of mining rocks. The results of fragment research of an Egyptian pyramid stone block are given, proving the possibility of ancient Egyptians to obtain artificial stone by crushing (grinding) of local mining rocks.

**Keywords:** grinding, Egyptian pyramid, lime stone, concrete, crystalline structure

УДК 615.22:665.584.262:547.979.8

*Л.В. КРИЧКОВСКАЯ*, д-р биол. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

*Л.С. МИРОНЕНКО*, ас., НТУ «ХПИ»,

*М.В. БОНДАКОВА*, канд. техн. наук, МГУПП, Москва, Россия,

*В.С. МАРЧЕНКО*, асп., НТУ «ХПИ»,

*А.С. ШУМАКОВА*, магистр, НТУ «ХПИ»,

*К.Ю. ФЕДОРЕНКО*, магистр, НТУ «ХПИ»,

## **АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ**

В статье проанализирована активность природных антиоксидантов, применение которых возможно в косметической промышленности. Использование антиоксидантов позволяет достаточно эффективно бороться с явлением увядания кожи, однако, свободные радикалы – это только один из механизмов, ведущих к старению. Показано, что применение эфирного масла в комплексе с микробиологическим каротином может дать высокий эффект защиты кожи от увядания за счет снижения уровня перекисного окисления липидов.

**Ключевые слова:** антиоксиданты, микробиологический каротин, растительные экстракты, старение кожи, перекисное окисление липидов.

**Введение.** В современной науке существует много теорий, пытающихся объяснить процесс старения. Все они сходятся в том, что старение – это накопление дефектов, которые со временем выводят из строя целый организм. Однако, как это происходит, что является причиной и каков механизм образования дефектов, разные теории отвечают по-разному.

Причины, запускающие те или иные механизмы, можно разделить на две большие группы: внешние и внутренние. К первой группе относятся УФ-излучения, грязь, аллергены, механические повреждения и т. д.

© Л. В. Кричковская, Л. С. Мироненко, М. В. Бондакова, В. С. Марченко, А. С. Шумакова,  
К. Ю. Федоренко, 2014

Среди внутренних причин называют генетическую, нервную (психические стрессы), иммунную (нарушение иммунного статуса), гормональную и прочее. Согласно свободнорадикальной теории старения, предложенной Харманом в 1954 году [1], свободные радикалы, образующиеся в организме по разным причинам, способны необратимо повреждать клетки и их генетический аппарат. Наряду с этим, генерируясь в ходе окислительных реакций в митохондриях, они негативно влияют и на последние, приближая гибель клеток.

Использование антиоксидантов позволяет достаточно эффективно бороться с данным явлением, однако, свободные радикалы — это только один из механизмов, ведущих к старению [2].

Целью работы являлось исследование возможности увеличения сроков хранения эмульсионных кремов и создание композиции с применением исследованных антиоксидантов, способствующей предохранить кожу от преждевременного старения. Для решения поставленных задач исследовали процессы перекисного окисления липидов (ПОЛ) в присутствии ряда природных антиоксидантов и также их смесей (эфирного масла сосны, микробиологического каротина и каротина из календулы, полученных с помощью  $\text{CO}_2$  экстракции, ромашки, компонентов винограда и др.).

Современные косметические изделия должны не только оказывать моментальный эффект (смягчение, увлажнение, придание определенного цвета, тона и маскировка недостатков кожи в случае декоративной косметики, но и иметь привлекательный внешний вид, а также содержать в своем составе вещества, обладающие различными функциональными свойствами (антиоксидантная активность, сокращение морщин, стимуляция синтеза коллагена и т.д.). Особое внимание на сегодняшний день уделяется косметическим средствам, содержащим в своем составе антиоксиданты, способствующие защите клеток кожи от окислительного стресса, негативного воздействия УФ-излучения, а, следовательно, и от преждевременного старения.

Одними из наиболее перспективных источников природных антиоксидантов являются компоненты винограда, содержащие несколько классов полифенолов: антоцианы, фенолокислоты, флавонолы, лейкоцианидины, катехины и их олигомеры проантоцианидины, называемые танинами, микробиологический каротин и по некоторым данным эфирные масла. Поэтому их применение в качестве биологически активной составляющей при производстве косметических изделий, изучение их свойств и физиологического воз-

действия на кожу актуально и перспективно.

**Математическая модель.** Было проведено определение антиоксидантных свойств индивидуальных веществ и их смесей. Анализ антиоксидантной активности (АОА) оценивали по способности тормозить реакции термического окисления метилового эфира олеиновой кислоты (МО) [3]. Взвешенное количество растворенных в этиловом спирте веществ и их смесей вносили в известный объем МО, предварительно очищенного перегонкой в вакууме. Окисление проводили в специальных окислительных ячейках со стеклянным пористым фильтром в термостате при 60°C. Через ячейки продували воздух с такой скоростью, чтобы процесс окисления протекал в кинетической области, т.е. в условиях, когда скорость окисления не зависит от количества подаваемого кислорода. За ходом окисления следили по количеству образовавшихся пероксидов. За величину периода индукции принимали время окисления МО до накопления перекисей в количестве 0,03 ммоль/г.

Определение антиоксидантной активности (АОА) соединений различных веществ и их смесей определяли, как отношение разности периодов индукции на кривой окисления МО с добавлением соединений и их смесей  $\tau_{оп}$  и чистого МО  $\tau_0$  к концентрации АО:

$$АОА = \frac{\tau_{оп} - \tau_0}{C}$$

Относительную АОА веществ определяли как отношение увеличения периода индукции окисления с соответствующим АО к увеличению периода индукции со стандартным АО, при этом периоды индукции относились к 1 моллю вещества. В качестве стандартного АО использовали 4-метил-2,6-дитретбутилфенол (ионол) [3]. Таким образом, относительная АОА определялась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta\tau}{C_{АО}} \div \frac{\Delta\tau_{СТ}}{C_{СТ}}$$

$C_{АО}$  – концентрация антиоксиданта;  $\Delta\tau$  – увеличение периода индукции окисления МО в присутствии АО;  $C_{СТ}$  – концентрация ионола;  $\Delta\tau_{СТ}$  – увеличение периода индукции окисления МО в присутствии ионола.

Были исследованы также антиоксидантные свойства водно-спиртово-глицериновых (ВСГ) и CO<sub>2</sub> экстрактов. Доказано, что термическое окисление

метилолеата (МО) является одной из адекватных моделей автоокисления. Природные антиоксиданты обладают общим для всех свойством — тормозить реакцию окисления. Для определения антиоксидантной активности оценивали способность ВСГ и СО<sub>2</sub> экстрактов тормозить реакции термического окисления метилового эфира олеиновой кислоты. Исследования проводились на МО в диапазоне концентраций от  $5,0 \times 10^{-5}$  до  $2,3 \times 10^{-1}$ . Выбор концентраций ВСГ и СО<sub>2</sub> экстрактов осуществляли с учетом содержания каротиноидов и токоферолов согласно дозам, применяемым в профилактических и лечебных целях [4].

За величину периода индукции также принимали время окисления метилолеата до накопления перекиси в количестве 0,03 ммоль/г. Антиоксидантные свойства оценивали как отношение разности периода индукции окисления растворов исследуемых соединений в МО к периоду индукции окисления самого МО ( $\Delta\tau/\tau_0$ ) [5].

Результаты анализа антиоксидантных свойств ВСГ и СО<sub>2</sub> экстрактов каротина микробиологического, эфирного масла сосны, календулы и др.) и их смеси, обобщены в таблице 1.

Таблица 1 – Антиоксидантные свойства ВСГ и СО<sub>2</sub> экстрактов и их композиций

<b>Водно-спиртово-глицериновые экстракты</b>						
Показатели	Семена моркови	эфирное масло сосны	календула	розмарин	зеленый чай	комбинированный экстракт (эфирное масло + каротин)
Период индукции окисления, $\Delta\tau/\tau_0$	0,86	2,73	0,46	2,65	2,12	2,26
Доверительный интервал величины $\Delta\tau/\tau_0$ при $q = 0,05$	0,08	0,11	0,06	0,11	0,12	0,11
<b>СО<sub>2</sub> -- экстракты</b>				<b>Каротин микробиологический</b>		<b>Каротин микробиол. + каротин календулы</b>
Период индукции окисления, $\Delta\tau/\tau_0$	2,44	6,73	1,67	5,72	5,04	6,62
Доверительный интервал величины $\Delta\tau/\tau_0$ при $q = 0,05$	0,11	0,13	0,20	0,12	0,12	0,11

Анализ полученных результатов показал, что все ВСГ и  $\text{CO}_2$  экстракты, также как и смесь каротиноидов из разных источников обладают общим для всех свойством — тормозить реакцию окисления. Согласно данным полученным для ВСГ экстрактов наиболее сильными АО свойствами обладает эфирное масло сосны ( $\Delta\tau/\tau_0 = 2,46 \pm 0,11$ ), каротин микробиологический и комбинированный ВСГ экстракт ( $\Delta\tau/\tau_0 = 2,26 \pm 0,11$ ), в то время как экстракт только календулы проявляет свойства близкие к прооксидантным.

Анализ данных по смеси каротиноидов из разного сырья, полученной на комплексном ВСГ экстракте, показал, что антиоксидантные свойства этих биологических добавок выше, чем у всех ВСГ экстрактов и составил ( $\Delta\tau/\tau_0 = 6,73 \pm 0,11$ ), что, возможно, связано с тем, что кроме комплексного экстракта сам каротин микробиологический обладает высокой антиоксидантной активностью. Использование антиоксидантов позволяет достаточно эффективно бороться с явлением увядания кожи, однако, свободные радикалы — это только один из механизмов, ведущих к старению. Применение эфирного масла в комплексе с микробиологическим каротином может дать высокий эффект защиты кожи от увядания за счет снижения уровня ПОЛ.

Как известно, каротиноиды относятся к жирорастворимым АО. Наиболее известен  $\beta$ -каротин, который является предшественником витамина А. Все каротиноиды в той или иной степени являются ловушками синглетного кислорода. Каротиноиды содержатся в красных и оранжевых фруктах и овощах, а также соответственно в их масляных экстрактах и некоторых маслах. Наиболее богаты каротиноидами масла облепихи, шиповника и пальмовое масло [6], им принадлежит важная роль в обменных процессах, протекающих в коже, они участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. При их дефиците развивается сухость кожи, она утрачивает эластичность, снижает пото- и саловыделение. Витамин А вводят в основном в виде масляных растворов различной концентрации в кремы для сухой кожи лица, для увядающей кожи, а также в кремы, предназначенные для ухода за кожей. Использование антиоксидантов позволяет достаточно эффективно бороться с данным явлением, однако, свободные радикалы, как уже было сказано, — это только один из механизмов, ведущих к старению.

С целью подбора сырья, содержащего наибольшее количество биологически активных веществ, был проведен биохимический анализ винограда сорта Изабелла.

Результаты исследований представлены в таблице 2.

В основном биологически активные вещества сосредоточены в кожце и косточках ягод и экстрактов.

В таблице 3 представлены показатели биологической активности отдельных структур винограда.

Таблица 2 – Биохимические показатели винограда сорта «Изабелла»

Показатель	кожица	косточки	мякоть
СВ, %	17,00±0,94	64,20±0,98	12,00±0,18
Белок, мг/см <sup>3</sup>	6,44±0,03	26,80±0,04	2,50±0,05
Общий азот, мг/см <sup>3</sup>	1,03±0,04	4,28±0,08	0,40±0,03
Титруемая кислотность, %	14,35±0,16	–	9,90±0,12
Содержание гемицеллюлозы, %	6,00±0,09	11,30±0,10	85,00±1,52
Витамин С, мг/100г	5,00±0,15	2,39±0,11	15,00±0,15
Витамин Е	присутствует	–	присутствует
Витамины группы В	присутствуют	–	присутствуют
Танины	присутствуют	–	–
Лигнин, %	0,10±0,03	23,21±0,15	–
РВ, %	11,00±0,09	следы	–
Пектин, %	0,30±0,15	0,51±0,09	0,22±0,04
Флавоноиды, %	1,50±0,07	2,93±0,09	0,69±0,07
Антоцианы, %	1,10±0,08	0,83±0,05	–
Клетчатка, %	–	29,13±0,05	–
Дубильные вещества, %	–	6,31±0,12	–

Таблица 3 – Биохимические показатели биологически активных экстрактов веществ

Показатель	Вид экстрагируемого сырья		
	кожица	косточки	цельные ягоды
Содержание сухих веществ, %	35,00 ± 0,15	6,50 ± 0,08	52,00 ± 0,16
Титруемая кислотность, % винной кислоты	7,50 ± 0,07	5,70 ± 0,05	10,20 ± 0,07
Содержание фенольных веществ в пересчете на галловую кислоту, мг/мл	2,30 ± 0,03	2,75 ± 0,04	1,03 ± 0,03
Содержание красящих веществ, г/дм <sup>3</sup>	0,43 ± 0,04	–	0,26 ± 0,03
Содержание витамина С, мг/г	5,00 ± 0,11	0,97 ± 0,04	6,50 ± 0,12
РВ, мг/мл	3,00 ± 0,09	следы	1,79 ± 0,07
Устойчивость к воздействию света, %	76,00 ± 1,5	97,00 ± 2,0	94,00 ± 1,8
Устойчивость к воздействию температур, %	95,00 ± 1,9	98,00 ± 2,0	97,00 ± 2,0
Антиоксидантная активность, мкмоль тролокса-экв/дм <sup>3</sup>	2419,58 ± 70,5	2520,63 ± 68,3	1274,12 ± 26,4

С учетом полученных данных была разработана рецептура косметического крема с применением исследованных антиоксидантов.

### **Выводы.**

В результате показано, что антиоксидантная активность присуща в большей степени микробиологическому каротину как в смеси, так индивидуально.

Применение комплекса биологически активных соединений, полученных разными методами, может применяться при разработке профилактических кремов при увядающей коже.

**Список литературы:** 1. *Пассватер Р.* Свободнорадикальная теория старения. Интервью с Д. Харманом. Часть 1. Как все начиналось. / *Р. Пассватер* // Косметика и медицина. – 1998. – № 2. – С. 7 – 13. 2. *Dyer D.G.* Accumulation of Maillard reaction products in skin collagen in diabetes and aging. / *D.G. Dyer, J.A. Blackledge, B.M. Katz et al.* // *J. Clin. Invest.* – 1993. – Vol. 91, № 6. – P. 2463 – 2469. 3. *Эрнандес Е.И.* Липидный барьер кожи и косметические средства / *Е.И. Эрнандес, А.А. Марголина, А.О. Петрухина.* – М.: Косметика и медицина, 2005. – 400 с. 4. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства: в 2 ч. / *М.Д. Машковский.* – [12-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Медицина, 1993. – Ч. 1. – 1993. – 736 с. 5. *Шишкина Л.Н.* Перспективы использования модельной реакции окисления метилолеата для исследования кинетич. свойств липидов. / *Л.Н. Шишкина, В.А. Меньшов, Э.Ф. Брин* // *Изв. РАН.* – 1996. – № 3. – (Серия: биология). – С. 292. 6. *Каспаров Г.Н.* Основы производства парфюмерии и косметики / *Г.Н. Каспаров.* – М.: Агропромиздат, 1988. – 287 с.

**References:** 1. *Passvater R.* Svobodnoradikal'naya teoriya stareniya. Interv'iu s D. Harman. Chast' 1. Kak vse nachinalos' / *R. Passvater* // *Cosmetics and medicine.* – 1998. – № 2. – P. 7 – 13. 2. *Dyer D.G.* Accumulation of Maillard reaction products in skin collagen in diabetes and aging / [*D.G. Dyer, J.A. Blackledge, B.M. Katz et al.*] // *J. Clin. Invest.* – 1993. – Vol. 91, № 6. – P. 2463 – 2469. 3. *Ernandes E.I.* Lipidniy bar'er kozhi i kosmeticheskie sredstva / *E.I. Ernandes, A.A. Margolina, A.O. Petrukhina.* – Moscow: Kosmetika i meditsina, 2005. – 400 p. 4. *Mashkovskii M.D.* Lekarstvennyye sredstva: v 2 ch. / *M.D. Mashkovskii.* – [12-e izd., pererab. i dop.]. – Moscow: Meditsina, 1993. – Ch. 1. – 1993. – 736 p. 5. *Shishkina L.N.* Perspektivy ispolzovania model'noi reaktsii okisleniya metiloleata dlia issledovanija kineticheskikh svoistv lipidov / *L.N. Shishkina, V.A. Men'shov, E.F. Brin* // *Izv. RAN.* – 1996. – № 3. – (Series: biology). – P. 292. 6. *Kasparov G.N.* Osnovy proizvodstva parfumerii i kosmetiki. / *G.N. Kasparov* – Moscow. : Agropromizdat, 1988. – 287 p.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 02.12.14*

УДК 615.22:665.584.262:547.979.8

**Антиоксидантная активность некоторых природных антиоксидантов / Л.В. КРИЧКОВСКАЯ, Л.С. МИРОНЕНКО, М.В. БОНДАКОВА, В.С. МАРЧЕНКО,**

*А.С. ШУМАКОВА, К.Ю. ФЕДОРЕНКО* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 59 – 66. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

В статті проаналізована активність природних антиоксидантів, застосування яких можливе у косметичній промисловості. Використання антиоксидантів дозволяє доволі ефективно вести боротьбу з таким явищем як в'янення шкіри, однак, вільні радикали — це лише один із механізмів, що призводять до старіння. Показано, що використання ефірної олії у комплексі з мікробіологічним каротином може дати високий ефект захисту шкіри від в'янення за рахунок зниження рівня перекисного окислення ліпідів.

**Ключові слова:** антиоксиданти, мікробіологічний каротин, рослинні екстракти, старіння шкіри, перекисне окиснення.

UDC 615.22:665.584.262:547.979.8

**Antioxidant activity of certain natural antioxidants / L.V. KRICHKOVSKAYA, L.S. MYRONENKO, M.V. BONDAKOVA, V.S. MARCHENKO, A.S. SHUMAKOVA, K.Y. FEDORENKO** // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 59 – 66. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

In this paper we analysed activity of natural antioxidants application of which is quite possible in cosmetic industry. In recent years demand for cosmetic products, which contain in their structure constituents of natural origin (emolents, film-forming materials, thickeners, preservatives, dyes et al.), swiftly increases. Usage of antioxidants let us struggle against such phenomena as skin withering effectively enough, but free radicals are just one of the mechanisms leading to the aging. Applying of essential oil in complex with microbiological carotene can give the high effect of skin protection against withering at the expense of the decreasing in level of peroxidative oxidation of membranes. Purpose of the research work is to investigate possibility of increasing storage time of emulsion creams and production of composition with application of examined antioxidants that promote the preservation of skin from premature aging. In order to solve this assigned task, we studied processes of lipids peroxidation in the presence of some sorts of natural antioxidants and their mixtures too.

**Keywords:** antioxidants, microbiological carotene, vegetable extracts, skin aging, peroxidation of lipids.

**А.В. КРЫЖАНОВСКИЙ**, асп., ОНМА, Одесса

## СПЕЦИФИКА ПЕРЕВОЗКИ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ НАВАЛОМ

В данной статье рассматриваются проблемы перевозки никелевой руды навалом и связанные с этим опасности вследствие разжижения данного груза при перевозке морским транспортом. Показано, что поведение никелевой руды под воздействием гармонических колебаний в определённом диапазоне частот и амплитуд оказывает отрицательное воздействие на остойчивость судна, подвергающее значительной опасности как экипаж судна, так и окружающую среду.

**Ключевые слова:** математическая модель, разжижаемость, смещаемость, плотность, удельный погрузочный объем, удельная масса, виброреология, сегрегация, самосортирование, гармонические колебания.

Мировой торговый флот состоит из балкеров, которые используются для перевозки неупакованных сыпучих грузов, танкеров, предназначенных для транспортировки наливных грузов, и контейнерных судов.

Для обеспечения безопасной перевозки надо знать физико-химические и транспортные свойства навалочных грузов и их влияние на судно, и экипаж в процессе морской перевозки. Физический состав любого навалочного груза можно рассматривать как состав фракций твердых частиц, воды и воздуха.

В зависимости от их соотношения можно определить основные физико-механические свойства навалочного груза: плотность и удельный погрузочный объем. В зависимости от плотности грузы делятся на тяжелые – менее  $0,56 \text{ м}^3/\text{т}$ ; средние – от  $0,56$  до  $1,0 \text{ м}^3/\text{т}$  и легкие – более  $1,0 \text{ м}^3/\text{т}$ .

На рис. 1 изображены типы гранул различных грузов в зависимости от наличия влаги и соответственно способности к абсорбции.

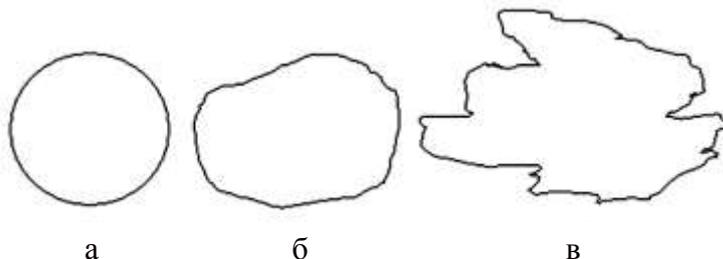


Рис. 1 – Типы гранул различных материалов

На рисунке 1 изображено: а – тип гранул, которые наименее способны абсорбировать влагу; б – тип гранул, обладающих более высокой способнос-

© А.В. Крыжановский, 2014

стью к абсорбции влаги; в – тип гранул, которые обладают повышенной способностью к абсорбции влаги.

Определим основные свойства сыпучих грузов:

- Размеры гранул;
- Распределение гранул по размерам;
- Формы гранул;
- Площадь поверхности гранул;
- Гладкость площади поверхности гранул;
- Степень фиксации или составления мозаики между гранулами;
- Вес или плотность материала за единицу.

К типу гранул на рисунке 1 относится такой вид груза как никелевая руда, различные концентраты и т. д. Очевидно, что тип в – обладает наибольшей шероховатостью поверхности, большими размерами, а, следовательно, и обладает повышенной способностью к абсорбции влаги [2] .

**Математическая модель.** Данный процесс можно описать с помощью виброреологического (вибромеханического) подхода аналогично [1].

Примером использования вибромеханического подхода к рассмотрению сложной механической системы может служить следующая модель поведения сыпучей среды в вибрирующих лотках и сосудах (рис. 2).

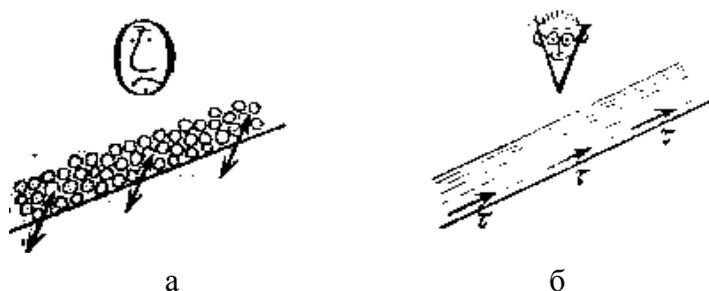


Рис. 2 – Движение слоя сыпучей среды по вибрирующему лотку: а – реальная картина; б – модель медленных движений

Медленные движения сыпучей среды рассматриваются как движения жидкости (не обязательно ньютоновской), реологические характеристики которой зависят от параметров вибрации. Что же касается граничных условий, то вместо обычного условия прилипания  $v(s) = 0$  на участках соприкосновения среды со стенками трюма задается выражение для касательного напряжения  $\tau(s) = \tau(v_\tau)$ . Здесь  $\tau(v_\tau)$  известная функция касательной проекции скорости среды  $v_\tau$  представляющая собой удельную вибрационную силу (напряжение). Последняя может быть найдена либо аналитически – путем

решения задачи о виброперемещении либо экспериментально [1].

На основе предложенной математической модели может быть описан процесс вибробункеризации, а также процесс вибротранспортирования сыпучего материала по неоднородно колеблющейся поверхности. При использовании такого типа модели необходимо иметь в виду определенные условия ее применимости. В частности, при относительно толстых слоях необходимо учитывать также и объемные вибрационные силы. В результате может быть, например, объяснено возникновение медленных потоков [2].

Рассмотрим взаимосвязь между виброреологическими процессами, воздействующими на перевозимый груз в течение рейса и его физическими свойствами накапливать большое количество влаги, а затем отдавать ее тем самым увеличивая риск транспортировки сырья, в силу возникновения такой опасности как «смещаемость», либо как принято еще называть «ползучесть». Неотъемлемой частью данного процесса является разделение частиц (сегрегация). Некоторые закономерности разделения в слое, называемого также сегрегацией и самосортированием, схематически представлены на рис. 3.

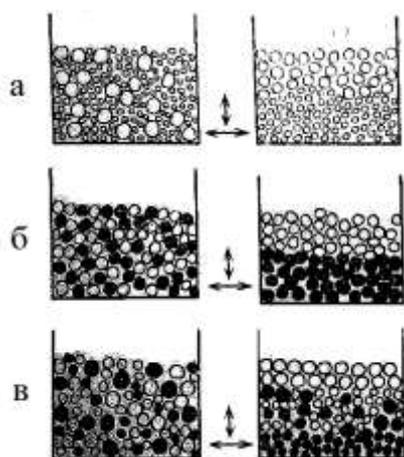


Рис. 3 – Сегрегация, самосортирование смеси, под действием горизонтальной симметричной или вертикальной вибрации.

На рис. 3 изображены различные случаи сегрегации и самосортирования смесей:

- а – в случае смеси крупных и мелких частиц одинаковой плотности в результате вибрирования крупные частицы располагаются над мелкими;
- б – в случае смеси тяжелых и легких частиц одинаковой крупности легкие частицы располагаются над тяжелыми;
- в – в случае смеси крупных и мелких частиц двух различных плотностей нижнее положение займут мелкие тяжелые, затем расположатся мелкие легкие, крупные тяжелые (или смесь мелких легких и крупных тяжелых); в верхнем положении окажутся крупные легкие частицы.

При отсутствии вибрационного поля, находящаяся в сосуде смесь разнородных, частиц сыпучей среды в поле силы тяжести или другом стационарном силовом поле может иметь вследствие действия сил типа сухого трения бесконечное число непрерывно распределенных положений равновесия: она располагается так или почти так, как ее засыпали в сосуд. При нало-

жении вибрационного поля на смесь крупных и мелких частиц одной плотности крупные частицы расположатся над мелкими частицами (рис. 3 а). В случае смеси частиц одинакового размера, но с различными плотностями легкие частицы расположатся над тяжелыми (рис. 3 б). При смеси крупных и мелких частиц различных плотностей нижнее положение займут мелкие тяжелые, затем расположатся мелкие легкие крупные тяжелые (или смесь мелких легких и крупных тяжелых); в верхнем положении окажутся крупные легкие частицы (рис. 3 в).

Таким образом, под действием вибрационного поля сыпучая смесь стремится к определенному квазиравновесному состоянию под действием сил сухого трения. Вместе с тем на равновесное состояние могут существенно повлиять возникающие при вибрации движущие вибрационные силы. В результате равновесное положение смеси в потенциальном силовом поле может не соответствовать минимуму потенциальной энергии, как это было бы при наличии только сил вязкого трения, отчасти данное важное обстоятельство можно рассмотреть на рис. 3 в [2].

Были проведены экспериментальные исследования направленные на изучение поведения гранулированных материалов в зависимости от содержания влаги и влияния гармонических колебаний в определённом диапазоне частот и амплитуд.

Два материала, различные по своим физико-механическим свойствам (песок и жмых) исследовались на на распространение влажности в теле материала и в их удельной массе. Для проведения исследования был использован вибрационный стол иммитирующий крен судна (рис. 4).



Рис. 4 – Вибрационный стол школы военно-морской архитектуры и морских разработок

Для исследования выбраны два образца материалов, такие как песок – удельная масса примерно  $1,386 \text{ т/м}^3$ , со средним диаметром гранул, исходя из анализа произведенного оптическим микроскопом,  $0,5 \text{ мм}$  и жмыха масла содержащих продуктов, т.е. побочным продуктом обработки семян маслиничных растений, удельная масса которого составила  $0,52 \text{ т/м}^3$  и средний диаметр частиц  $4,5 \text{ мм}$ .

Во всех тестах емкости были заполнены материалом по отметку  $11,5 \text{ см}$ .

Для каждого типа материалов были выполнены по два следующих теста: первый для качки и второй для гармонических колебаний.

Хотелось бы отметить, что центр вращения (качки) был в центре вибрационного стола, т. е. в основании емкости (контейнера).

Продолжительность каждого эксперимента составила  $30 \text{ с}$ .

Два теста на смещение при качке выполнены для жмыха, с уровнем влаги приблизительно  $60 \%$ .

Первый тест был выполнен на начальном этапе (еще без появления признаков разжижения), в то время как второй был выполнен после интенсивного гармонического воздействия и появления разжижения.

- Для песка:

Начальное влагосодержание песка составило  $0 \%$ , что было достигнуто, при помощи нагрева в печи. Уровень влажности позже был поэтапно увеличен, до  $40 \%$  от общей массы материала.

Был применен широкий диапазон частот возбуждения и амплитуды.

Были определены следующие параметры для наклонов (качки):  $0,1 - 3,0 \text{ (Гц)} / 2,09 - 22,2 \text{ (градуса)}$  и для колебаний:  $0,6 - 3,0 \text{ (Гц)} / 0,25 - 17 \text{ (см)}$ .

– Был определен критический уровень влажности (приблизительно  $27 \%$ ), ниже которого материал ведет себя почти как тело; в том смысле, что происходит движение контейнера без смещения материала, независимо от внешней частоты и амплитуды качки.

– После того, как критическое влагосодержание было достигнуто, можем явно определить и охарактеризовать достигнутые результаты: для частоты между  $0,1 - 0,2 \text{ Гц}$  (при наклонении также как и колебании), материал формирует маленькую кучу с его пиком, появляющимся в центре грузовой массы, в то время как небольшое количество воды появляется на кромках емкости (рис. 5 а).

Для частоты в пределах от  $0,4 \text{ Гц}$  и  $0,8 \text{ Гц}$  для наклона и выше  $1,2 \text{ Гц}$  для воздействия колебаний песок смещается к бортам емкости, в то время как

в центре формируется тонкий водяной слой (рис. 5 б).

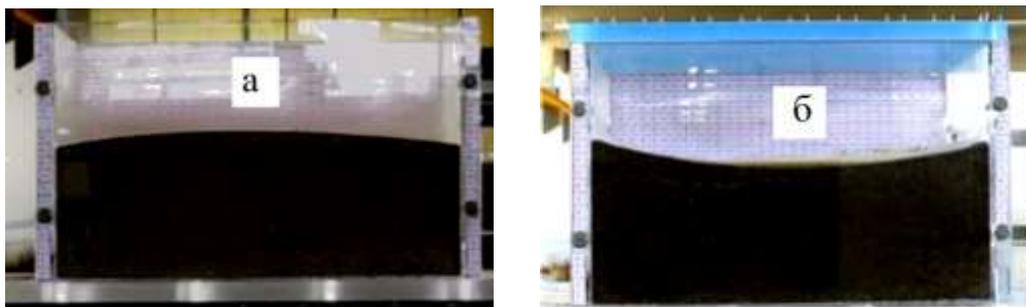


Рис. 5 – Песок с содержанием влаги 27,5 % под воздействием качки и гармонических колебаний: а –  $f = 0,15$  Гц,  $\varphi_{\text{макс}} = 4,2$  град.; б –  $f = 0,5$  Гц,  $\varphi_{\text{макс}} = 13,2$  град.

- Для жмыха:

Сырье, используемое для экспериментов, поставлялось из двух различных оливковых заводов в Греции (один в Корфу и один в Каламата).

Работа велась с “сухими” и “влажными” образцами жмыха, содержание влаги, находилось на отметке, не превышающей транспортируемый предел, для перевозки морским транспортом.

Проводимая работа была сфокусирована уже не на идентификации критического уровня влажности, а к поведению материала в сценарии транспортировки морским путем.

Поведение песка с содержанием влаги 0 %, идентично поведению жмыха, с тем же содержанием влаги и ведет себя как единое целое.

Для жмыха с определенным содержанием влаги, хотелось бы отметить следующие два момента:

- Распространение влажности из определенных областей концентрации влажности (черные области в материале, рис. 6 а и 6 б) по всему материалу слоев влажности, что приводит к образованию желеобразного состояния и соответственно к смещению материала.

Области концентрации и распространения влаги (темные места рис. 6 а становятся уже однообразными слоями после применения колебаний рис. 6 б). Также видно, что произошло определенное смещение материала к одному из бортов емкости.

- Возбуждение при частотах выше 1,0 Гц приводит к значительному смещению части материала к бортам емкости.

В первом тесте из-за ограничений физического характера максимальный угол наклона достиг 30 градусной отметки. Во втором тесте где материал уже прежде был подвержен колебаниям и сжижение было установлено, материал

начал смещение гораздо ранее (приблизительно на 10 градусной отметке). При этом не какой-то определенный слой стремился к смещению, а весь материал, как единое целое постепенно стремился к бортам емкости.



Рис.6 – Влажный жмых до применения колебаний (а) и после (б) ( $f = 2,2\text{Гц}$ ,  $A = 4,3\text{см}$ ).

Верхнее водяное образование – единственная смещающаяся часть при данных условиях (рис. 7 а).

На более высокой частоте, верхний слой песка под водяным образованием также смещается, хотя и не столь интенсивно (рис. 7 б).

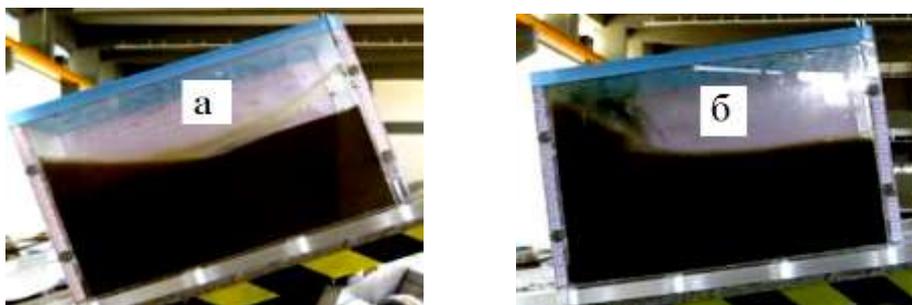


Рис. 7 – Песок с содержанием влаги 40% под воздействием наклона: а –  $f = 0,1\text{Гц}$ ,  $\varphi_{\text{макс}} = 22,2\text{град}$ ; б –  $f = 0,8\text{Гц}$ ,  $\varphi_{\text{макс}} = 9,05\text{град}$ .

Дальнейшее увеличение влажности означает, что количество воды на вершине будет увеличиваться и для низкой внешней частоты верхний водяной слой движется отдельно от основной массы, материал (рис. 7 а).

Частотный диапазон, в пределах которого происходит смещение верхнего слоя песка под водной массой, образовался при относительно низких значениях, например, 0,7 Гц вместо 0,8 Гц для наклона, (рис. 7 б).

При более высоких частотных значениях, водный слой входит в область резонанса и отвечает естественному виду движения (рис. 8 а и 8 б). В том же самое время, слой песка под образованным водным покровом изменяет свое структурное положение.

Было замечено, что продолжительность эксперимента, непосредственно

связана с разжижением исследуемого материала. Увеличение продолжительности ведет к понижению частот, т. е. к условиям способствующим разжижению.

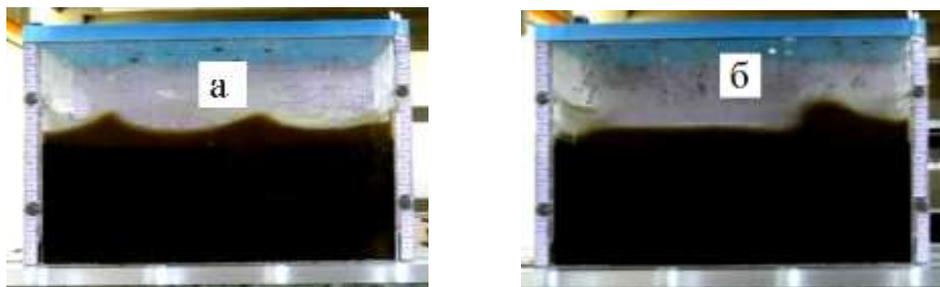


Рис. 8. – Песок с содержанием влаги 40 % под воздействием высоких частот и малой амплитуды: а –  $f = 2,5$  Гц,  $a = 2,37$  см; б –  $f = 1,4$  Гц,  $a = 4,3$  см.

### **Выводы.**

В результате проведенных исследований получены физическая и математическая модель и на их основе общее представление о поведении никелевой руды, при перевозке морским транспортом.

Исследовано воздействие качки и гармонических колебаний при разных частотах. Далее планируется проведение экспериментальной экспертизы для более тяжелых материалов (никель и железная руда). Кроме того, следует исследовать изменение давления на бортовые переборки трюмов, вследствие движения груза.

**Список литературы:** 1. Овчинников П.Ф. Виброреология / П.Ф. Овчинников. – К.: Наукова думка, 1983. – 272 с. 2. Блехман И.И. «Что может вибрация?»: О «вибрационной механике» и вибрационной технике / И.И. Блехман. – М.: Наука (Гл. ред. физ.-мат. лит.), 1998. – 208 с.

**Referens:** 1. Ovchinnikov P.F. Vibroreologija / P.F. Ovchinnikov. – Kiev: Naukova dumka, 1983. – 272 s. 2. Blehman I.I. «Chto mozhет vibracija?»: O «vibracionnoj mehanike» i vibracionnoj tehnikе / I.I. Blehman. – Moscow: Nauka (Gl. red. fiz.-mat. lit.), 1998. – 208 s.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 01.10.14*

УДК 543.1/532.135

**Специфика перевозки никелевой руды навалом / А.В. КРЫЖАНОВСКИЙ // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 67 – 75. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.**

У цій статті розглядаються проблеми перевезення нікелевої руди навалом і пов'язані з цим небезпеки в наслідку розрідження цього вантажу при перевезенні морським транспортом. Показано що

поведінка нікелевої руди під впливом гармонійних коливань в діапазоні частот і амплітуд чинить негативну дію на остійність судна, що наражає на значну небезпеку як екіпаж судна, так і довкілля.

**Ключові слова:** математична модель, розріджуваність, зміщуємість, щільність, питомий навантажувальний об'єм, питома маса, віброреологія, сегрегація, самосортирування, гармонійні коливання.

UDC 543.1/532.135

**The specificity of the carriage of Nickel ore in bulk /A. C. KRYZHANOVSKY / Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 67 – 75. Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.**

In this article problems of transportation of nickel ore in bulk and the dangers connected with it in a consequence of fluidifying of this freight in transit are considered by sea transport. It is shown that the behavior of nickel ore as a result of harmonic oscillations in the range of frequencies and amplitudes makes negative impact on stability of the vessel, subjecting to considerable danger as vessel crew, and environment.

**Keywords:** mathematical model, liquescence, miscibility, density, specific loading volume, specific weight, vibrorheology, segregation, self-sorting, harmonic oscillations.

УДК 622.7:622.341.1

**В.П. НАДУТЫЙ**, д-р техн. наук, зав. отд., ИГТМ НАНУ, Днепропетровск,  
**В.В. ЧЕЛЫШКИНА**, канд. техн. наук, ст. науч. сотруду., ИГТМ НАНУ,  
Днепропетровск,  
**В.В. СУХАРЕВ**, канд. техн. наук, науч. сотруду., ИГТМ НАНУ,  
Днепропетровск

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕХАНИЗМА КЛАССИФИКАЦИИ ТОНКИХ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изложены результаты исследований процесса гидроклассификации с использованием постоянных магнитных полей для тонких материалов с магнитовосприимчивой компонентой (железomagнетитовые и титанomagнетитовые руды, ильменитовые пески и др. с крупностью частиц менее 150 мкм). Решены следующие задачи: определена плотность магнетитовых флоккул, скорость осаждения сферических и цилиндрических флоккул в магнитном поле, установлена зависимость скорости осаждения от напряженности магнитного поля, получены уравнения равнопадаемости магнитных (флоккул), немагнитных частиц и сростков. Полученные результаты позволяют определять крупность частиц при классификации для разных скоростей восходящего потока и напряженности магнитного поля для существующих гидроклассификаторов и проектировать новые магнитно-гравитационные аппараты.

**Ключевые слова:** гидроклассификация, магнитное поле, флоккулы, скорость осаждения.

© В. П. Надутый, В. В. Чельшкіна, В. В. Сухарев, 2014

Разделение тонких материалов (тонкоизмельченных руд и горных пород) в водной среде происходит из-за разной гидравлической крупности и скорости осаждения частиц [1]. Наиболее широко распространены гидроклассификаторы (спиральные, конусные, дешламаторы, сгустители), работающие на суспензии с крупностью частиц от 90 % кл. – 44 мкм. Магнитной компонентой чаще всего является магнетит (железные, титаномагнетитовые руды, ильменитовые пески). В современных конструкциях гидроклассификаторов в зоне осаждения частиц создают магнитное поле, которое обеспечивает флокуляцию магнетита [2, 3], что сокращает время и повышает качество продуктов разделения: снижает содержание рудных частиц в сливе и повышает качество песков.

Целью исследований являлось: дать теоретическую оценку механизма гидроклассификации в магнитных полях, в частности, определить крупность флокулов и отдельных частиц в зависимости от скорости восходящего потока

и напряженности структурирующего магнитного поля. Для этого был решен ряд задач. В частности, определена плотность магнетитовых флокулов, получено единообразное математическое описание для скорости осаждения сферических и цилиндрических флокулов, установлена зависимость скорости осаждения флокулов от напряженности магнитного поля, дана оценка степени укрупнения осаждающихся частиц при структуризации в слабых магнитных полях, получены уравнения равнопадаемости флокулов, немагнитных частиц и сростков.

В статье приведены результаты решения указанных задач и определения основных показателей: крупности разделения, скорости восходящего потока и напряженности структурирующего магнитного поля на примере суспензии железомagnetитовых руд.

При магнитной структуризации, сопровождающейся разделением частиц на рудные (во флокулах) и нерудные (вне флокулов), основным фактором, вызывающим разделение, является вытеснение нерудных частиц уплотняющимся магнетитом в процессе формирования флокулов. Без магнитного поля вытеснение более легких частиц проявляется в сгустителях в зоне осадка при его плотности  $\approx 2 \text{ г/см}^3$ . Наложение магнитного поля распространяет этот эффект на весь объем обрабатываемой суспензии независимо от ее плотности.

Магнетитовая флокула является двухфазным объектом, состоящим из твердых частиц и воды, связанной с магнетитовым скелетом и движущейся вместе с ним. Плотность флокулы определяет степень заполнения ее объема

твердыми частицами или укладку. Для плотной укладки частиц магнетита сферической формы с одним и тем же диаметром в пространственной кубической решетке максимальное значение содержания твердого  $T = 84,6 \%$ , что соответствует значению плотности флоккулы  $\rho_f \approx 3,1 \text{ т/м}^3$ , что намного ниже плотности магнетита ( $\rho_m \approx 5,0 \text{ т/м}^3$ ). Плотность реальной флоккулы еще меньше из-за разброса диаметров частиц, влияния магнитных полей и поверхностных сил. Экспериментальные измерения плотности флоккул в лабораторных условиях и технологическая оценка (по Робертсу) дали практически совпадающие значения. В среднем плотность магнетитовых флоккул составляет  $2,0 \text{ г/см}^3$ .

Форма флоккул зависит от динамики изменения напряженности и направления движения частицы или потока. В постоянно действующих полях до  $0,1 \text{ кА/м}$  (без резкого изменения напряженности) флоккулы имеют сферическую форму. При возрастании напряженности магнитного поля до  $1 - 2 \text{ кА/м}$  происходит магнитная поляризация флоккулы, за счет чего она приобретает форму эллипсоида вращения или цилиндра, вытянутая ось которого в  $10 - 20$  и более раз превышает диаметр. После снятия магнитного поля флоккулы очень чувствительны к изменению скорости и направления движения потока, что выражается существенным снижением скорости осаждения флоккул.

Моделирование формы флоккул в виде продолговатого цилиндра бесконечной длины позволяет использовать для оценки скорости осаждения известные решения классической гидродинамики [4]. Анализ решения Ламба обтекания цилиндра бесконечной длины (сравнивались теоретические и экспериментальные коэффициенты продольного и поперечного обтекания) показывает, что в диапазоне чисел Рейнольдса  $0,1 - 1,5$  сила гидродинамического сопротивления продольному, поперечному движению и вращению продолговатой флоккулы с хорошей точностью определяется выражением

$$F_\phi = 4\pi\mu V L_\phi, \quad (1)$$

отличающимся от стоксовской силы сопротивления движению шара числовым коэффициентом, равным 4 (для шара 3), и характерным размером – длиной (а не диаметром) флоккулы  $L_\phi$ .

Установившаяся скорость падения цилиндра в воде определяется из сопоставления силы сопротивления с гравитационной и архимедовой силами и определяется в общепринятом виде выражением [1, 5]:

$$V_u = \frac{K_u d_u^2 \Delta}{\nu} \quad (2)$$

где  $K_u$  – коэффициент, который для вытянутой флоккулы составляет:  $K_\phi = g / 16$ ;  $\Delta = (\rho_\phi - \rho_e) / \rho_e$  – относительная разность плотностей флоккулы и воды;  $\nu$  – кинематический коэффициент вязкости.

Таким образом, при ламинарном режиме обтекания существует полная аналогия между скоростью осаждения вытянутой флоккулы и скоростью осаждения сферической частицы. Отличием является значение постоянного коэффициента  $K_u$ , который для сферы составляет  $g / 18 = 0,5448$ , а для равновеликого ей по диаметру вытянутого цилиндра  $g / 16 = 0,6129$ , то есть при одинаковых плотности и диаметре скорость падения длинного цилиндра на 12,5 % больше скорости падения шара. В практических расчетах можно пренебречь этой разницей и принять для магнетитовой флоккулы  $K_u = K_m = 0,5448$ . Это позволяет, во-первых, не учитывать различие формы флоккулы в полях разной напряженности, а во-вторых, не учитывать погрешность представления реальных флоккул правильными геометрическими фигурами. Предел применимости формулы (1) – при  $Re = 1,5$ , при этом диаметр флоккулы составляет 130 мкм.

Определенная приближенность значений скорости осаждения флоккул по формуле (1) компенсируется такими преимуществами, как единообразная оценка поведения флоккул независимо от их формы и сохранение диаметра в качестве определяющей геометрической характеристики.

Количественная оценка влияния напряженности магнитного поля на гидравлическую крупность магнетитовых флоккул изучалась при экспериментальном определении скорости осаждения (по времени опускания границы осаждения) частиц крупностью 95 % кл. – 44 мкм. Содержание твердого составляло 30 % (варьировалось от 10 % до 55 %), напряженность поля изменялась в пределах от 0 до 3 кА/м. Установлено, что интенсивное возрастание скорости осаждения (примерно на 30 %), начинается с напряженности магнитного поля 0,5 кА/м (рис. 1). При увеличении напряженности поля до 1 кА/м скорость осаждения увеличивается вдвое, при дальнейшем увеличении темп прироста скорости несколько замедляется. Характерная длина флоккул лежала в диапазоне 2 ÷ 4 мм при напряженности поля 1,5 ÷ 2 кА/м. Скорость осаждения до измерений в магнитном поле составляла 4,5 мм/с.

Полученные данные позволяют оценивать степень укрупнения осаждающихся частиц при структуризации в слабых магнитных полях. Например, для скорости осаждения флоккул в диапазоне  $10 \div 12$  мм/с (напряженность поля  $1,5 \div 2$  кА/м) при  $\rho_m = 5$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_\phi = 2$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_e = 1$  г/см<sup>3</sup>,  $V_m = 4,5$  мм/с, получим:

$$d_\phi : d_m = [V_\phi(\rho_m - \rho_e)]^{1/2} : [V_m(\rho_\phi - \rho_e)]^{1/2} = 3 \div 3,2 \quad (3)$$

То есть при гидроклассификации суспензии в магнитных полях напряженностью  $1,5 \div 2$  кА/м с крупностью частиц магнетита 30 мкм (95 % кл. – 44 мкм) средний (номинальный) диаметр флоккул составляет  $90 \div 100$  мкм.

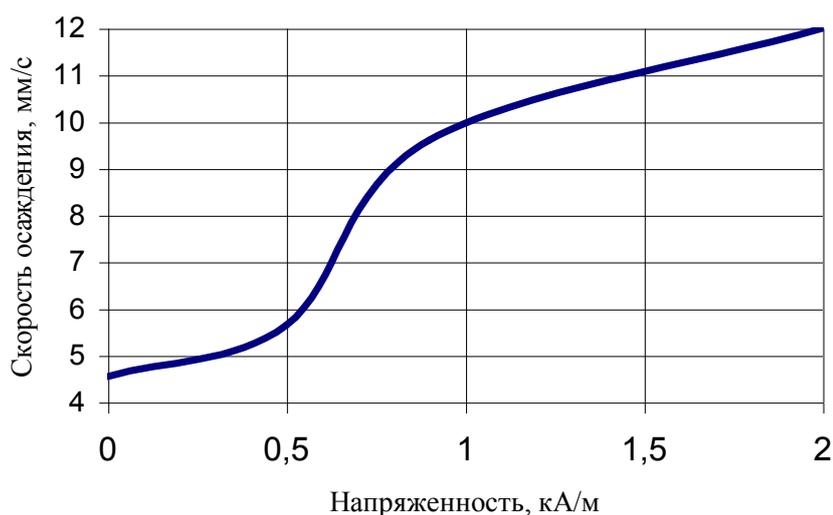


Рис. 1 – Зависимость скорости осаждения частиц от напряженности электрического поля

Согласно классическому подходу отношение диаметров частиц, имеющих одинаковую скорость падения, пропорционально квадратному корню из их плотностей [5]. Так, при  $\rho_m = 5$  г/см<sup>2</sup>,  $\rho_n = 2,65$  г/см<sup>2</sup>,  $\rho_\phi = 2$  г/см<sup>2</sup> плотности, соответственно, частицы магнетита, нерудной частицы (кварца) и флоккулы, получим:

$$d_\phi : d_n : d_m = \sqrt{(\rho_m - \rho_e)} : \sqrt{(\rho_n - \rho_e)} : \sqrt{(\rho_\phi - \rho_e)} \approx 2 : 1,6 : 1. \quad (4)$$

То есть одинаково быстро осаждаются рудная частица единичного диаметра, флоккула вдвое большего диаметра и нерудная частица, диаметр которой на 40 % меньше диаметра флоккулы или на 60 % больше диаметра

рудной частицы. Либо одинаково быстро осаждаются флоккула единичного диаметра и нерудная частица, диаметр которой составляет 0,8 от диаметра флоккулы.

Условие равнопадаемости флоккул и частиц разных размеров и разной плотности при  $\rho_c = 4 \text{ г/см}^2$  (плотность сростка с содержанием железа 52 %),  $\rho_\phi = 2 \text{ г/см}^2$ ,  $\rho_n = 2,65 \text{ г/см}^2$  определяется выражением:

$$\begin{cases} d_\phi : d_n = (\rho_n - \rho_\phi)^{1/2} : (\rho_\phi - \rho_\phi)^{1/2} = 1,28 \\ d_\phi : d_c = (\rho_c - \rho_\phi)^{1/2} : (\rho_\phi - \rho_\phi)^{1/2} = 1,28 \\ d_n : d_c = (\rho_c - \rho_\phi)^{1/2} : (\rho_n - \rho_\phi)^{1/2} = 1,35 \end{cases} \quad (5)$$

Например, при номинальном диаметре частицы кварца 74 мкм диаметр сростка с той же скоростью осаждения составит 58 мкм, а равнопадаемой магнетитовой флоккулы – 95 мкм.

Если установить скорость восходящего потока равной скорости осаждения (2), то в слив гидроклассификатора должны быть выведены все равнопадаемые для данной скорости частицы. На практике это не наблюдается. Причина такого несоответствия в том, что усредненный показатель скорости восходящего потока не отражает в полной мере характер движения жидкой и твердой фаз в рабочем пространстве гидроклассификаторов. Поэтому потребовалось в формулу (2) ввести поправочный коэффициент на гидродинамику аппаратов, который составил:

$$K_\partial = V_\partial / V_{44} = 3,5 / 1,74 = 2, \quad (6)$$

где:  $V_\partial = 3,5 \text{ мм/с}$  – паспортное значение скорости восходящего потока в дешламаторах МД-5, МД-9;  $V_{44} = 1,74 \text{ мм/с}$  – теоретическая скорость осаждения частиц кварца диаметром 44 мкм, которая является граничным значением для скорости восходящего потока 3,5 мм/с.

Как указано выше, для создания флоккул номинальным диаметром 100 мкм при скорости осаждения 10 – 12 мм/с нужны поля напряженностью 1,5 ÷ 2 кА/м. При такой скорости восходящего потока можно вывести в слив довольно крупные частицы кварца (74 мкм), однако вместе с ними уйдут и

равнопадаемые крупные сrostки (58 мкм) и часть мелких флокул.

Чтобы не сбрасывать в слив сrostки, крупнее, например, 44 мкм, нужно вести процесс с несколько меньшими скоростями восходящего потока. Так, крупность частиц кварца, равнопадаемых со сrostком 44 мкм, определится из второго уравнения системы (5) и составит 60 мкм (что соответствует эквивалентному диаметру или среднему размеру двух смежных сит для класса – 74 + 44 мкм). При этом крупность магнетитовой флокулы, равнопадаемой со сrostком 44 мкм и кварцем 60 мкм составит 74 мкм.

Скорость восходящего потока согласно уравнениям (2), (6) составит 6,4 мм/с, напряженность структурирующего поля (рис. 1) составит 0,6 кА/м.

Таким образом, при скорости 6,4 мм/с в пески гидроклассификатора поступят сrostки крупностью +44 мкм, кварц +60 мкм и магнетитовые флокулы +74 мкм, соответственно, более мелкие фракции поступят в слив. Эту скорость нужно считать максимальной, чтобы не терять со сливом относительно крупные магнетитовые сrostки (крупнее 44 мкм).

Приведем пример использования результатов при проектировании новых магнитно-гравитационных классификаторов, например, МГК [2]. Верхний предел скорости восходящего потока определим выведением в слив сrostков 74 мкм (равнопадаемой частицы кварца – 100 мкм, а магнетитовой флокулы – 125 мкм). В качестве нижнего предела примем скорость осаждения частиц кварца диаметром 74 мкм – условие вывода в слив более мелких нерудных частиц. Тогда согласно уравнениям (2), (6)  $V_{мгк}$  составит:

$$9,7 \text{ мм/с} = K_d \cdot V_{74} \leq V_{мгк} \leq K_d \cdot V_{100} = 17,7 \text{ мм/с} \quad (7)$$

Скорость восходящего потока внутри указанного диапазона значений устанавливается по эффективности операции магнитной гидроклассификации. По заданным исходным условиям классификации частиц при скорости восходящего потока  $9,7 \div 17,7$  мм/с диаметр флокул составит  $95 \div 125$  мм для чего потребуется напряженность структурирующего магнитного поля –  $2 \div 3$  кА/м.

Отметим, что скорость восходящего потока (определяется как объем слива в секунду, деленный на площадь зеркала слива, [1]) обеспечивается размерами рабочих камер и удельными нагрузками на аппарат. Это позволяет, оперируя скоростью восходящего потока и производительностью, определять конструктивные параметры магнитно-гидравлических классификаторов.

## Выводы

1. Осаждение под действием силы тяжести в диапазоне чисел Рейнольдса  $0,4 \div 1,5$  вытянутых магнетитовых флоккул, образованных в магнитных полях напряженностью до 20 кА/м, математически описывается формулой того же вида, что и для отдельной частицы сферической формы с учетом того, что при равных условиях (одинаковой плотности и диаметре) скорость падения длинного цилиндра лишь на 12,5 % больше скорости падения шара.

2. При движении флоккул цилиндрической формы, ось которых либо совпадает с направлением движения, либо перпендикулярна ему (в зависимости от полярности магнитного поля в зоне осаждения) коэффициент сопротивления движению может быть принят одинаковым. При этом характерным размером вытянутой флоккулы является ее диаметр, а не длина, а плотность флоккулы из-за значительного объема увлекаемой магнетитовым скелетом воды оценивается величиной порядка  $2 \text{ г/см}^3$ .

3. Для эффективного удаления из пульпы не только мелких, но и крупных нерудных фракций необходимо стремиться поддерживать магнитную структуризацию частиц во флоккулах большого диаметра. Например, для удаления в слив частиц кварца крупностью  $74 \div 82 \text{ мкм}$  режим магнитной обработки должен обеспечивать создание и поддержание в устойчивом состоянии в рабочем пространстве гидроклассификаторов продолговатых флоккул с номинальным диаметром 100 – 120 мкм, длиной  $2 \div 3 \text{ мм}$ . Чтобы не терять со сливом относительно крупные магнетитовые сростки (крупнее 44 мкм), максимальная скорость восходящего потока должна составлять 6,4 мм/с, напряженность структурирующего магнитного поля – 0,6 кА/м.

**Список литературы:** 1. Богданов О.С. Специальные и вспомогательные процессы: справочник по обогащению руд / О.С. Богданов, В.И. Ревнивцев. – М.: Недра, 1983. – С. 130 – 140. 2. Пат. 59882 Україна, МКМИ В 03 С 1/04. Гравітаційно-магнітний сепаратор / Надутий В.П., Чолишкіна В.В., Усов О.А.; заявник і патентовласник ІГТМ НАН України. – № 20021210723; заявл. 28.12.02; опубл. 15.09.03, Бюл. № 9. 3. Пат. 2183139 Российская Федерация, МКМИ В 03 С 1/04. Магнитный гидросепаратор / Щупановский В.Ф., Лищинский В.С., Остапенко А.В., Свиридов В.И., Яровая Т.И., Чумаков В.А., Чельшикина В.В., Усов О.А.; заявитель и патентообладатель ОАО «Лебединский ГОК». – № 2000123727; заявл. 14.09.00; опубл. 10.06.02, Бюл. № 11. 4. Кочин Н.Б. Теоретическая гидромеханика / Н.Б. Кочин, И.А. Кибель, Н.В. Розе. – М.: Издат. физ-мат. лит, 1963. – 728 с. 5. Олевский В.А. Размольное оборудование обогатительных фабрик / В.А. Олевский. – М.: Госгортехиздат, 1963. – 447 с.

**References:** 1. Bogdanov O.S. Special'nye i vspomogatel'nye processy: spravochnik po obogashheniju rud / O.S. Bogdanov, V.I. Revnivcev. – Moscow: Nedra, 1983. – S. 130 – 140. 2. Pat. 59882 Ukrayina, MKMY V 03 S 1/04. Hravitatsiyno-mahnitnyy separator / Nadutyu V.P., Cholyskhina V.V., Usov O.A.;  
82 *ISSN2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2014. № 53 (1095)*

zayavnyk i patentovlasnyk IHTM NAN Ukrayiny. – № 20021210723; zayavl. 28.12.02 ; opubl. 15.09.03, Byul. № 9. **3.** Pat. 2183139 Rossijskaja Federacija, MKMI B 03 C 1/04. Magnitnyj gidroseparator / *Shhupanovskij V.F., Lishhinskij V.S., Ostapenko A.V., Sviridov V.I., Yarovaya T.I., Chumakov V.A., Chelyshkina V.V., Usov O.A.*; zajavitel' i patentoobladatel' OAO «Lebedinskij GOK». – № 2000123727; zayavl. 14.09.2000 ; opubl. 10.06.2002, Bjul. № 11. **4.** *Kochin N.B.* Teoreticheskaja gidromehanika / *N.B. Kochin, I.A. Kibel', N.V. Roze.* – Moscow: Izdat. fiz-mat. lit, 1963. – 728 s. **5.** *Olevskij V.A.* Razmol'noe oborudovanie obogatitel'nyh fabrik / *V.A. Olevskij.* – Moscow: Gosgortehizdat, 1963. – 447 s.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 11.07.14*

УДК 622.7:622.341.1

**Теоретическая оценка механизма классификации тонких магнитовосприимчивых материалов / В.П. НАДУТЫЙ, В.В. ЧЕЛЫШКИНА, В.В. СУХАРЕВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 75 – 83. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

Викладено результати досліджень процесу гідрокласифікації з використанням постійних магнітних полів для тонких матеріалів з магнітосприйнятливою компонентою (залізомагнетитові і титаномагнетитові руди, ільменітові піски та ін. із крупністю часток менше 150 мкм). Вирішено наступні задачі: визначено щільність магнетитових флокул, швидкість осадження сферичних і циліндричних флокул у магнітному полі, встановлено залежність швидкості осадження від напруженості магнітного поля, отримано рівняння рівнопадання магнітних (флокул), немагнітних часток і зростків. Отримані результати дозволяють визначати крупність часток при класифікації для різних швидкостей висхідного потоку і напруженості магнітного поля для існуючих гідрокласифікаторів і проектувати нові магнітно-гравітаційні апарати.

**Ключові слова:** гідрокласифікація, магнітне поле, флокули, швидкість осадження.

UDC 622.7:622.341.1

**Theoretical assessment of the mechanism of thin magneto-spirillum materials classification / V.P. NADUTYY, V.V. CHELYSHKINA, V.V. SUKHAREV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 75 – 83. – Bibliogr.: 5. – ISSN 2079-0821.**

The results of studies of hydro-classification process, with use of the constant magnetic fields, for thin magneto-spirillum materials, which are having magneto-spirillum component (iron ores and titanium-magnetite ores, ilmenite sands and others with the particles' size less than 150 mk) are presented here. The following tasks are solved: density of magnetite floccules is determined; the deposition rate of spherical and cylindrical floccules in a magnetic field is determined; the dependence of the deposition rate from magnetic field strength is determined; the equations of equal fall of magnetic (floccules), non-magnetic particles and clusters are obtained. Acquired results allows to determine the particles' size in classification for different speeds upstream and magnetic field strength for existing hydro-separators, and to design a new magnetic-gravitational devices.

**Key words:** hydro-classification, magnetic field, floccules, the deposition rate.

**С.Н. ПЕРЕВИСЛОВ**, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудн.,  
ОАО «ЦНИИМ», Санкт-Петербург, Россия

## ЖИДКОФАЗНО-СПЕЧЕННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

Методом жидкофазного спекания получены материалы на основе  $B_4C$  с оксидными добавками при температуре 1300 °С. Оксиды в порошок  $B_4C$  вводили растворным перемешиванием, методом соосаждения из раствора солей. Определены физико-механические свойства полученных материалов.

**Ключевые слова:** Карбид бора, жидкофазное спекание, механические свойства, микроструктура.

Карбид бора является одним из самых твердых и легких материалов ( $H_u = 49$  ГПа,  $\rho = 2,51$  г/см<sup>3</sup>), поэтому он успешно используется в качестве элементов брони для защиты личного состава. Наиболее распространенным методом получения материалов на основе карбида бора является метод горячего прессования, однако, из-за высокой энергоемкости и низкой производительности процесса, получение изделий таким методом не нашло широкого применения. В последние 5 лет активно ведутся работы по получению технологически более дешевых реакционно-спеченных материалов на основе  $B_4C$  (RBBC), по аналогии с реакционно-спеченным карбидом кремния (SiSiC). Пропитку пористой заготовки из  $B_4C$  и сажи осуществляют жидким кремнием при температуре выше 1500 °С. В отличие от карбида кремния  $B_4C$  частично растворяется в расплаве кремния с образованием твердого раствора состава  $B_{12}(B, Si, C)_3$ . Вязкий расплав плохо смачивает поверхность исходных зерен карбида бора. Полученный материал характеризуется высокой пористостью, пониженной твердостью и большой хрупкостью разрушения (табл. 1).

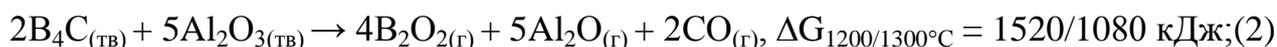
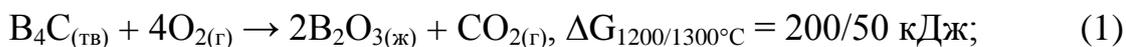
Таблица. 1 – Физико-механические свойства различных видов карбидной керамики

Вид керамики	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	$E_{упр}$ , ГПа	$\sigma_{изг}$ , МПа	$K_{1C}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	HV, ГПа
RBBC–материалы [1]	2,60	5,0	320	350	3,5	30
SiSiC–материалы [1]	3,05	0,2	250	280	3,0	21
LPSSiC–материалы [2]	3,25	2,0	350	500	5,0	20

$\rho$  – плотность; П – пористость;  $E_{упр}$  – модуль упругости;  $\sigma_{изг}$  – прочность при изгибе;  $K_{1C}$  – коэффициент трещиностойкости; HV – твердость по Виккерсу.

© С.Н. Перевислов, 2014

Альтернативой может служить получение материала на основе  $B_4C$  с оксидными активирующими добавками по методу жидкофазного спекания. Карбид бора в отличие от карбида кремния (LPSSiC) (табл. 1) менее устойчив к окислению и при спекании выше  $1300 - 1400$  °С начинает окисляться с образованием вязкого оксидного (оксикарбидного) расплава, в соответствии с реакциями:



замедляющего процессы массопереноса и уплотнения (реакц. 1). При более высокой температуре (выше  $1500$  °С) взаимодействие  $B_4C$  с оксидами приводит к образованию газообразного оксида бора (реакц. 2).

Решением данной задачи является: 1) использование многокомпонентных оксидных эвтектических составов с низкой температурой плавления, 2) снижение концентрации оксидной добавки, 3) спекание материалов при температуре не выше  $1300$  °С. Подобные условия можно удовлетворять вводя оксиды в порошок  $B_4C$  растворным перемешиванием по методу соосаждения из растворов солей.

В качестве эвтектического состава «Э» использовали точку на линии бинарного разреза гранат-шпинель трехкомпонентной системы  $Al_2O_3 - Y_2O_3 - MgO$  [3], с температурой плавления  $1775$  °С.

Наноразмерные оксидные слои на поверхности порошка карбида бора вступают в реакцию, с образованием сложных оксидов, значительно быстрее «грубодисперсных» микронных порошков.

В качестве исходных материалов использовали нитраты алюминия  $Al(NO_3)_3$ , иттрия  $Y(NO_3)_3$  и магния  $Mg(NO_3)_3$ , которые растворяли в дистиллированной воде и равномерно перемешивали механической мешалкой. Водные растворы нитратов алюминия и иттрия смешивали с осадителем  $NH_4OH$ , нитрата магния с осадителем  $NaOH$ . Количество осадителя до выпадения осадка контролировали pH раствора. При многократном промывании дистиллированной водой и фильтрации раствора остается осадок гидроксидов алюминия  $Al(OH)_3$ , иттрия  $Y(OH)_3$ , магния  $Mg(OH)_2$ . Полученная смесь подвергается термообработке при температуре  $700$  °С до образования агломерированного шихтового порошка оксидов алюминия  $Al_2O_3$ , иттрия  $Y_2O_3$  и магния  $MgO$  состава «Э».

Полученный агломированный порошок измельчается в планетарной мельнице до размера частиц  $d_{0,5} = 1$  мкм. Из него формовали образцы и спекали при температуре 1000 – 1400 °С с шагом 100 °С. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов доказал образование двойных оксидов алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели уже при 1000 °С, однако интенсивность их пиков слабая, а в материале присутствуют не прореагировавшие исходные оксиды. С увеличением температуры концентрация пиков бинарных оксидов увеличивается, уменьшая концентрацию не прореагированных оксидов. При температуре спекания 1400 °С в материале зафиксированы небольшие пики  $B_2O_3$ , что доказывает правильность результатов проведенного термодинамического анализа.

Аналогично описанному выше методу на порошок карбида бора (размером  $d_{0,5} = 1$  мкм) наносят слои оксидов в концентрации до 10 % масс., соответствующей составу «Э». Полученные агломераты измельчали, порошки гранулировали и из них формовались образцы в виде балочек. Образцы сушили и спекали при температуре 1300 °С в атмосфере Ar.

На полученных образцах определяли физико-механические свойства, представленные в табл. 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства жидкофазно-спеченного карбида бора

№ состава	Количество оксидов	$\rho \pm 0,02$ , г/см <sup>3</sup>	$\Pi \pm 0,5$ , %	$E_{упр} \pm 15$ , ГПа	$\sigma_{изг} \pm 20$ , МПа	$K_{1C} \pm 0,2$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$HV \pm 0,5$ , ГПа
1	3	2,55	8,0	230	340	–	–
2	5	2,60	5,0	270	400	4,0	38,0

Плотность и пористость спеченных образцов определяли аналитически, в соответствии с ГОСТ 20018-74; рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН–3М с  $CuK\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1,54158$  Å) и Ni-фильтром; исследование микроструктуры проводили на электронном микроскопе «Quanta 200»; модуль нормальной упругости определяли на приборе «Звук–230»; определение прочности на изгиб проводили на установке для трехточечного изгиба, в соответствии с ГОСТ 20019-74; твердость по Виккерсу на твердомере ТП-7р-1 при нагрузке до 10 кг, в соответствии с ГОСТ 2999-75; коэффициент трещиностойкости определяли по длине трещин, исходящих из диагоналей отпечатка Виккерса.

Значения плотности и пористости спеченных материалов определяют их упругие и механические свойства (табл. 2). Модуль упругости и прочность материала зависят от дефектов структуры (пор, микротрещин и др.), а также

от количества спекающих оксидов (имеющих более низкие значения модуля упругости). При небольшом количестве оксидной добавки (до 5 % масс.), пористость материала снижается, что приводит к увеличению значений модуля упругости и прочности при изгибе (табл. 2).

Трещины в материале, полученном жидкофазным спеканием, распространяются по интеркристаллитному механизму, огибая зерна карбида бора.

Твердость материала зависит от твердостей входящих в него фаз, поскольку количество введенных оксидов не большое, твердость полученного материала высокая ( $HV=38 \pm 0,5$  ГПа).

Увеличивая содержание оксидов, в исходном составе материала до 10 % масс., при спекании на 1300 °С, возрастает вероятность их взаимодействия с карбидом бора с образованием вязкого  $B_2O_3$ , замедляющего процессы массопереноса и уплотнения. Полученный материал содержит рыхлые, не спеченные участки, значительно снижающие общие механические свойства.

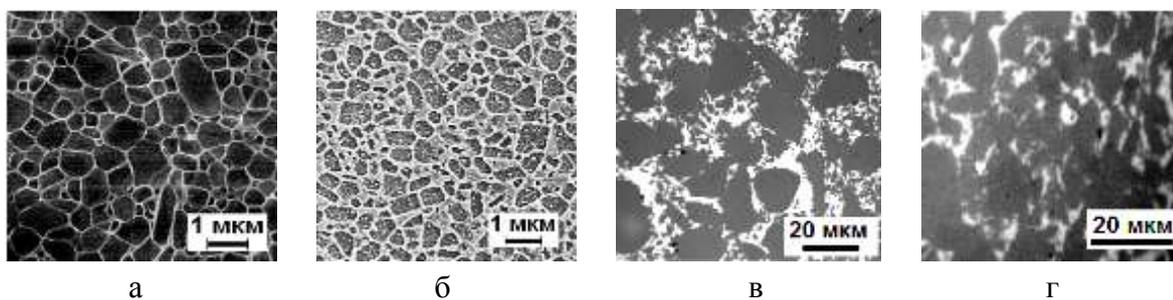


Рис. 1 – Микроструктуры жидкофазно-спеченных карбидов: а – бора, б – кремния, и реакционно-спеченных карбидов: в – бора, г – кремния.

Низкая плотность является важным показателем броневой керамики, высокие механические свойства – износостойкой керамики. Свойства реакционно-спеченных материалов ниже свойств жидкофазно-спеченного карбида бора. При равном количестве оксидов свойства жидкофазно-спеченного карбида бора выше, чем у LPSSiC–материала. Микроструктуры материалов на основе карбида бора и карбида кремния представлены на рис. 1.

### **Выводы.**

Благодаря уникальному сочетанию свойств: высокой твердости и прочности, а также низкой плотности керамические материалы на основе карбида бора, полученного жидкофазным спеканием с оксидными активирующими добавками, могут применяться в качестве элементов брони для защиты вертолетов, бронетранспортеров, кораблей и личного состава, а также в качестве

узлов трения, работающих в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред.

**Список литературы:** 1. *Briggs J. Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs.* – Worcester: Enceram, Menith Wood, 2011. – 331 p. 2. *Перевислов С.Н.* Влияние активирующих добавок алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели на уплотняемость и механические свойства SiC керамики / *С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, М.В. Томкович* // Вопросы материаловедения. – 2011. – № 1 – С. 123 – 129. 3. *Перевислов С.Н.* Получение высокоплотных материалов карбида кремния методом жидкофазного спекания в системе компонентов SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO / [*С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, С.С. Ордан'ян и др.*] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 4/5. – С. 26 – 32.

**Referens:** 1. *Briggs J. Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs.* – Worcester: Enceram, Menith Wood, 2011. – 331 p. 2. *Perevislov S.N.* Vlijanie aktivirujushhijh dobavok aljumoittrievogo granata i magnezial'noj shpineli na uplotnjaemost' i mehanicheskie svojstva SiC keramiki / *S.N. Perevislov, V.D. Chupov, M.V. Tomkovich* // Voprosy materialovedenija. – 2011. – № 1 – S. 123 – 129. 3. *Perevislov S.N.* Poluchenie vysokoplotnyh materialov karbida kremnija metodom zhidkofaznogo spekanija v sisteme komponentov SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO / [*S.N. Perevislov, V.D. Chupov, S.S. Ordan'jan i dr*] // Ogneupory i tehničeskaja keramika. – 2011. – № 4/5. – S. 26 – 32.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.09.14*

УДК 666.31

**Жидкофазно-спеченные керамические материалы на основе B<sub>4</sub>C / С.Н. ПЕРЕВИСЛОВ**  
// Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 84 – 88. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821

Методом рідкофазового спікання отримано матеріали на основі B<sub>4</sub>C з оксидними добавками при температурі 1300 °С. Оксиди в порошок B<sub>4</sub>C вводилися розчинним перемішуванням методом осадження солей. Визначено фізико-механічні властивості отриманих матеріалів.

**Ключові слова:** Карбід бору, рідкофазове спікання, механічні властивості, мікроструктура.

UDC 666.31

**Liquid-phase sintered ceramic materials on the basis of B<sub>4</sub>C / S.N. PEREVILOV** // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 84 – 88. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The method of liquid-phase sintering materials obtained on the basis of B<sub>4</sub>C with oxide additives at 1300°C. Oxides mixed with B<sub>4</sub>C powder by precipitation of solutions of salts. Were obtained physico-mechanical properties of the materials.

**Keywords:** Boron carbide, liquid phase sintering, mechanical properties, microstructure.

*Н.С. ПРЯДКО*, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудн. ИТМ НАНУ и ГКАУ, Днепропетровск,

*Г.М. САКСОНОВ*, ст. препод., ВУЗ «НГУ», Днепропетровск,

*Е.В. ТЕРНОВАЯ*, инж., ИТМ НАНУ и ГКАУ, Днепропетровск

## **ИМИТАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ**

Приведены результаты динамического моделирования замкнутого цикла тонкого измельчения полезных ископаемых. На базе системы программирования AnyLogic разработан комплекс двух моделей, описывающих технологию замкнутого цикла тонкого измельчения материалов, включающий дискретно-событийный подход для имитационного моделирования всего технологического процесса измельчения и динамическое моделирование кинетики фракционного состава материала в помольной камере мельницы.

**Ключевые слова:** замкнутый цикл, тонкое измельчение, динамическое моделирование, фракционный состав.

**Постановка задачи.** Современные технологии в различных отраслях промышленности характеризуются все более возрастающим использованием тонкоизмельченных материалов, наноматериалов. При этом спектр измельчаемых материалов и требований к тонкости измельчения непрерывно расширяется. Выявление особенностей измельчения того или иного материала путем прямых экспериментальных исследований процесса во всевозможном диапазоне изменений его параметров является продолжительным и дорогостоящим процессом.

Именно поэтому возрастает роль математического моделирования, позволяющего значительно снизить требуемый объем экспериментальных исследований, необходимый для достоверного прогнозирования характеристик получаемых продуктов, тем самым уменьшить их стоимость.

В [1] показана возможность применения дискретно-событийного подхода для имитационного моделирования процесса измельчения в технологических схемах замкнутого цикла. При этом подходе изменения переменных состояния в модели происходят только в явно определенные моменты времени или под влиянием явно определенных событий. Находясь в некотором состоянии, дискретная система сохраняет его, не изменяя своих характеристик, до наступления очередного события, под воздействием которого переменные

системы (и, следовательно, ее состояние) изменяются скачком [2].

Для моделирования процесса измельчения в [1] использовалась матричная модель измельчения, в которой предполагается [3], что частицы всех классов крупности разрушаются с определенной вероятностью, при этом продукты разрушения могут попадать либо в исходный, либо в любой другой меньший класс крупности. Такая матричная модель измельчения предназначена для изучения влияния различных параметров технологической схемы измельчения на показатели ее эффективности, но при этом не описывает динамику измельчения материала в самой мельнице. В этой модели время измельчения материала задается в качестве начального параметра, что значительно уменьшает ее адекватность реальной схеме измельчения.

**Цель данной работы** – разработать модель, описывающую динамику изменения фракционного состава измельчаемого материала в узлах технологической схемы измельчения.

Для создания динамической имитационной модели предлагается вместо матричной модели использовать ячеечную модель измельчения. В этом случае моделирование кинетики процесса измельчения рассматривается через последовательные малые промежутки времени  $\Delta t$  – т.н. время перехода. Тогда текущие моменты времени будут рассчитываться как  $tk = (k - 1)\Delta t$ , где целое число  $k = 1, 2, \dots$  (номер перехода) становится целочисленным аналогом текущего времени. Созданная модель реализована при помощи языка моделирования AnyLogic.

Исследуется замкнутый цикл измельчения с периодической подачей материала. Поток материала представляется смесью разно-фракционного сыпучего материала, который через равные промежутки времени дискретными порциями поступает в накопитель 1 (рис.1).

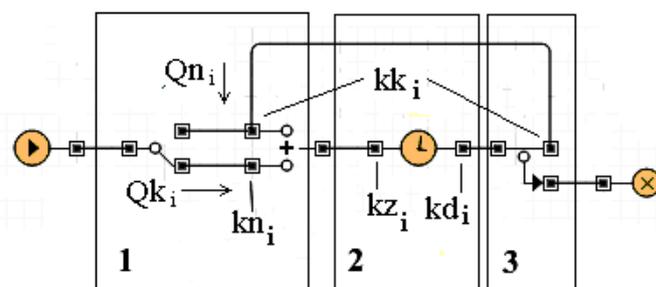


Рис. 1 – Структурная схема модели в представлении AnyLogic

Порция материала, находящаяся в смесителе, поступает в мельницу 2, измельчается в течение некоторого заданного времени, после чего измель-

ченный продукт попадает в классификатор 3. В классификаторе происходит отделение некоего объема готового материала, а недоизмельченный материал вновь поступает в смеситель. В смеситель поступает порция исходного материала, объем которого равен разнице между рабочим объемом мельницы и объемом недоизмельченного материала. Эти два объема смешиваются и вновь поступают в мельницу.

Последовательность выполнения основных операций в технологической схеме может быть представлена упрощенной временной диаграммой, в которой предполагается их последовательное выполнение (в реальности некоторые операции выполняются параллельно).

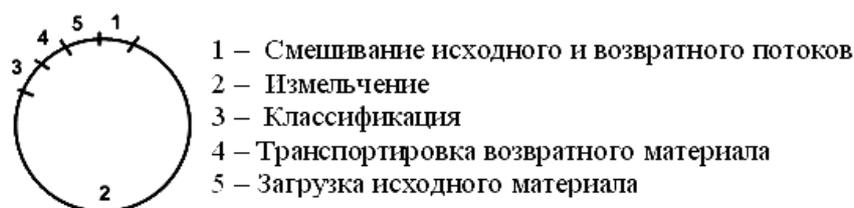


Рис. 2 – Временная схема технологического цикла

В данной модели предполагается, что суммарное время операций 1, 3, 4 и 5 по сравнению с операцией измельчения 2 мало и принимается равным нулю. В этом случае фракционный состав дискретно по времени подвергается изменению только в два момента времени – в момент входа в мельницу и в момент выхода из нее. При этом эти изменения происходят в четырех узлах технологической схемы:

- на входе и выходе из смесителя, в который поступают два потока с различным грансоставом, а выходит поток с усредненным грансоставом;
- в классификаторе, в котором отделяются фракции готовой продукции;
- в мельнице, в которой грансостав изменяется в течение некоторого промежутка времени

Таким образом, фракционный состав материала в модели переменен и определяется коэффициентами  $k[x]i$ , где  $[x]$  индекс участка технологической схемы, где определяется этот коэффициент,  $i$  – номер фракции гранулометрического состава смеси. При этом  $\sum k[x]i = 1$ .

На рис. 1 показаны соответствующие коэффициенты в различных технологических узлах измельчительной установки.

Гранулометрический состав материала поступающего в мельницу определяется зависимостью:  $kz_i = (Qn_i \cdot kn_i + Qk_i \cdot kk_i) / \sum (Qn_i + Qk_i)$ , где  $Qn_i$ ,

$Qk_i$  – расход  $i$ -й фракции с питателя и обратной ветви (циркуляционной нагрузки), соответственно;  $kn_i, kk_i$  – коэффициенты гранулометрического состава для  $i$  фракции, поступающей с питателя и обратной ветви. Гранулометрический состав материала вторичного потока материала, поступающего в мельницу после классификатора (циркулирующая нагрузка) определяется зависимостью:  $kk_i = \sum (Qn_i + Qk_i)kd_i / \sum (Qn_i + Qk_i)$

Для построения матрицы измельчения в ячеечной модели используют селективную и распределительную функции измельчения.

Селективная функция измельчения  $S_i$  показывает долю  $i$  фракции, разрушаемую за единицу времени. Распределительная функция измельчения  $b_{ii}$ , показывает вероятность перехода измельченного материала из  $i_1$ -й в  $i$ -ую фракцию и задается в виде

$$b(x_0, x) = \frac{1}{x_0}, \quad x > x_{\min}.$$

Матрица измельчения при периодическом измельчении, записанная через функцию измельчения, имеет вид

$$G = \begin{bmatrix} 1 - S_1 \Delta t & 0 & \dots & 0 \\ S_1 b_{21} \Delta t & 1 - S_2 \Delta t & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_1 b_{m1} \Delta t & S_2 b_{m2} \Delta t & \dots & 1 \end{bmatrix}.$$

В начальный момент времени при гранулометрический состав сырья задается вектором  $F^0$ .

Тогда гранулометрический состав по ячеечной модели в момент времени  $k + 1$  рассчитывается следующим образом

$$F^{k+1} = G F^k. \quad (1)$$

Кинетическое уравнение периодического измельчения (1) позволяет прогнозировать и управлять гранулометрическим составом готового продукта, изменяя время измельчения.

Если фракционный состав материала, входящего в мельницу, задается вектором  $F_f$ , а находящийся в мельнице – вектором  $F$ , то кинетика процесса

измельчения, описывается рекуррентным матричным равенством

$$F^{k+1} = G (F^k + F_f) . \quad (2)$$

При определении вида селективных функций используется традиционная гипотеза о подводе энергии к фракциям пропорционально их массовому содержанию.

Для построения ячеечной модели измельчения используются методы системной динамики и система моделирования AnyLogic. В таких моделях основной интерес представляют накопители некоторого содержимого и анализ изменения их объемов во времени.

Математической основой методов системной динамики являются дифференциальные модели, в которых используются представления динамических процессов в пространстве состояний.

На рис. 3 показаны эквивалентные представления динамики накопителя.

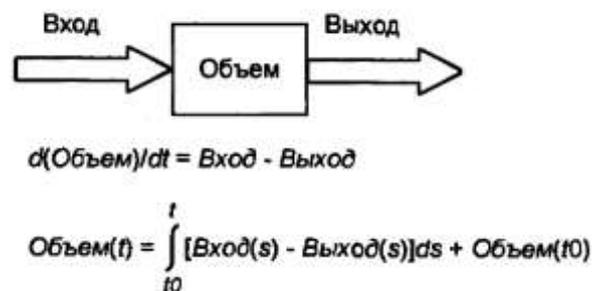


Рис. 3 – Три эквивалентных представления динамики накопителя

В общей структуре моделей системной динамики выделяются две компоненты:

1. Переменные состояния и переменные скорости изменения состояния (соответственно уровни и темпы в терминах системной динамики), определяющие состояние модели, задаются в сети потоков системами разностных уравнений и в описании присутствуют в неявном виде.

2. Переменные структурированного представления функции. С их помощью осуществляется структуризация функциональных зависимостей.

Это основные образы моделируемых процессов в системной динамике.

В качестве сети потоков в модели рассматривается материальные ингредиенты. Каждая компонента этой сети соответствует какой-то одной совокупности однородных ингредиентов, динамика которых учитывается в модели. Сеть имеет узлы и дуги.

Узлы компонент сети потоков (за исключением нулевого узла) изобра-

жают наиболее существенные состояния выделенных ингредиентов, а дуги сети задают возможные переходы их элементов из одного состояния в другое.

С целью проверки предположения о возможности построения ячеечной модели измельчения методами системной динамики разработан пилотный проект для случая трехфракционной смеси материала подаваемого на струйную измельчительную установку замкнутого типа. Готовым продуктом измельчения принимается четвертая фракция, получаемая в результате измельчения исходной смеси материала. В данной модели принимается, что исходная смесь имеет постоянный фракционный состав и подается в мельницу с постоянной скоростью. Также принимается, что в мельнице происходит следующий процесс измельчения:

- в мельницу одновременно и синхронно поступают массы материалов трех крупных фракций;
- масса материала  $i$ -й ( $i = 1..3$ ) фракции поступает в мельницу независимо от других фракций ;
- частицы этой фракции материала, подвергаются разрушению и переходят во фракцию с меньшим размером зерен и при этом не покидают зоны разрушения мельницы в течение некоего времени  $\Delta t$ ;
- через некое заданное время весь материал покидает мельницу;

В модели задается некая распределительная функция измельчения, показывающая вероятность перехода измельченного материала из  $i$ -й в  $j$ -ую фракцию и некая селективная функция измельчения, которая показывает долю  $i$  фракции, разрушаемую за единицу времени;

Цель моделирования: получить зависимость грансостава измельчаемого материала от времени пребывания в струйной мельнице.

Имитационная модель кинетики переходов между фракциями материала внутри мельницы построена по следующему принципу:

1. Имеется 4 накопителя  $F1, F2, F3, F4$ , имитирующих объем четырех фракций внутри мельницы. В начальный момент времени в накопителях  $F1, F2, F3$  находится определенный объем исходного материала трех разных фракций; в накопителе  $F4$  материал отсутствует.

2. Также имеется 3 накопителя  $F11, F22, F33$  имитирующих объем первых трех фракций внутри мельницы через предельно малое приращение времени –  $dt$ .

3. Между накопителями  $F1 \rightarrow F11, F2 \rightarrow F22, F3 \rightarrow F33$  определены по-

токи соответствующих фракций материала  $F1\_F1, F2\_F2, F3\_F3$ . Эти потоки определяют скорость изменения объема соответствующих фракций в мельнице.

4. Между накопителями  $F1 \rightarrow F11, F2 \rightarrow F22, F3 \rightarrow F33$  определены потоки соответствующих фракций материала  $F1\_obr, F2\_F1\_obr, F3\_obr$ . Эти потоки определяют циркуляцию соответствующих фракций внутри мельницы.

5. Между накопителями  $F1, F2, F3, F4$  также определены потоки измельченного материала:

– поток  $F1 \rightarrow F2$  определяет поток второй фракции материала, возникающий в результате измельчения первой фракции за время  $dt$ ;

– поток  $F1 \rightarrow F3$  определяет поток третьей фракции материала, возникающий в результате измельчения первой фракции за время  $dt$ ;

– поток  $F1 \rightarrow F4$  определяет поток четвертой фракции материала, возникающий в результате измельчения первой фракции за время  $dt$ ;

– поток  $F2 \rightarrow F3$  определяет поток третьей фракции материала, возникающий в результате измельчения второй фракции за время  $dt$ ;

– поток  $F2 \rightarrow F4$  определяет поток четвертой фракции материала, возникающий в результате измельчения второй фракции за время  $dt$ ;

– поток  $F3 \rightarrow F4$  определяет поток четвертой фракции материала, возникающий в результате измельчения третьей фракции за время  $dt$ ;

Значение накопителей  $F1, F2, F3$  и  $F4$  в каждый момент времени вычисляется в соответствии с дифференциальными уравнениями, правые часть которого составлена следующим образом:

$$d(F1)/dt = -k11*F11 - k12*F1\_F2 - k13*F1\_F3 - k14*F1\_F4$$

$$d(F2)/dt = k12*F1 - k22*F22 - k23*F2\_F3 - k24*F2\_F4$$

$$d(F3)/dt = k13*F1 - k23*F2\_F3 - k33*F33 - k34*F3\_F4$$

$$d(F4)/dt = F1\_F4 + F2\_F4 + F3\_F4$$

Решение этих дифференциальных уравнений осуществляется численным методом Эйлера с начальным значением  $dt = 1$  мсек.

Значение коэффициентов  $k$ , определяющих изменения грансостава, в общем случае зависят от многих параметров, в том числе времени измельчения, и могут быть определены только экспериментальным путем. В данной

модели они определены только как функция от соответствующих накопителей и вычисляются долей от соответствующих накопителей.

На рисунке 4 показано окно презентации модели, в котором отображена модель кинетики измельчения материала в терминах системной динамики и временной график, отображающий зависимости изменения грансостава и суммарной производительности по готовому продукту от времени.

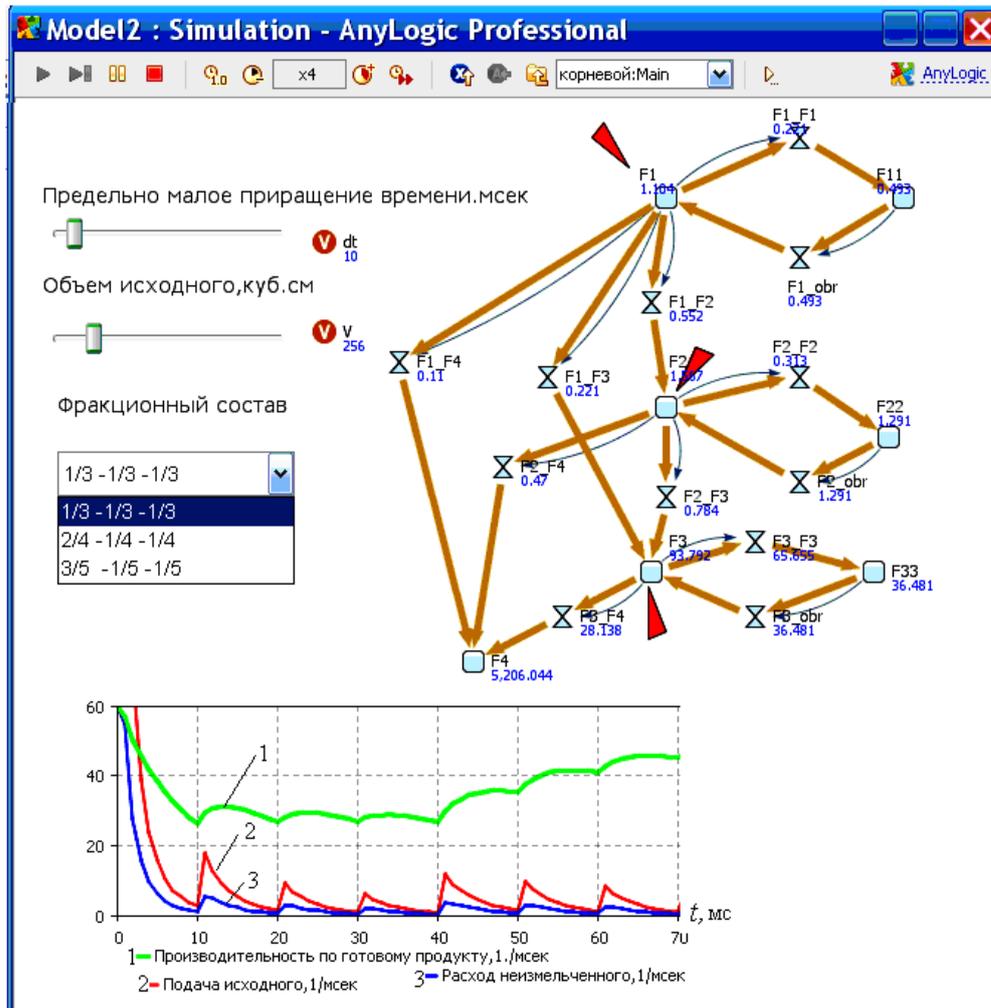


Рис. 4 – Окно презентации динамической модели

Модельные эксперименты показали, что производительность по готовому классу (кривая 1) зависит от грансостава исходного материала и режима подачи материала. При дискретной (порционной) оптимальной загрузке по-мольной камеры производительность измельчения растет (см. рис. 4 кривая 1 при  $t = 40 - 70$  мс). Увеличение крупности исходного материала (поток первой фракции) вызывает увеличение времени измельчения. Повышение требуемой дисперсности измельченного продукта (4 фракция) влечет за собой также увеличение времени измельчения.

**Выводы.** Исследования показали возможность адекватного описания процесса измельчения в замкнутой системе на основе комплексного моделирования всей системы измельчения и динамического моделирования кинетики измельчения фракций материала в помольной камере. На основе динамического моделирования кинетики измельчения материала в помольной камере определяется время измельчения для заданного выхода контрольного класса. Полученное время измельчения является связующим параметром двух моделей измельчения.

**Список литературы:** 1. *Прядко Н.С.* Имитационная модель замкнутого цикла измельчения минерального сырья / *Н.С. Прядко, Г.М. Саксонов, Е.В. Терновая* // Системные технологии. Региональный межвузовский сборник научных трудов. – Днепропетровск, 2014. – Вып. 3. – С. 19 – 25. 2. *Карпов Ю.Г.* Имитационное моделирование систем. Введение и моделирование с AnyLogic 5 / *Ю.Г. Карпов.* – С-Пб.: БХВ-Петербург, 2005. – 400 с. 3. *Пеньков В.Б.* Кинетика процесса измельчения дисперсных частиц / *В.Б. Пеньков, Н.В. Ведерников* // ДАН СССР. – 1989. – Т. 307, № 2. – С. 401 – 405. 4. *Смирнов С.Ф.* Разработка научных основ процессов формирования фракционных массопотоков в технологических системах измельчения: автореф. дисс. на соискание учен. степени д-ра техн. наук: спец. 05.02.13 «Машины, агрегаты и процессы» / *С.Ф. Смирнов.* – Ярославль, 2009. – 35 с.

**Referens:** 1. *Prjadko N.S.* Imitacionnaja model' zamknutogo cikla izmel'chenija mineral'nogo syr'ja / *N.S. Prjadko, G.M. Saksonov, E.V. Ternovaja* // Sistemnye tehnologii. Regional'nyj mezhvuzovskij sbornik nauchnyh trudov. – Dnepropetrovsk, 2014. – Vyp. 3. – S. 19 – 25. 2. *Karpov Ju.G.* Imitacionnoe modelirovanie sistem. Vvedenie i modelirovanie s AnyLogic 5 / *Karpov Ju.G.* – St.-Peterburg: BHV-Peterburg, 2005. – 400 s. 3. *Pen'kov V.B.* Kinetika processa izmel'chenija dispersnyh chastic / *V.B. Pen'kov, N.V. Vedernikov* // DAN SSSR. – 1989. – Vol. 307, № 2. – S. 401 – 405. 4. *Smirnov S.F.* Razrabotka nauchnyh osnov processov formirovanija frakcionnyh massopotokov v tehnologicheskikh sistemah izmel'chenija: avtoref. diss. na soiskanie uchen. stepeni d-ra tehn. nauk: spec. 05.02.13 «Mashiny, agregaty i processy» / *S.F. Smirnov.* – Jaroslavl', 2009. – 35 s.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.09.14*

УДК 622.73

**Имитационная модель кинетики тонкого измельчения материалов / Н.С. ПРЯДКО, Г.М. САКСОНОВ, Е.В. ТЕРНОВАЯ** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 89 – 98. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

З огляду на високу енергоємність тонкого подрібнення, необхідно розробити умови досягнення оптимального рівня продуктивності млинів тонкого млива при дотриманні необхідного виходу продукту контрольного класу й зниженні енергоємності процесу. На базі системи програмування AnyLogic розроблено комплекс двох моделей, які описують технологію замкнутого циклу тонкого подрібнення матеріалів, що включає дискретно-подійний підхід до імітаційного моделювання всього технологічного процесу подрібнення та динамічне моделювання кінетики фракційного складу матеріалу в помольній камері млина

**Ключеві слова:** замкнутий цикл, тонке подрібнення, динамічне моделювання, фракційний склад

**Imitating kinetics model of material fine grinding / N.S. PRYADKO, G.M. SAKSONOV, E.V. TERNOVAYA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 89 – 98. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.**

Taking into account high power consumption of thin grinding, it is necessary to develop achievement conditions of mill optimum productivity level of a thin grinding at observance of a necessary output of a control class product and process power consumption decrease. On the basis of programming system AnyLogic the complex of two models describing technology of the closed cycle of fine grinding of materials, the approach including discretely – events for imitating modeling all technological grinding process and dynamic modeling of material fractional structure kinetics in the mill chamber is developed.

**Key words:** closed cycle, fine grinding, dynamic modeling, breakup

УДК 681.5:004.896

**А.Н. РАССОХА**, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**А.А. СЕНДЕРОВ**, вед. научн. сот. ГосНИИ «УкрНДИЦемент», Харьков,  
**И.В. ДМИТРЕНКО**, директор ГосНИИ «УкрНДИЦемент» Харьков

## **СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБУЧЕНИЯ СПЕЦИАЛИСТОВ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЦЕМЕНТНО-СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ**

Рассматриваются вопросы современной технологии обучения специалистов, по приготовлению цементно-сырьевых смесей заданного состава. Базой для этого является компьютерный тренажёр на основе имитационной модели технологического процесса приготовления цементно-сырьевых смесей. Это позволяет отрабатывать моторно-рефлекторные навыки и реакции обучаемых технологов на штатные и нештатные ситуации, тем самым, повышать квалификацию этих специалистов.

**Ключевые слова:** цементно-сырьевая смесь, технология, математическая модель, компьютерная имитационная модель, учебный процесс, компьютерный тренажёр, интерфейс, операторы-технологи.

Современные нефтехимические комплексы, энергетические предприятия (АЭС, ТЭЦ, ГЭС), цементные заводы, горнорудные и обогатительные предприятия представляют собой объекты повышенной опасности. Это связано со стохастической природой используемого сырья, промежуточных и конечных продуктов. Такая особенность накладывает на инженерно-технический персонал определенную ответственность, т.е. необходимость принимать решения в реальном времени (онлайн), зачастую в экстремальных

или аварийных ситуациях. Например, по данным зарубежной печати, в области нефтехимии, в 26 % случаев, виновниками аварии являются операторы (можно вспомнить отечественный Чернобыль), при этом ущерб от каждой аварии может достигать миллионов и миллиардов долларов.

Поэтому, как показывает зарубежный и отечественный опыт, задача обучения и переподготовки операторов-технологов становится всё более актуальной, и решать её надо с помощью специализированных систем имитационного моделирования химико-технологических систем [1,2] и компьютерных тренажёров, принципиальная схема одного из них показана на рисунке 1.

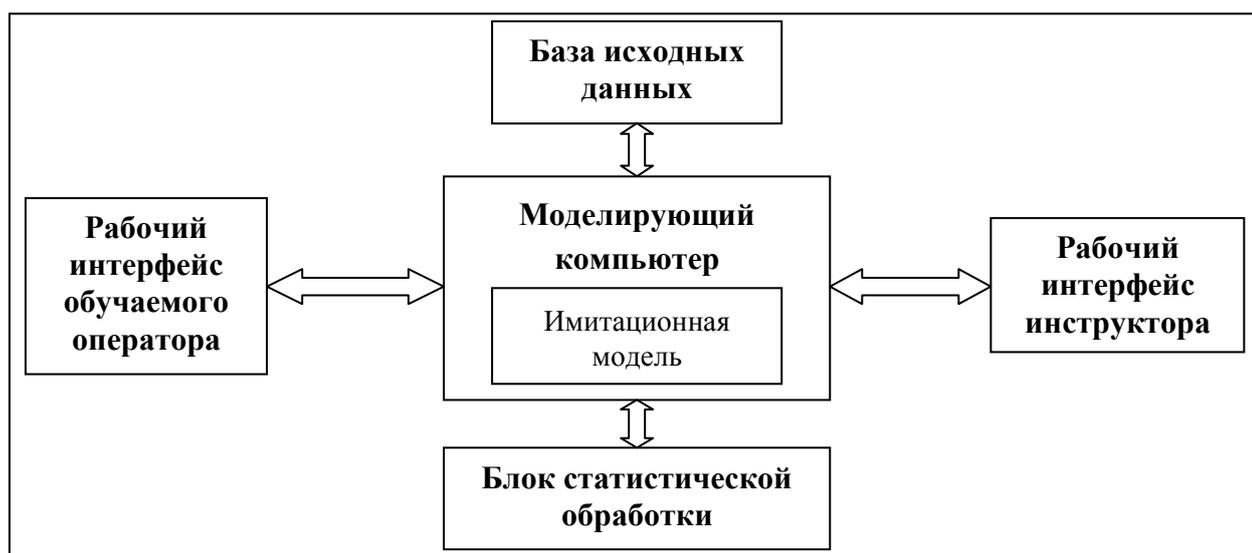


Рис. 1 – Структура современного компьютерного тренажёра

А такая ускоренная «практическая обкатка» операторов-производственников на тренажёре (или бизнес-образование) ориентирована на решение актуальных практических проблем, достижение конкретных результатов «здесь и сейчас». Если для традиционной системы обучения характерны «размытые», отдаленные цели – освоение, формирование, изучение, обучение «впрок», то для бизнес-образования характерна ориентация на формирование конкретных умений и навыков, необходимых для выполнения четко поставленных производственных задач. Именно в этом – залог его эффективности.

Поэтому в данной работе рассматриваются вопросы построения современной технологии обучения производственному процессу приготовления цементно-сырьевых смесей на базе компьютерного тренажёра.

Основой технологии получения цемента гарантированного качества служит, как известно, стабильность состава и свойств цементно-сырьевой

смеси. Приготовление таких смесей возможно только при точном дозировании в сырьевые мельницы исходных компонентов известного химического состава. При этом, в технологической цепочке получения цемента, сама задача получения смеси заданного химического состава встречается дважды или трижды, в зависимости от технологической схемы карьера и сырьевого передела [3].

Поэтому качество готовой смеси обеспечивается либо дозировкой смесей промежуточного состава, либо предварительно усреднённых в складах (или шламбассейнах) исходных сырьевых материалов, поступающих из экскаваторных забоев[4].

Нами, на основе ранее выполненных исследований[5], разработана компьютерная программа «Корректировка химического состава цементно-сырьевой смеси».

Эта программа позволяет стабилизировать качество приготавливаемой смеси и сократить время её приготовления.

А это, соответственно позволяет уменьшить расходы электроэнергии на работу насосов, сжатого воздуха на перемешивание, расходы на транспортирование дополнительных корректирующих добавок, оптимально планировать работу карьеров по добыче сырья, не допуская перепроизводства или, недостатку сырья и т.д.

Разумеется, что для работы с такой компьютерной программой от технолога-оператора (или химика-технолога) требуется достаточно высокий уровень квалификации и обладание соответствующим уровнем компьютерной подготовки и достаточно быстрыми моторно-рефлекторными реакциями на изменения конкретной производственной ситуации.

Теоретической основой компьютерного тренажёра является математическая модель процесса смешивания, которая строится на базе уравнений баланса массы сырья, воды, содержания отдельных химических оксидов, заданных значений технологических модулей (КН, силикатного и глинозёмного) [6].

В таблице 1 представлены уравнения процесса смешивания как для статического состояния (статика процесса), так и в состоянии изменения (динамики процесса). При этом, имитационная модель технологической цепочки строится на базе теории кусочно-линейных агрегатов [7], а применительно к цементному производству, дополнительно учитываются случайные колебания параметров процесса смешивания [8].

Сама по себе имитационная модель-тренажёр представляет собой комплекс взаимосвязанных программ для автоматизированного рабочего места сменного химика-технолога в сырьевом цеху, цеху помола клинкера или центральной заводской лаборатории.

Таблица 1 – Математические модели процесса получения цементно-сырьевых смесей заданного химического состава.

Статика	Динамика
$\bar{R}_j = \sum_{i=1}^n \bar{d}_i \times \bar{R}_{ij}$	$\Delta R_j = \frac{1}{\lambda_0} \left\{ \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\bar{R}_{ij} - R_{ij}[P_1(t)]}{\prod_{l=1}^L \lambda_{li}} \times \{U \times \bar{d}_i + \delta[P_2(d_i)]\} \right\} \right\}$

Условные обозначения:  $\bar{R}_j$  – среднее значение  $j$ -го химического оксида в  $i$ -м сырьевом компоненте;  $n$  – количество сырьевых компонент;  $\bar{d}_i$  – средняя дозировка  $i$ -го сырьевого компонента;  $\bar{R}_{ij}$  – среднее значение  $j$ -го химического оксида в  $i$ -м сырьевом компоненте;  $\Delta R_j$  – отклонение от среднего значения колебаний химического оксида  $R_j$ ;  $\lambda_0$  – усреднительная способность конечного гомогенизатора;  $\lambda_{lj}$  – усреднительная способность промежуточного гомогенизатора на  $l$ -й стадии для  $R_j$  оксида  $i$ -го сырьевого компонента;  $\bar{R}_{lj}$  – среднее значение оксида  $R_j$  на  $l$ -й стадии переработки  $i$ -го сырьевого компонента;  $R_{lj}[P_1(t)]$  – текущее значение  $j$ -го оксида  $R_{lj}$  на  $l$ -й стадии переработки  $i$ -го сырьевого компонента, подчинённое  $P_1(t)$  закону распределения вероятностей;  $U$  – функционал управления, оказывающий влияние на изменения корректирующих дозировок  $d_i$   $i$ -го сырьевого компонента,  $\delta[P_2(d_i)]$  – ошибка дозирования, подчинённая  $P_2$  закону распределения вероятностей для  $i$ -го сырьевого компонента.

Тренажер содержит:

1) динамическую имитационную модель технологических процессов смешивания и усреднения цементно-сырьевых смесей, позволяющую проводить машинные эксперименты работы оборудования, с учётом случайных возмущений и помех;

2) многооконный интерфейс (рис. 2), позволяющий сменному химику-технологу на мониторе наглядно видеть состояние процесса;

3) ряд сценариев аварийных ситуаций для проведения тренировки стажёров, демонстрации аварий, показа правильных действий (рис. 3).

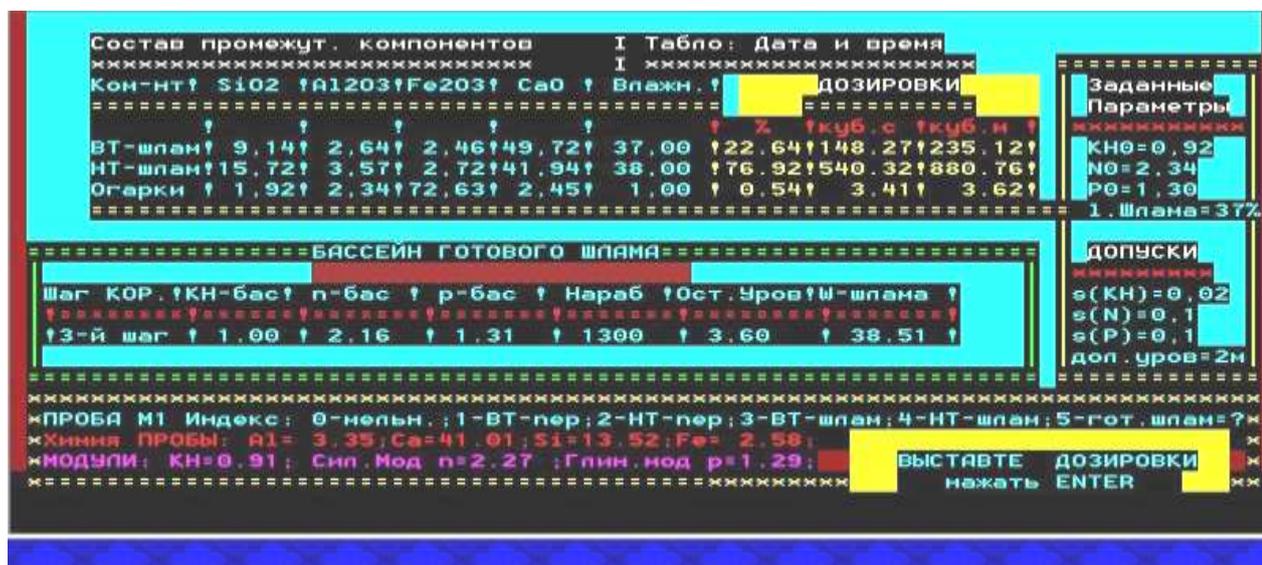


Рис. 2 – Современный рабочий интерфейс программы «Корект»

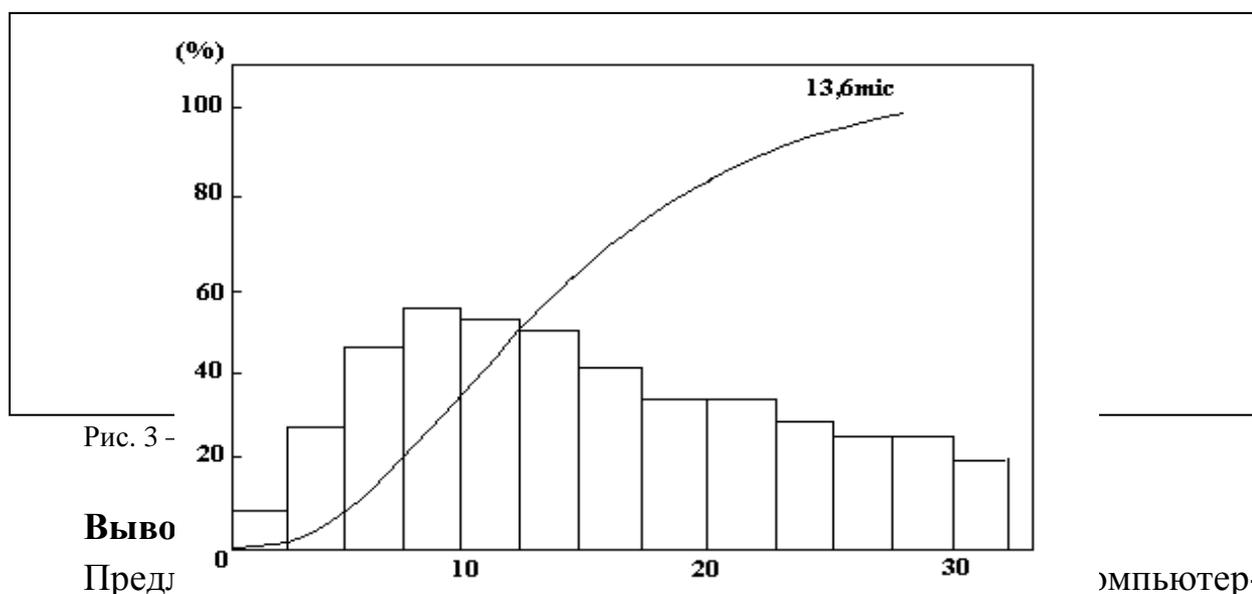


Рис. 3 -

ной программы корректировки процесса приготовления цементно-сырьевых смесей заданного состава при мокром и сухом способах производства (как для поточной, так и порционной технологии). Эта компьютерная программа может быть использована в качестве учебного тренажера для подготовки операторов-технологов. Несомненное преимущество тренажера заключается в безопасности обучения, поскольку действия стажера на реально-действующем технологическом оборудовании иногда не просто нежелательно, но и опасно.

**Список литературы:** 1. Официальный сайт UniSim Design: <https://www.honeywellprocess.com/en-US/pages/default.aspx>. 2. Компьютерне моделювання в хімії та технологіях: I наук.-практ. конф. з міжнародною участю, 12-16 трав. 2008 р.: тези доп. / М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т України «КПІ», Черкаський держ. техн. ун-т, Черкаське регіон. відділ. Укр. Техн. Академії. – Черкаси:

Черкаський ЦНТЕІ, 2008. – 284 с. **3.** Данюшевський С.І. Основи технології приготування портландцементних сировинних сумішей / [С.І. Данюшевський, Г.Б. Егоров, Л.В. Белов, Ю.В. Никифоров]. – Л.: Стройиздат, 1971. – 183 с. **4.** Панасенко А.І. Прогнозування коливань хімічного складу сировини в екскаваторних забоях / А.І. Панасенко, А.А. Сендеров, П.П. Шепитько // Цемент України. –1998. – № 1. – С. 29 – 31. **5.** Сорокін О.В. Приготування сировинного шламу в потоці з використанням сучасних ПЕВМ / О.В. Сорокін, А.А. Сендеров, І.М. Тинніков // Цемент України. –1997. – № 1. – С. 24 – 28. **6.** Бутт Ю.М. Технологія цементу і інших вяжучих матеріалів / Ю.М. Бутт. – М.: Стройиздат, 1964. – 352 с. **7.** Бусленко Н.П. Лекції по теорії складних систем / Н.П. Бусленко, І.Н.Коваленко, В.В.Калашников. – М.: Советское радио, 1973. – С. 346. **8.** Сендеров А.А. Основи розрахунку чутливості та стійкості проектуваних технологічних схем цементного виробництва методом імітаційного моделювання / А.А. Сендеров, М.А. Вердіян // Труды Ницементу. – 1984. – Вып. 82. – С. 90 – 111.

**References:** **1.** Oficial'nyj sajt UniSim Design: <https://www.honeywellprocess.com/en-US/pages/default.aspx>. **2.** Komp'yuterne modelyuvannya v khimiyi ta tekhnolohiyakh: I nauk.-prakt. konf. z mizhnarodnoyu uchastyu, 12-16 trav. 2008 r.: tezy dop. / M-vo osvity i nauky Ukrayiny, Nats. tekhn. un-t Ukrayiny «KPI», Cherkas'kyu derzh. tekhn. un-t, Cherkas'ke rehion. viddil. Ukr. Tekhn. Akademiyi. – Cherkasy: Cherkas'kyu TsN-TEI, 2008. – 284 s. **3.** Danjushevskij C.I. Osnovy tehnologii prigotovlenija portlandcementnyh syr'evyh smesej / [C.I. Danjushevskij, G.B. Egorov, L.V. Belov, Ju.V. Nikiforov]. – Leningrad: Strojizdat, 1971. – 183 s. **4.** Panasenko A.I. Prognozirovanie kolebanij himicheskogo sostava syr'ja v jekskavatornyh zabojah / A.I. Panasenko, A.A. Senderov, P.P. Shepit'ko // Cement Ukrainy. – 1998. – № 1. – S. 29 – 31. **5.** Sorokin O.V. Prigotovlenie syr'evogo shlama v potoke s primeneniem sovremennyh PjeVM / O.V. Sorokin, A.A. Senderov, I.M. Tynnikov // Cement Ukrainy. – 1997. – № 1. – S. 24 – 28. **6.** Butt Ju.M. Tehnologija cementa i drugih vjazhushchih materialov / Ju.M. Butt. – Moscow: Strojizdat, 1964. – 352 s. **7.** Buslenko N.P. Lekcii po teorii slozhnyh sistem / N.P. Buslenko, I.N. Kovalenko, V.V. Kalashnikov. – Moscow: Sovetskoe radio, 1973. – S. 346. **8.** Senderov A.A. Osnovy raschjota chuvstvitel'nosti i ustojchivosti proektiruemyh tehnologicheskikh shem cementnogo proizvodstva metodom imitacionnogo modelirovanija / A.A. Senderov, M.A. Verdijan // Trudy Niicementa. – 1984. – Vyp. 82. – S. 90 – 111.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.06.14*

УДК 681.5:004.896

**Современная технология обучения специалистов по производству цементно-сырьевых смесей / А.Н. РАССОХА, А.А. СЕНДЕРОВ, И.В. ДМИТРЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 98 – 104. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.**

Розглядаються питання сучасної технології навчання фахівців з готування цементно-сировинних сумішей заданого складу. Базою для цього є комп'ютерний тренажер на основі імітаційної моделі технологічного процесу готування цементно-сировинних сумішей. Це дозволяє відпрацьовувати моторно-рефлекторні навички та реакції навчаємих технологів на штатні й позаштатні ситуації, тим самим, підвищувати кваліфікацію цих фахівців.

**Ключові слова:** цементно-сир'єва суміш, технологія, математична модель, комп'ютерна імітаційна модель, навчальний процес, комп'ютерний тренажер, інтерфейс, оператори-технологи.

**Modern technology of the education specialist on production cement raw materials mixtures / A.N. RASSOHA, A.A. SENDEROV, I.V. DMITRENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 98 – 104. – Bibliogr.: 8. – ISSN 2079-0821.**

They are considered questions to modern technology of the education specialist on preparation cement-raw materials mixtures of the given composition. The base for this is a computer simulator on base of the simulation model of the technological process of the preparation cement-raw materials mixtures. This allows to perfect motor-reflex skills and reactions trained technologist on staff and no-staff to situations, hereunder, raise the qualification these specialist.

**Keywords:** cement-raw materials mixture, technology, mathematical model, computer simulation model, scholastic process, computer simulator, interface, operators-technologists.

УДК 541.123.2-666.3

**Г.К. САФРАЛИЕВ**, д-р физ.-мат. наук, проф., ФГБОУ ВПО «ДГУ»,  
Махачкала, Россия,

**Ш.Ш. ШАБАНОВ**, канд. техн. наук, доц., ФГБОУ ВПО «ДГУ»,  
Махачкала, Россия,

**Г.Д. КАРДАШОВА**, канд. физ.-мат. наук, доц., ФГБОУ ВПО «ДГУ»,  
Махачкала, Россия,

**Р.Р. АХМЕДОВ**, инж., ФГБОУ ВПО «ДГУ» Махачкала, Россия

## **ВЫСОКОПЛОТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ**

Работа посвящена установлению закономерностей синтеза и технологических аспектов образования керамических материалов на основе карбида кремния и нитрида алюминия методом горячего прессования, а также исследованию ее структурных свойств. В работе приведены результаты фазового анализа керамического образца SiC – AlN (70 вес. % SiC), полученного методом горячего прессования при использовании технического карбида кремния.

**Ключевые слова:** карбид кремния, нитрид алюминия, керамические материалы, горячее прессование, спекание, структура, фазовый анализ.

Среди керамических материалов конструкционного назначения особое место принадлежит композиционным материалам SiC – AlN, которые сочетают высокий уровень характеристик, присущих индивидуальным компонентам.

Традиционным способом формования изделий из порошка карбида кремния является метод горячего прессования [1]. Как правило, при горячем прессовании нужны температуры  $\approx 0,5 \div 0,7 T_{пл}$  ( $T_{пл}$  – температура плавления материала порошка), давления  $\approx 100$  МПа, при этом процесс формования длится от десятков минут до нескольких часов [2]. Система SiC – AlN интересна и тем, что в ней могут образоваться твердые растворы [3].

При получении керамических карбидокремниевых материалов требуется применение различных технологических приемов, обеспечивающих получение керамики заданного состава, структуры и комплекса полезных свойств. Для получения исследуемой керамики SiC – AlN использовался технический карбид кремния, поскольку применение чистых порошков SiC ведет к усложнению технологии и дороговизне конечного продукта. Рентгеноструктурные исследования отмытого порошка карбида кремния M5, M20 показали наличие  $\alpha$ -модификации политапа 6H (преобладающее) и 15R.

Чтобы исключить намол Fe в качестве мелющих тел использовались корундовые шары. Порошок SiC перемалывали с добавкой AlN в мельницах, футерованных плитками из реакционно-спеченного карбида кремния. В этом случае основной примесью, попадающей в SiC-порошок является кремний, который может ухудшить свойства керамики на основе карбида кремния. Поэтому процесс спекания проводился в азотной среде. При этом азот взаимодействовал при высоких температурах со свободным кремнием и связывал его, образуя соединение  $Si_3N_4$ . Тонкое измельчение порошков SiC (механоактивация) является широко применяемым технологическим приемом, существенно улучшающим процесс спекания. Другой важной технологической операцией при получении керамики является равномерное распределение добавок (AlN) и максимальная плотность исходных сырьевых заготовок.

Для отбора более мелких фракций порошки SiC отстаивались в дистиллированной воде и затем центрифугировались. Скорость вращения центрифуги составляла 5000 об/мин. После промывания в дистиллированной воде, прокаливания в среде Ar при 1200 °C получали готовые порошки (рис.1 а, б).

Порошок нитрида алюминия, применяемый в качестве второго компонента в керамике SiC – AlN, был получен плазмохимическим методом в КСТБ «Неорганических материалов» ИНХ АН Латвии. Химический состав порошка нитрида алюминия: N масс. % 33,6, Al<sub>своб.</sub> масс.% – 0,7.

На рис. 2 представлен гранулометрический анализ плазмохимического порошка нитрида алюминия.

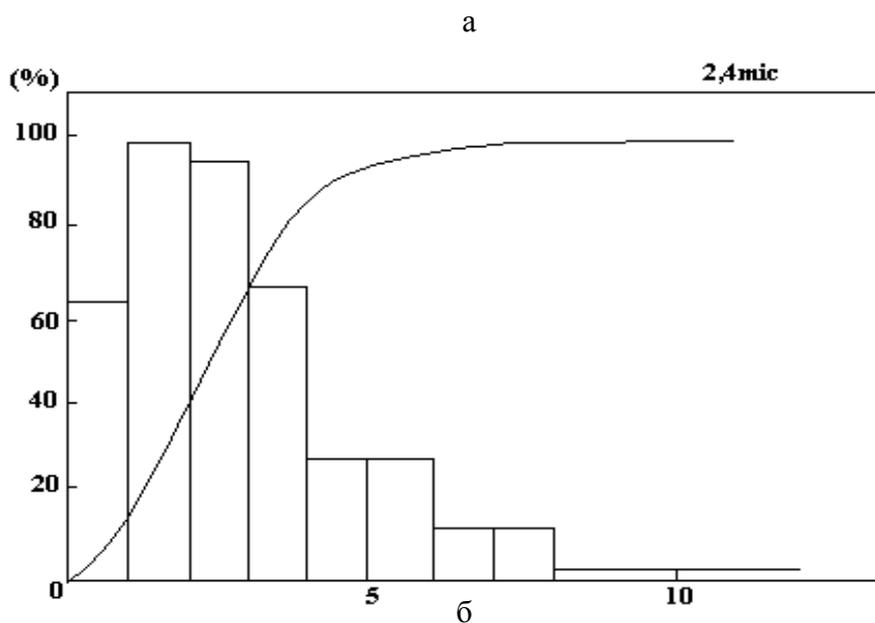


Рис. 1 – Дифференциальное распределение отмытого порошка карбида кремния с исходной дисперсностью: а – 5 мкм, б – 20 мкм после перемолки и центрифугирования.

Используя вышеперечисленные технологические приемы, были получены опытные партии образцов высокоплотной керамики на основе карбида кремния методом горячего прессования следующих составов (табл. 1).

Таблица 1 – Плотность и политипный состав керамики SiC-AlN.

№	$\rho \times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	Политип	T, К	% вес. AlN
1	3,165 ± 0,01	6Н,15R	2170	10
2	3,212 ± 0,01	6Н,15R	2170	30
3	3,217 ± 0,01	2Н,4Н	2170	50
4	3,221 ± 0,01	2Н	2170	70
5	3,223 ± 0,01	2Н	2170	90

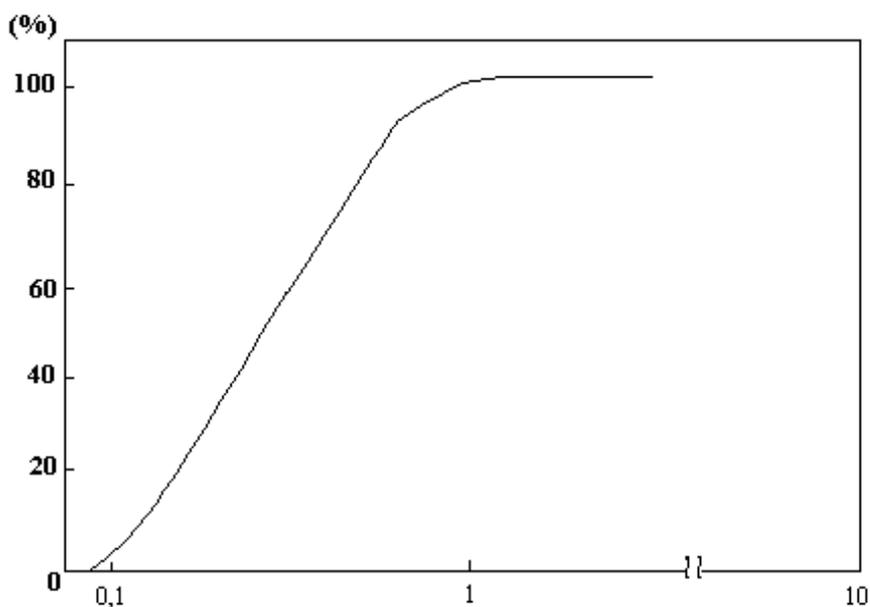


Рис. 2 – Гранулометрический анализ плазмохимического нитрида алюминия

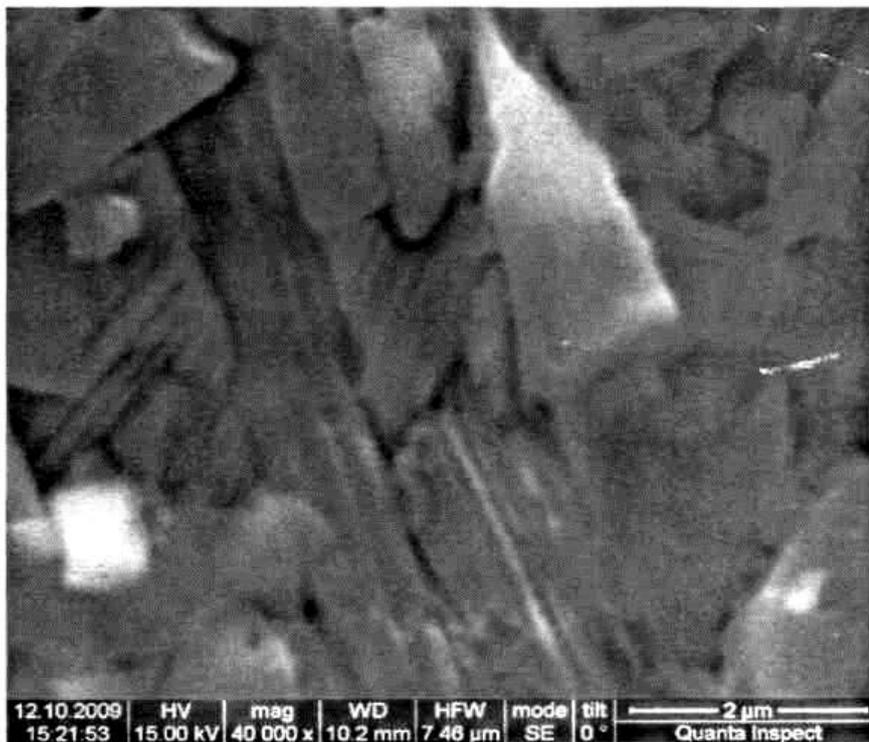
Целью работы также было исследование структурных особенностей керамики SiC – AlN, исследование процессов структурообразования и фазовых превращений в керамических материалах на основе карбида кремния.

Для исследования микроструктуры керамики в данной работе был использован метод растровой электронной микроскопии. На РЭМ можно исследовать общий характер структуры всей поверхности объекта при малых увеличениях и детально изучить любой интересующий исследователя участок при больших увеличениях. Большая разрешающая способность РЭМ при работе в режиме регистрации вторичных электронов служит причиной того, что именно он используется при изучении топографии поверхности (поверхность излома, протравленного шлифа и др.). При формировании изображения в режиме детектирования вторичных электронов появление композиционного контраста невелико. Для проведения микроструктурного анализа керамического образца растровый электронный микроскоп работал в режиме SE (режим вторичных электронов). Угол падения сфокусированного пучка –  $0^\circ$ , то есть при нормальном падении пучка.

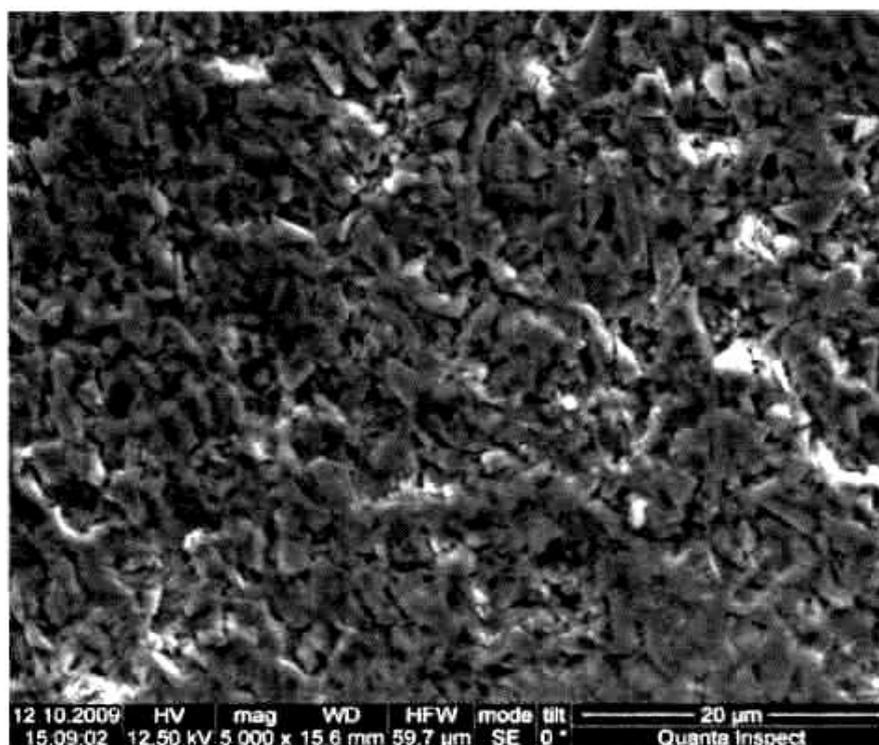
Перед испытанием образцы были тщательно очищены, чтобы не образовывались газообразные продукты, затрудняющие получение требуемого вакуума для работы микроскопа. Очистка образца проводилась в различных растворителях с использованием ультразвука.

На рис. 3 показана морфология исследуемого керамического образца при значениях ускоряющего напряжения 12,5 и 15 кВ. Средний размер зерна

по полученным данным составляет 2 – 5 мкм. Присутствуют также нанозерна размерами менее 100 нм.



а



б

Рис. 3 – Морфология образца керамики SiC – AlN (30 вес. % AlN): а – при  $U = 15$  кВ, б – при  $U = 12.5$  кВ.

Качественный химический анализ образца керамики SiC – AlN на элементы Si, Al, N, C был проведен с помощью методов растровой электронной микроскопии при разрешении детектора – 127 эВ. Излучение проводилось по самым ярким спектрам в режиме Ka. Используемый метод требует предварительного травления шлифа, поэтому для снятия нарушенных слоев образец керамики подвергался химическому травлению в расплаве KOH при температуре 750 К в течение 20 минут при периодическом перемешивании. Это позволило добиться полного стравливания нарушенных слоев и получения почти зеркальной поверхности, что позволило одновременно осуществить локальный микрорентгеноспектральный анализ химического состава образца.

Для анализа было выбрано самое крупное зерно. Брался средний спектр излучения по всему образцу. Скорость счетчика детектора пропорциональна концентрации того элемента, содержание которого определяется.

Как видно из изображения, полученного с помощью данной методики (рис. 4), исследуемая частица с размером ~ 1 мкм содержит значительное количество кремния и углерода, и малое количество алюминия и азота. По периферии этого зерна наблюдается увеличение концентрации алюминия и азота, что говорит об образовании твердого раствора карбида кремния с нитридом алюминия в приповерхностном слое.

Фазовый анализ играет важнейшую роль при получении и исследовании свойств получаемого материала. Особый интерес представляет фазообразование в горячепрессованном карбиде кремния. На структуру и состав SiC–керамики при этом влияют различные среды и температуры спекания, а также доля содержания минерализирующих и модифицирующих добавок.

В работе приведены результаты фазового анализа керамического образца SiC – AlN (70 % вес. SiC), полученного методом горячего прессования при использовании технического карбида кремния.

Исследование проводилось методом растровой электронной микроскопии с помощью РЭМ Quanta Inspect. Эффект композиционного контраста позволяет на РЭМ наблюдать и ранжировать по среднему атомному номеру имеющиеся в образце фазы.

Используя метод композиционного контраста РЭМ можно выявить фазы, границы зерен и установить характер распределения элементов по сечению зерна, химический состав различных включений. Наблюдаемый зеренный контраст используется для выявления различных дисперсных фаз.

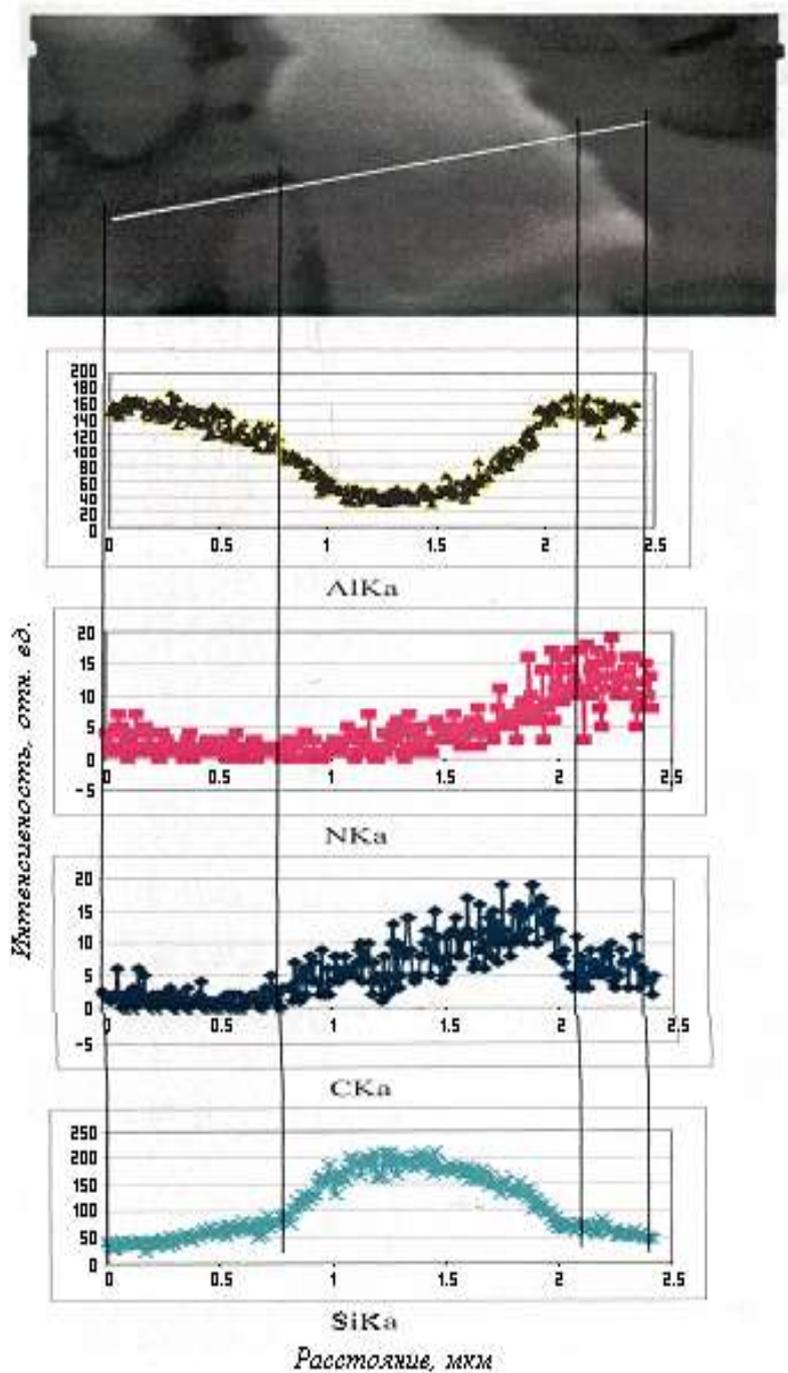
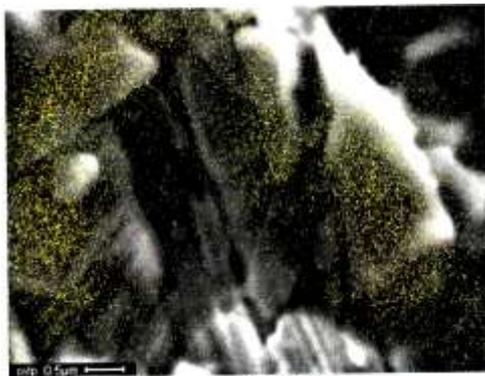


Рис. 4 – Результаты элементного анализа керамики SiC – AlN (30 вес. % AlN)

В результате исследований были получены фотографии морфологии образца с распределением фаз по всему образцу (рис. 5).

На рисунке 5 видно, что углерод распределен равномерно по всему образцу, а кремний распределился в виде карбидных цепочек.

Полученные результаты позволяют установить закономерности синтеза композитной керамики на основе карбида кремния и нитрида алюминия методом горячего прессования, а также оптимизировать технологию ее получения.



SE+SiKa

а



SE+CKa

б

Рис. 5 – Результаты фазового анализа керамики SiC – AlN (30 % вес. AlN): а – распределение фазы Si, б – распределение фазы C.

*Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрнауки России в сфере научной деятельности.*

**Список литературы:** 1. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин. – М.: Металлургия, 1977. – 216 с. 2. Гегузин Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1984. – 311 с. 3. Сафаралиев Г.К. Состав, структура и диэлектрические свойства керамических материалов системы SiC – AlN / [Г.К. Сафаралиев, Ш.Ш. Шабанов, С.А. Садыков и др.] // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 33 – 37.

**Referens:** 1. Gnesin G.G. Karbidokremnievye materialy / G.G. Gnesin. – Moscow. : Metallurgija, 1977. – 216 s. 2. Geguzin Ja.E. Fizika spekanija / Ja.E. Geguzin. – Moscow: Nauka, 1984. – 311 s. 3. Safaraliev G.K. Composition, structure, and dielectric properties of SiC-AlN ceramic materials / [G.K. Safaraliev, Sh.Sh. Shabanov, S.A. Sadykov i dr.] // Inorganic Materials. – 2013. – Vol. 49, № 1. – P. 57 – 61.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.07.2014*

УДК 541.123.2-666.3

**Высокоплотные керамические материалы на основе карбида кремния с добавками нитрида алюминия // Г.К. САФАРАЛИЕВ, Ш.Ш. ШАБАНОВ, Г.Д. КАРДАШОВА, Р.Р. АХМЕДОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 104 – 112. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.**

Роботу присвячено встановленню закономірностей синтезу і технологічних аспектів утворення керамічних матеріалів на основі карбиду кремнію та нітриду алюмінію методом гарячого пресування, а також дослідженню її структурних властивостей. В роботі наведено результати фазового аналізу керамічного зразку SiC – AlN (70 % ваг. SiC), одержаного методом гарячого пресування при використанні технічного карбиду кремнію.

**Ключові слова:** карбід кремнію, нітрид алюмінію, керамічні матеріали, гаряче пресування, спікання, структура, фазовий аналіз.

**High-density ceramic materials based on silicon carbide with additions of aluminum nitride / G.K. SAFARALIEV, SH.SH. SHABANOV, G.D. KARDASHOVA, R.R. AHMEDOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 104 – 112. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.**

Work is devoted to establishment of regularities of synthesis and technological aspects of formation of ceramic materials on the basis of carbide of silicon and aluminum nitride by a method of hot pressing, and also to research of its structural properties. Results of the phase analysis of a ceramic sample of SiC – AlN are given in work (70 % weight. SiC), the hot pressing received by a method when using technical carbide of silicon.

**Keywords:** silicon carbide, aluminum nitride, ceramic materials, hot pressing, agglomeration, structure, phase analysis.

УДК 666.762

**Г.Д. СЕМЧЕНКО**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,

**В.В. ПОВШУК**, асп. НТУ «ХПІ»,

**О.М. БОРИСЕНКО**, канд. техн. наук, ст. препод., ХНЕУ, Харків,

**О.Є. СТАРОЛАТ**, наук. співроб., НТУ «ХПІ»

## **ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОГО МОДИФІКАТОРА НА ВЛАСТИВОСТІ ПЕРИКЛАЗОВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВМІСТОМ 15 – 20 % ГРАФІТУ**

**Вступ.** Впровадження нових технологічних процесів в металургії суттєво впливає на стан вогнетривкої промисловості [1].

Інтенсифікація технологічних процесів при виробництві та переробці сталі ставить вогнетривкі футерівки в більш жорсткі умови в процесі служби в металургійних агрегатах: конвертерах, ковшах, електропечах, установках піч-ківш тощо [2].

Проблеми підвищення якості металу, покращення техніко-економічних показників в металургійній промисловості пов'язано з рівнем виробництва та якості вогнетривких матеріалів [3].

У виробництві формованих вогнетривких виробів намітилася тенденція зменшення випуску до мінімуму звичайних вогнетривів, зниження виробництва матеріалів, в технології яких використовували пеки та кам'яновугільні

© Г.Д. Семченко, В.В. Повшук, О.М. Борисенко, О.Є. Старолат, 2014

смоли в якості зв'язок, зростає використання в металургії більш якісних окси-

дноуглецевих виробів, в першу чергу периклазовуглецевих [4, 5], використання яких дозволило значно підвищити стійкість футерівок металургійних агрегатів [6] за рахунок високих механічних, термічних та хімічних властивостей. Периклазовуглецеві вогнетриви мають велику перспективу широко використовуватися в металургії [7].

В технологіях периклазовуглецевих вогнетривів важливим є розробка нових комплексних антиоксидантів та армування наночастками вуглецевої зв'язки периклазовуглецевої матриці для підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей вогнетривів.

Зменшення окиснення вуглецю досягають шляхом використання в шихтах різних антиоксидантів, серед яких Mg, Si, Ni та Al, SiC тощо [8].

Для зменшення окиснення вуглецю у вогневогнетриві можливо створення покриття поверхні частинок вуглецю захисними шарами [9] оксидів ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  і  $ZrO_2$ , NiO) або карбідів (SiC).

Синтез та введення прекурсорів ніколвміщуючого антиоксиданту до складу периклазовуглецевих вогнетривів разом із Al та SiC, виявлення їх впливу на властивості та структуру матеріалу і його шлакостійкість представляє значний науковий та практичний інтерес.

Поставлено задачу розробки нового технологічного процесу виготовлення нанозпрочнених периклазовуглецевих вогнетривів з використанням золь-гель процесу для виготовлення комплексного модифікатора графіта.

Мета даної роботи – виявлення впливу комбінованого модифікатора фенолформальдегідної смоли – розчину золю з добавкою хлориду ніколу – на властивості периклазовуглецевих вогнетривів при використанні в шихті значної кількості (15 – 20 %) графіту.

**Експериментальна частина.** Периклазовуглецеві вогнетриви виготовляли із плавленого периклазу марки ПУК (MgO 98,96 %) трьох фракцій, лускатого графіту марки ГЕ (ГОСТ 7478-75), антиоксиданту Al ПА4 (ГОСТ 6058-78), фенолформальдегідної смоли порошкоподібної марки FP 6227 та рідкої марки СП 1001/2-1(ТУ У 24.1-30634438.002.:2003), уротропіну (ГОСТ 1381-73) та ЕТС-40 (ГОСТ 25371-84) і розчину  $NiCl_2$  (ГОСТ 4038-79) в якості модифікаторів рідкої смоли та графіту.

Склади шихт представлено в табл. 1.

Технологія виготовлення периклазовуглецевих зразків включає такі операції: зернисті фракції 2 – 1 і 1 – 0 мм периклазу покривали модифікованою фенолформальдегідною смолою, потім додавали вібропомел периклазу

(< 0,08 мм), ретельно перемішували, додавали наступні компоненти шихти: модифікований графіт, антиоксидант, порошкоподібну смолу, уротропін і ще раз ретельно перемішували до утворення гомогенної суміші. Загальний час перемішування складав 30 хв.

Смолу модифікували 1 % ЕТС-40, графіт – гідролізатом ЕТС–40/80 із 20 % розчином NiCl<sub>2</sub>.в мішалках. Графіт та гідролізат з 20 % р-ном NiCl<sub>2</sub> до шихти додавали згідно до плану повного факторного методу планування (табл. 2 ).

Зразки пресували на гідравлічному пресі П-125 при тиску 100 МПа. Після пресування зразки пров'ялювали 3 години. Термообробку зразків проводили в сушильній шафі при температурі 180 °С з витримкою 2 години за спеціальним режимом.

Таблиця 1 – Склади шихт периклазовуглецевих зразків

Компоненти в шихтах	Вміст компонентів, %, в шихтах				
	1	2	3	4	5
Плавлений периклаз фракції, мм:					
2 – 1	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0
1 – 0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
< 0,08	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Al пудра	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Уротропін	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Рідка ФФС марки FL 9831	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Порошкоподібна ФФС СП 1001 /2-1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Модифікатор (ЕТС–40)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Графіт	20,0	20,0	15,0	15,0	17,5
ЕТС 40/80 (з 20 % р-н NiCl <sub>2</sub> )	1,75	0,25	1,75	0,25	1,0

Таблиця 2 – Рівень варіювання змінних компонентів шихти

Компоненти		min	max
X <sub>1</sub>	Графіт	15	20
X <sub>2</sub>	ЕТС 40/80 з NiCl <sub>2</sub>	0,25	1,75

**Результати та їх обговорення.** Були визначені границя міцності при стисканні, відкрита поруватість, уявна щільність периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 180 °С (табл. 3).

Далі наведено матрицю планування ПФЕ (табл. 4) залежності «склад-межа міцності при стисканні» периклазовуглецевих зразків, де X<sub>1</sub> – графіт, X<sub>2</sub> – комплексний модифікатор, Y<sub>1</sub> –межа міцності зразків.

Таблиця 3 – Властивості периклазовуглецевих зразків термооброблених при температурі 180 °С

№ зразку	Міцність при стисненні, МПа			Відкрита поруватість, %			Щільність, г/см <sup>3</sup>		
	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_{\text{сер}}$	$\Pi_1$	$\Pi_2$	$\Pi_{\text{сер}}$	$\rho_1$	$\rho_2$	$\rho_{\text{сер}}$
1	20	20	20	12,3	12,6	12,45	2,63	2,62	2,625
2	22	22	22	12,5	12,7	12,6	2,62	2,63	2,625
3	20	17	18,5	13,7	14,1	13,9	2,65	2,64	2,645
4	22	21	21,5	15,1	13,5	14,3	2,61	2,67	2,64
5	21	14	17,5	12,2	11,5	11,85	2,63	2,66	2,645

Таблиця 4 – Матриця планування

N	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_1X_2$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_{\text{cp}}$
1	+	+	+	+	20	20	20
2	+	+	-	-	22	22	22
3	+	-	+	-	20	17	18,5
4	+	-	-	+	22	21	21,5

Розрахункове значення критерію Фішера:  $F_{\text{роз}} = 1,25/1,25 = 1$

Після перевірки адекватності отриманого рівняння за критерієм Фішера:  $F_{\text{табл}}(f_{\text{ад}} = 2, f_0 = 4) = 6,94, F_{\text{роз}} < F_{\text{табл}}$ , встановлено, що отримана модель адекватно описує процес.

Отримано рівняння регресії:

$$\bar{y}_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2,$$

где  $x_1 = \frac{z_1 - 20}{15}, x_2 = \frac{z_2 - 1,75}{0,25}$

Для залежності «склад – межа міцності при стисканні» периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 180 °С (рис. 1), отримано наступне рівняння регресії:

$$\bar{y}_{\text{міцність при } T = 180 \text{ °С}} = 29,25 - 5z_2$$

Аналіз рівняння показує, що при збільшенні кількості золь-гель композиції із добавкою хлориду ніколу, використаної для модифікування графіту, міцність матеріалу при стисканні після нагрівання при 180 °С зменшується,

що може бути пов'язано з підвищенням кількості виділеної води при термо-деструкції золь-гель композиції.

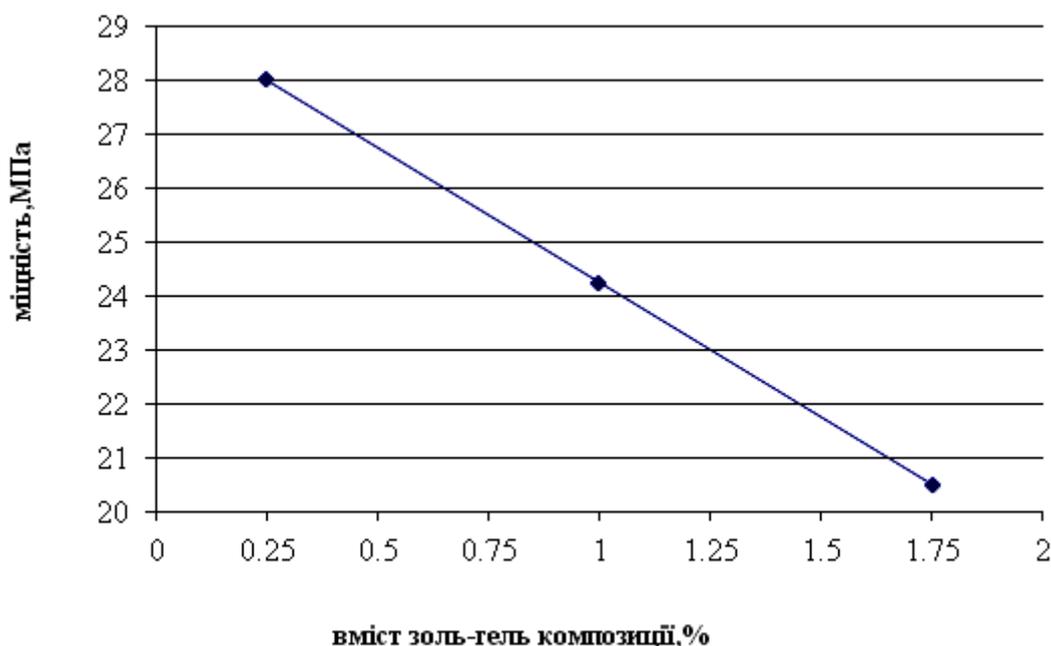


Рис. 1 – Залежність межі міцності при стисканні периклазовуглецевих вогнетривів, термооброблених при температурі 180 °С, від вмісту золь-гель композиції для модифікування графіту

Для залежності «склад – відкрита поруватість» периклазовуглецевих зразків (рис. 2), термооброблених при температурі 180 °С, отримано наступне рівняння регресії:

$$\bar{y}_{\text{поруватість при } T = 180 \text{ }^\circ\text{C}} = 12,26 - 0,052z_1$$

Поруватість периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 180 °С при збільшенні вмісту графіту у масі з 15 до 20 % зменшується всього на 0,25 %.

Зміна кількості введеного графіту з 15 до 20 % не впливає на міцнісні характеристики та поруватість периклазовуглецевих зразків, термооброблених при 180 °С, кількість введеного графіту і золь-гель композиції також не впливає на зміну уявної щільності периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 180 °С.

Введена комплексна золь-гель композиція на засаді гідролізату ЕТС-40 з розчином хлориду ніколу, як показали експерименти, не сприяла покращенню міцнісних характеристик периклазовуглецевих зразків при низько-

температурній термообробці

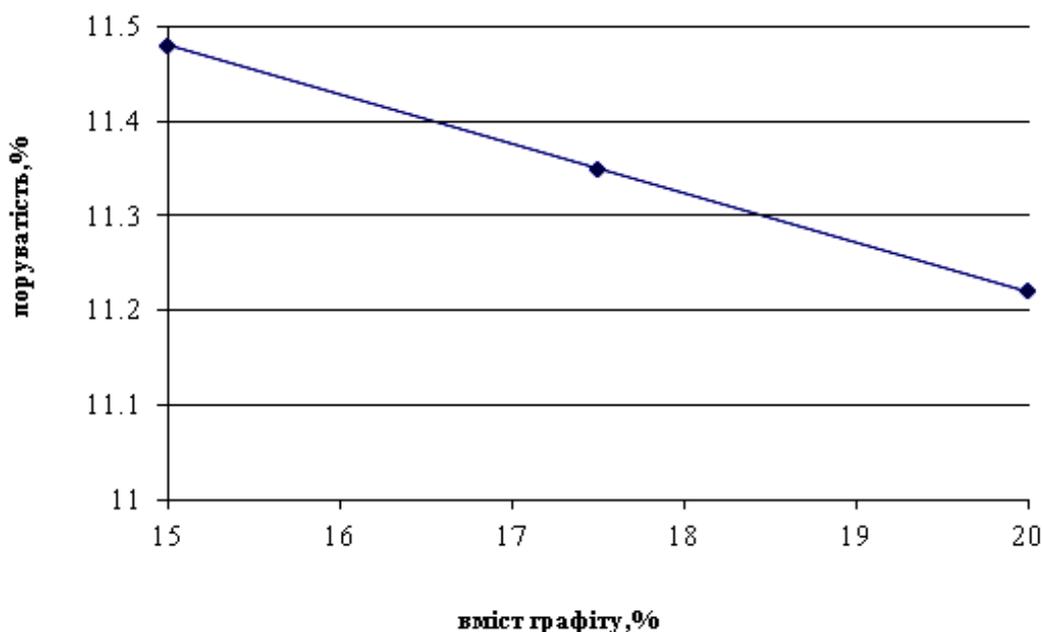


Рис. 2 – Залежність відкритої поруватості периклазовуглецевих вогнетривів, термооброблених при температурі 180 °С, від вмісту графіту, модифікованого ЕТС-40/80 + NiCl<sub>2</sub>, в шихті

Властивості периклазовуглецевих зразків після випалу при 1400 °С представлено в табл. 5.

Таблиця 5 – Властивості периклазовуглецевих зразків, випалених при температурі 1400 °С

№	Міцність при стисненні, МПа			Відкрита поруватість, %			Уявна щільність, г/см <sup>3</sup>		
	σ <sub>1</sub>	σ <sub>2</sub>	σ <sub>сер</sub>	Π <sub>1</sub>	Π <sub>2</sub>	Π <sub>сер</sub>	ρ <sub>1</sub>	ρ <sub>2</sub>	ρ <sub>сер</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	11	10	10,5	22,3	22,2	22,25	2,54	2,55	2,545
2	11	10	10,5	22	22	22	2,56	2,56	2,56
3	10	8	9	21	22,1	21,55	2,57	2,56	2,565
4	9	8	8,5	23	22,6	22,8	2,53	2,55	2,54
5	11	11	11	21,6	21,2	21,4	2,53	2,55	2,54

Для залежності «склад – межа міцності при стисканні» периклазовуглецевих зразків (рис. 3), випалених при температурі 1400 °С (отримано наступне рівняння регресії:

$$\bar{y} \text{ міцність при } T = 1400 \text{ °С} = 8,458 + 0,0583z_1$$

Аналіз рівняння показує, що при збільшенні кількості введеного графіту міцність зразків, термооброблених при 1400 °С, при стисканні має збільшуватися, але експеримент показує, що маємо незначний зріст міцності при збільшенні кількості графіту на 5 %: всього 0,5 МПа.

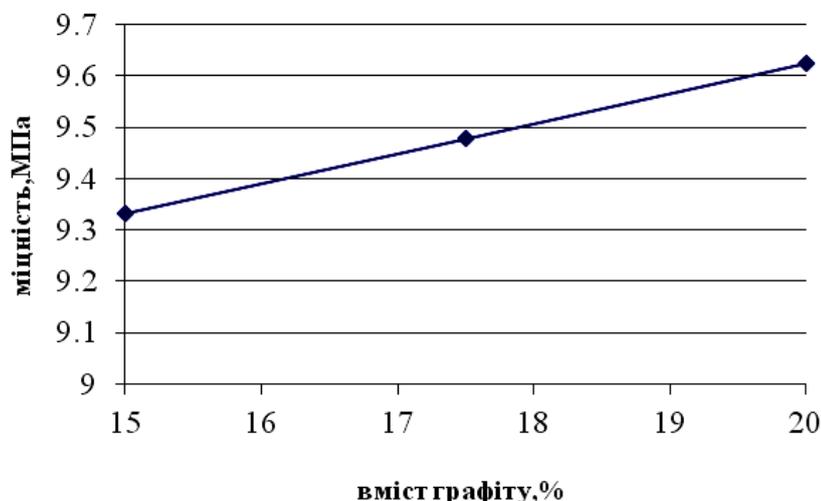


Рис. 3 – Залежність «склад – межа міцності при стисканні» периклазовуглецевих вогнетривів, термооброблених при температурі 1400 °С

Для залежності «склад – відкрита поруватість» периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі 1400 °С ( рис. 4) отримані наступні рівняння регресії:

$$U_{\text{поруватість при } T = 1400 \text{ } ^\circ\text{C}} = 25,65 - 0,175z_1 - 2z_2 + 0,1z_1z_2$$

Аналіз рівняння показує, що на поруватість периклазовуглецевих зразків, термооброблених при 1400 °С, впливають обидва компоненти: як графіт, так і золь–гель композиція.

При збільшенні кількості компонентів (графіту або золь–гель композиції) окремо, поруватість зменшується.

При взаємодії компонентів поруватість матеріалу має збільшуватися в процесі експлуатації при 1400 °С поруватість вогнетриву, як показали експерименти, збільшується, але незначно, з 20 – 21 % до 22,0 – 22,9 %.

Кількість введеного графіту і золь–гель композиції не впливає на зміну уявної щільності периклазовуглецевих зразків, випалених при температурі 1400 °С.

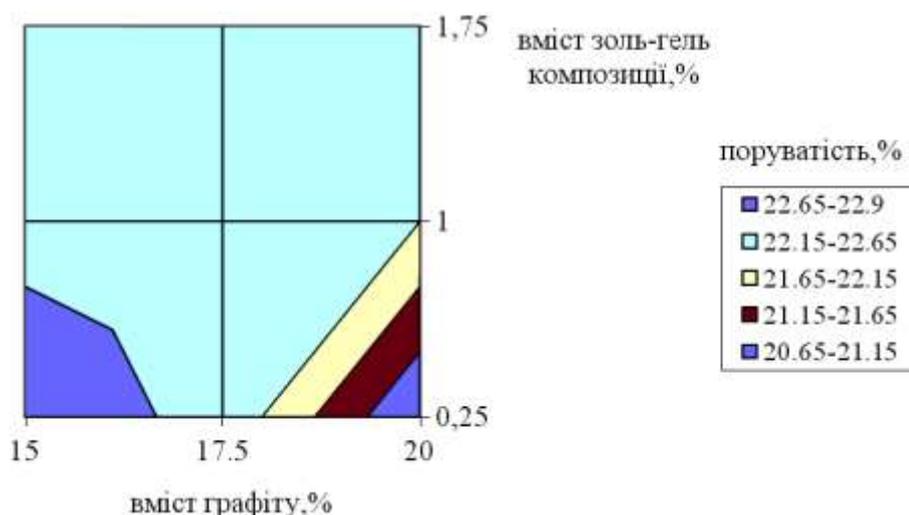


Рис. 4 – Залежність «склад – відкрита поруватість» периклазовуглецевих зразків, термооброблених при температурі служби 1400 °C

### Висновок.

Таким чином, в результаті експериментів встановлено, що при використанні в шихті периклазовуглецевих вогнетривів 15 – 20 % графіту та введенні комплексного модифікатора для захисту графіту на засаді гідролізату етил-силікату з добавкою розчину хлориду ніколу фізико-механічні властивості незначно підвищуються тільки після високотемпературного випалу.

При введенні в шихту 17,5 % графіту та 0,25 – 0,5 % золь-гель композиції поруватість може бути в межах 20,6 – 21,15 %.

При підвищенні вмісту графіту до 20 % при введенні золь-гель композиції в цій же кількості поруватість зростає до 22 %.

При підвищенні вмісту золь-гель композиції до 1,75 % незалежно від вмісту графіту (15 – 20 %) поруватість зростає незначно, не перевищуючи 23 %.

Модифікування графіту гідролізатом ЕТС-40/76 з використанням замість води розчину хлориду ніколу не приводить до бажаного зниження поруватості периклазовуглецевих вогнетривів при значній кількості (15 – 20 %) графіту в шихті.

**Список літератури:** 1. Аксельрод Л.М. Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии / Л.М. Аксельрод // Новые огнеупоры. – 2011. – № 3. – С. 106 – 119. 2. Харахулах В.С. Состояние сталелитейного производства на предприятиях объединения «Металлургпром» и перспектива его развития до 2015 г. / В.С. Харахулах, В.В. Лесовой, В.М. Мельник // Черная металлургия. – 2010. – № 6. – С. 13 – 20. 3. Огнеупорные материалы: справочник / Под ред. Г. Роучка, Х. Вутинау. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. – 392 с. 4. O’Doriscoll M. Squeeze on fused magnesia supply & prices / M. O’Doriscoll // Industrial Minerals. – 2010. – № 7. – С. 21 – 23. 5. Кащеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров: справочное издание / И.Д. Кащеев. – М.: Теплотехник, 2004. – 352 с. 6. Кащеев И.Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры / Кащеев И.Д. – М.: «Ин-  
ISSN2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2014. № 53 (1095)

термет Инжиниринг», 2000. – 265 с. **7.** Zhang S. Carbon containing castables: current status and future prospects / S. Zhang, W. Lee // Brit. Ceram. Trans. – 2002. – Vol. 101, Iss. 1. – P. 1 – 8. **8.** Хорошавин Л.Б. Магнезиальные огнеупоры: справ. изд. / Л.Б. Хорошавин, В.А. Перепелицин, В.А. Кононов. – М.: Интернет Инжиниринг, 2001. – 576 с. **9.** Сильвейра В. Коллоидная обработка антиоксидантов для манипулирования микроструктурой в MgO – С кирпиче / В. Сильвейра, Г. Фальк, Р. Клазен // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 10. – С. 32 – 41.

**References:** **1.** Aksel'rod L.M. Razvitie proizvodstva ogneuporov v mire i v Rossii, novye tehnologii / L.M. Aksel'rod // Novye ogneupory. – 2011. – № 3. – S.106 – 119. **2.** Harahulah V.S. Sostojanie stalelavl'nogo proizvodstva na predpriyatiyah ob'edineniya «Metallurgprom» i perspektiva ego razvitiya do 2015 g. / V.S. Harahulah, V.V. Lesovoj, V.M. Mel'nik // Chernaja metallurgija. – 2010. – № 6. – S. 13 – 20. **3.** Огнеупорные материалы: справочник / Под ред. G. Rouchka, H. Vutinau. – Moscow: Intermet Inzhiniring, 2010. – 392 s. **4.** O'Doriscoll M. Squeeze on fused magnesia supply & prices / M. O'Doriscoll // Industrial Minerals. – 2010. – № 7. – S. 21 – 23. **5.** Kashheev I.D. Svoystva i primeneniye ogneuporov: spravochnoye izdanie / I.D. Kashheev. – Moscow: Teplotehnik, 2004. – 352 s. **6.** Kashheev I.D. Oksidnouglerordistye ogneupory / I.D. Kashheev. – Moscow: «Intermet Inzhiniring», 2000. – 265 s. **7.** Zhang S. Carbon containing castables: current status and future prospects / S. Zhang, W. Lee // Brit. Ceram. Trans. – 2002. – Vol. 101, Iss. 1. – P. 1 – 8. **8.** Horoshavin L.B. Magnezial'nye ogneupory: sprav. izd. / L.B. Horoshavin, V.A. Perepelicin, V.A. Kononov. – Moscow: Intermet Inzhiniring, 2001. – 576 s. **9.** Sil'vejra V. Kolloidnaya obrabotka antioksidantov dlja manipulirovaniya mikrostrukturoj v MgO – С кирпиче / V. Sil'vejra, G. Fal'k, R. Klazen // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 10. – С. 32 – 41.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.07.14*

УДК 666.762

**Вплив комплексного модифікатора на властивості периклазовуглецевих матеріалів із вмістом 15 – 20 % графіту / Г.Д. СЕМЧЕНКО, В.В. ПОВШУК, О.М. БОРИСЕНКО, О.Є. СТАРОЛАТ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 112 – 121. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.**

В работе установлено влияние комплексной золь–гель композиции на основе гидролизата этилсиликата и раствора хлористого никеля на физико–механические свойства периклазоуглеродных огнеупоров с содержанием графита в количестве 15 – 20 %. Показано, что при использовании указанной золь–гель композиции в количестве до 0,5 % пористость зависит от количества графита в шихте, при увеличении содержания композиции пористость не зависит от количества графита и не превышает 23 % после обжига при температуре 1400 °С.

**Ключевые слова:** золь–гель композиция, хлористый никель, периклазоуглеродные огнеупоры, графит.

UDC 666.762

**Influence of a complex modifier on properties of periclase carbon materials with maintenance**

**15 – 20 % graphite** / *G.D. SEMCHENKO, V.V. POVSHUK, O.N. BORISENKO, E.E. STAROLAT* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 112 – 121. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

Influence complex sol–gel composition on the basis of hydrolyzing ethylsilicate with solution of chlorous nickel on physics–mechanical properties of the periclase–carbon refractories with maintenance of graphite in an amount 15 – 20 % is set in article. It is shown that at the use indicated sol–gel composition in an amount to 0,5 % porosity depends on the amount of graphite in a charge. At the increase of maintenance of composition porosity does not depend on the amount of graphite and does not exceed 23 % after burning at a temperature 1400 °C.

**Keywords:** sol–gel composition, chlorous nickel, periclase carbon refractories, rules.

УДК 620.198

**К. ФОН ЛААР**, канд. техн. наук, проф., Высшая школа технологий, бизнеса и дизайна, Висмар, Германия,

**Н. Ф. ЛЕСНЫХ**, канд. техн. наук, проф., Высшая школа технологий, бизнеса и дизайна, Висмар, Германия,

**М. ШОМАНН**, инж., Высшая школа технологий, бизнеса и дизайна, Висмар, Германия,

**Е. Ю. ФЕДОРЕНКО**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков, Украина

## **НОВЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АНТИ-ГРАФФИТИ-СИСТЕМЫ**

В статье представлены тенденции развития и результаты исследований полифункциональных анти-граффити-систем (АГС) с гидрофобизирующей функцией для защиты поверхностей, предложены концепция их ускоренного тестирования и параметры для оценки эффективности.

**Ключевые слова:** граффити, анти-граффити-системы, полифункциональность, гидрофобизация, водопоглощение, краевой угол смачивания, моделируемые климатические нагрузки.

Под термином „граффити“ понимаются в классическом смысле нелегально нанесенные в местах общественного пользования нежелательные надписи, символы и рисунки [1]. Граффити можно наблюдать как на фасадах домов, гаражах, воротах, мостах, дорожных знаках, телефонных будках, почтовых ящиках, в метро, подземных переходах, общественном транспорте, так и в помещениях, например, в коридорах и на лестничных площадках (рис. 1). Граффити отрицательно влияют на внешний вид населенных пунктов [2], так как нарушают процесс гармоничного восприятия окружающей действительности.

Нанесение граффити оценивается обществом как вандализм и преследу-

ется уголовно. Граффити представляет не только эстетическую проблему: удаление нежелательных загрязнений с помощью специальных очистителей может привести к ощутимым финансовым затратам для строителей и владельцев строительных объектов. Спектр материалов для граффити весьма широк. Это могут быть лакокрасочные композиции на основе битума, алкидных смол и нитрокомбинаций в распылительных баллончиках, а также перманентные маркеры, содержащие, как правило, в качестве основных компонентов растворы красителей и пигментов, связующие (летучие органические растворители, например, ацетон или спирты) и добавки.



Рис. 1 – Примеры граффити-загрязнений

Наиболее глубоко проникают красящие вещества граффити-загрязнений в незащищенные поверхности пористых фасадных материалов. Их удаление весьма проблематично даже с помощью современных средств и технологий, основанных на различных принципах и предусматривающих зачастую при-

менение горячего водяного пара или химически агрессивных веществ.

На примере испытаний химических чистящих систем на разработанных в НТУ «ХПИ» образцах фасадных керамических плиток (рис. 2) показано, что повышение открытой пористости материала обуславливает снижение эффективности удаления краски с его поверхности.

В связи с этим особое значение получило применение профилактических анти-граффити-систем (АГС) [3, 4], защитная функция которых заключается в том, что после нанесения и высыхания на поверхности фасадного материала и в порах образуется очень тонкий слой, препятствующий проникновению частиц пигментов вглубь материала и облегчающий удаление краски с его поверхности.



**Пробы 1 2 3 4**  
**после нанесения красок**



**Пробы 1 2 3 4**  
**после химического удаления красок**

Рис. 2 – Результаты химической чистки поверхности образцов фасадных плиток с разной открытой пористостью: для проб 1, 2, 3 – 0,01 ÷ 0,05 %; для пробы 4 – 6 %

В зависимости от продолжительности и характера действия АГС подразделяются на постоянные (перманентные) и периодические. Наиболее широкое практическое применение нашли АГС постоянного действия, преимущество которых заключается в том, что они лишь одноразово наносятся на строительный материал и не нуждаются в дальнейшем обновлении, даже после удаления граффити.

При этом далеко не всегда удаётся удалить красители из пористых материалов, оснащенных АГС, не повредив при этом его поверхности (рис. 3).



Рис. 3 – Результаты трехступенчатой химической очистки поверхности бетона

Особую популярность в последнее время получили, так называемые, полифункциональные АГС, комбинирующие защитно-профилактическую функцию «антиграффити» с другими эксплуатационными преимуществами, например, с гидрофобизирующим эффектом.

Целью исследований научной группы Высшей школы Висмара в кооперации с НТУ «ХПИ» является разработка новых методов ускоренных испытаний для оценки функциональности и долговечности современных АГС. В качестве объектов исследования выбраны перманентные АГС, способные к ускоренной полимеризации и получаемые на основе фторсодержащих короткоцепочечных (ниже С8) полимеров. Продукты их распада, в отличие от длинноцепочечных ПАВ (например, перфторированных карбоновых кислот и перфторированных алкилсульфонатов), не являются токсичными [5], что позволяет классифицировать АГС такого состава как экологически чистые.

Для ускоренного тестирования АГС за основу была взята предложенная Л.С. Коцом [6, 7] экспресс-методика имитирования влияния климатических нагрузок на фасадные материалы, основанная на анализе климатических параметров определенного региона с их последующим воспроизведением в лабораторных условиях при регулярном контроле параметров, характеризующих стабильность свойств образцов и структуру их поверхности. Разработанная методика адаптирована для тестирования функциональности и долговечности АГС. С этой целью исследованы различные свойства (блеск, характеристики цвета, капиллярной активности, диффузионной пропускной способности, шероховатости и т. д.) образцов разных материалов (бетон, песчаник, штукатурки) при воздействии, как природных климатических нагрузок, так и имитированных в лабораторных условиях. Для образцов производили постоянный контроль параметров микроструктуры поверхности с последующим нанесением и удалением краски. В качестве параметров, послуживших критериями при оценке функциональности и долговечности АГС, в результате проведенных исследований были выбраны: коэффициент водопоглощения в соответствии с DIN EN ISO 15148 [8] и коэффициент стабильности краевого угла смачивания, измеряемого на установке ОСА 20 производства фирмы KRÜSS.

Полученные результаты (рис. 4 и 5) показали, что нанесение АГС на красный песчаник со открытой пористостью 3 % приводит к 7 ÷ 20-кратному снижению коэффициента водопоглощения и, как следствие, к редуцированию капиллярно-всасывающей способности на фоне гидрофобизации поверхности матери-

ала, о чем свидетельствует увеличение краевого угла смачивания с 15 до 130 °.



Рис. 4 – Коэффициент водопоглощения красного песчаника (КП) во время климатических нагрузок и после удаления граффити

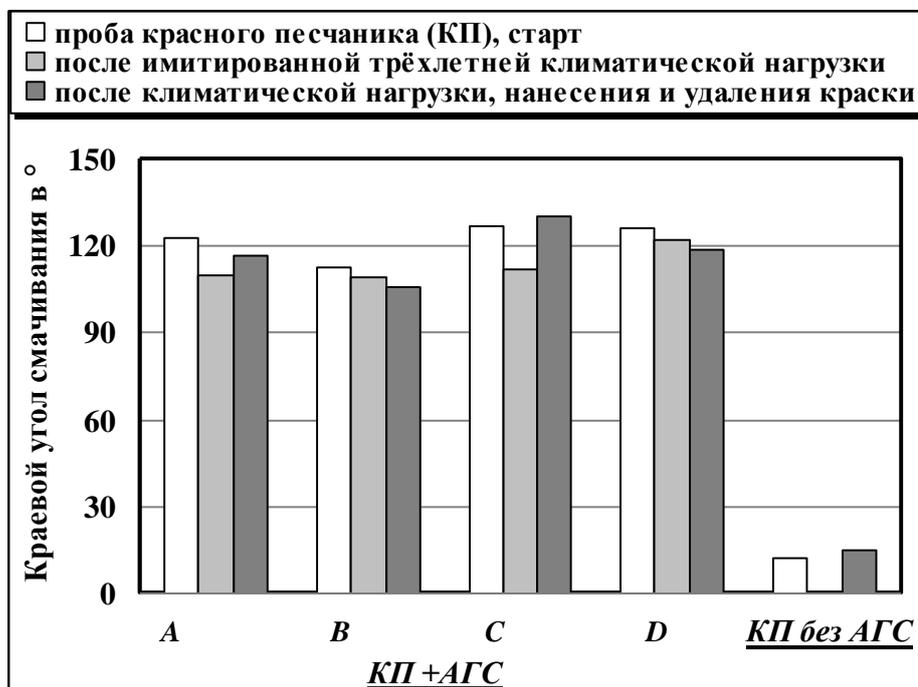


Рис. 5 – Изменение краевого угла смачивания красного песчаника (КП) во время климатических нагрузок и после удаления граффити

Оба направленно достигнутых функциональных эффекта сохраняются во время имитированных в лаборатории климатических нагрузок даже после многостадийной химической обработки поверхности с целью удаления краски. Наблюдаемая неизменность свойств образцов материала с АГС, подвергну-

тых климатическим нагрузкам с целью имитации климатической деструкции, объясняется стабильностью микроструктуры их поверхности, подтвержденной результатами микроскопических исследований (рис. 6).



Рис. 6 – Фрагмент поверхности пробы красного песчаника с анти-граффити-покрытием А фирмы *SCHEIDEL*

Таким образом, разработанная концепция исследований может служить основой для прогнозирования и оценки защитной и гидрофобизирующей функций анти-граффити-систем для фасадных материалов.

Согласно предложенной концепции оценка эффективности защитного действия АГС осуществляется путем сравнения соответствующих значений коэффициентов водопоглощения и краевого угла смачивания образцов в процессе климатического экспресс-тестирования в лабораторных условиях при периодическом контроле микроструктуры их поверхности [9].

Для определения долговечности полифункциональных АГС необходимо дальнейшее развитие методов испытаний, которые соответствуют условиям службы и области применения строительных материалов, как дополнения к существующим стандартным методикам. Научно-исследовательские работы, направленные на разработку экспресс-тестов, продолжаются в Высшей школе Висмара в сотрудничестве с НТУ «ХПИ», а также с промышленными партнерами-производителями (фирма *SCHEIDEL*).

**Список литературы:** 1. Siegl N. Definition des Begriffs Graffiti. URL [Электронный ресурс]: / N. Siegl // Institut für Graffiti-Forschung. – Режим доступа [http:// www.graffitieuropa.org/definition1.htm](http://www.graffitieuropa.org/definition1.htm). 2. Müller U. Verwendung von Anti-Graffiti-Systemen am Mauerwerk / U. Müller // Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen. – Bergisch Gladbach: Wirtschaftsverlag Nordrhein-Westfalen. – 2010. – Heft B74. – 36 s. 3. Jäger R. Untersuchungen an Anti-Graffiti-Produkten / R. Jäger, W. Hensel. – Stuttgart: Bericht, 1995. – 76 s. 4. Goretzki L. Graffiti-Schutzsysteme für Fassadenbaustoffe / L. Goretzki. – Renningen-Malmsheim: Expert Verlag, 1998. – 64 s. 5. Skutlarek D. Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser / D. Skutlarek, M. Exner, H. Färber // Umweltwis-

senschaften und Schadstoff-Forschung. – 2006. – В. 18. – № 3. – S. 151 – 154. **6.** Коц Л. С. Биостойкие безбицидные фасадные керамические материалы: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Коц Лев Савельевич. – Х., 2014. – 216 с. **7.** Коц Л. С. Разработка методологии экспресс-тестирования и прогнозирования биологической стойкости фасадных материалов / Л. С. Коц, Н. Ф. Лесных, Е. Ю. Федоренко // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – № 2 – С. 11 – 20. **8.** Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten – Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten bei teilweisem Eintauchen: Deutsche Fassung DIN EN ISO 15148: 2002. – [gültig seit 2002]. – Berlin, Beuth Verlag, 2013. – 12 s. **9.** Von Laar C. Beschmiert oder verzieht? Anti-Graffiti-Systeme auf dem Prüfstand / C. Von Laar, N. Lesnych, M. Schomann // Bausubstanz, Fraunhofer IRB Verlag. – 2014. – № 1 – S. 20 – 26.

**References:** **1.** Siegl N. Definition des Begriffs Graffiti. URL [Электронный ресурс]: / N. Siegl // Institut für Graffiti-Forschung. – Режим доступа [http:// www.graffitieuropa.org/definition1.htm](http://www.graffitieuropa.org/definition1.htm). **2.** Müller U. Verwendung von Anti-Graffiti-Systemen am Mauerwerk / U. Müller // Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen. – Bergisch Gladbach: Wirtschaftsverlag Nordrhein-Westfalen. – 2010. – Heft B74. – 36 s. **3.** Jäger R. Untersuchungen an Anti-Graffiti-Produkten / R. Jäger, W. Hensel. – Stuttgart: Bericht, 1995. – 76 s. **4.** Goretzki L. Graffiti-Schutzsysteme für Fassadenbaustoffe / L. Goretzki. – Renningen-Malmsheim: Expert Verlag, 1998. – 64 s. **5.** Skutlarek D. Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser / D. Skutlarek, M. Exner, H. Färber // Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung. – 2006. – В. 18. – № 3. – S. 151 – 154. **6.** Коч Л. С. Биостойкие безбицидные фасадные керамические материалы : дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Коч Лев Савельевич. – Харьков, 2014. – 216 с. **7.** Коч Л.С. / Разработка методологии экспресс-тестирования и прогнозирования биологической стойкости фасадных материалов / Л.С. Коч, Н.Ф. Лесных, Е.Ю. Федоренко // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – № 2 – С. 11 – 20. **8.** Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten – Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten bei teilweisem Eintauchen: Deutsche Fassung DIN EN ISO 15148: 2002. – [gültig seit 2002]. – Berlin, Beuth Verlag, 2013. – 12 s. **9.** Von Laar C. Beschmiert oder verzieht? Anti-Graffiti-Systeme auf dem Prüfstand / C. Von Laar, N. Lesnych, M. Schomann // Bausubstanz, Fraunhofer IRB Verlag. – 2014. – № 1 – S. 20 – 26.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.06.14*

УДК 620.198

**Новые полифункциональные анти-граффити-системы / К. ФОН ЛААР, Н. Ф. ЛЕСНЫХ, М. ШОМАНН Е. Ю. ФЕДОРЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 121 – 128. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.**

В статті висвітлені тенденції розвитку і результати досліджень поліфункціональних анти-графіті-систем (АГС) з гідрофобізуючою функцією для захисту поверхонь, запропоновані концепція їх прискореного тестування та параметри для оцінки ефективності.

**Ключові слова:** графіті, анти-графіті-системи, поліфункціональність, гідрофобізація, водопоглинання, крайовий кут змочування, моделювання кліматичних навантажень.

UDC 620.198

**New anti-graffiti multifunctional systems / K. VON LAAR, N.F. LESNYCH, M. SHOMANN,**

*E.YU. FEDORENKO* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 121 – 128. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.

The article highlights development trends and the studies results of multifunctional anti-graffiti systems (ACS) with hydrophobic function for surfaces protect. The concept of accelerated tests and parameters for effectiveness evaluation were proposed.

**Keywords:** graffiti, anti-graffiti system, multifunctional, hydrophobicity, water absorption, wetting angle, modeling of climatic stress.

УДК 621.926.22.001:622.732

**В.П. ФРАНЧУК**, д-р техн. наук, проф., ГосВУЗ «НГУ», Днепропетровск,  
**А.В. АНЦИФЕРОВ**, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ «НГУ», Днепропетровск

## **ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ, РАБОТАЮЩЕГО В ВИБРОУДАРНОМ РЕЖИМЕ НАГРУЖЕНИЯ**

Рассматривается вертикальная вибрационная мельница с жёстким эксцентриковым приводом. Масса помольной камеры соизмерима с массой технологической загрузки – измельчающие тела. Технологическая загрузка приводится к системе с дискретными параметрами: масса и жесткость. Нелинейность системы считается малой. Построена амплитудо–частотная характеристика движения загрузки внутри камеры. Определены усилия в приводе. На этом этапе нелинейность считается существенной и при решении задачи используются обобщенные функции.

**Ключевые слова:** вибромельница, вертикальные колебания, технологическая загрузка, помольная камера, соотношение масс, эксцентриковый привод

**Введение.** Интенсификация технологических процессов во второй половине XX века привела к созданию технологических машин виброударного типа, таких как вертикальные вибрационные мельницы, вибрационные щековые дробилки, позднее – установки для забивки свай и отбора геологических проб со дна моря [1]. 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 (МВВ) является возможность реализации в них виброударного режима нагружения. Конструктивная схема динамически уравновешенной МВВ показана на рис. 1.

Помольные камеры 1 и 2 разделены на секции, заполненные мелющими телами до определенного уровня с технологическим зазором до крышек  $\Delta$ . Рама 3 связана с помольными камерами через амортизаторы 4, конструктив-

© В.П. Франчук, А.В. Анциферов, 2014

ное размещение которых обеспечивает движение камер в вертикальной плоскости. Колебания камер совершаются в противофазе от двухвального эксцентрикового привода 5. Таким образом существенно снижается нагрузка на фундамент. Вращение валам привода передается от двух электродвигателей 6 через упругие муфты 7. Рама 3 установлена на опорные амортизаторы 8.

Анализ данной и ей подобной конструкций показывает, что масса технологической загрузки соизмерима с массой рабочего органа (помольная камера). Вопросы влияния технологической загрузки и обрабатываемого материала на параметры движения машины исследовались в работах А.Д. Лесина [2], А.П. Субача [3], И.Ф. Гончаревича и К.В. Фролова [4], В них рассматривалось взаимодействие рабочего органа с реологической средой. Наиболее близко к сущности решаемой проблемы применительно к МВВ подходят вопросы, рассмотренные в работе В.Н. Потураева, В.П. Франчука и П.П. Королева [5]. Здесь расчетная схема вертикальной вибрационной мельницы с технологической загрузкой представляет собой нелинейную систему, состоящую из дискретной массы (корпус мельницы с приводом) и системы с распределенными параметрами (технологическая загрузка). Продолжение этих исследований развито в [6].

**Целью** данной работы является уточнение метода динамического расчета вибродарной машины.

**Математическая модель.** Рассмотрим отдельную секцию МВВ (рис. 1). Динамическая расчетная схема может быть представлена как система с жестким эксцентриковым приводом с радиусом  $r$  и частотой вращения  $\omega$  (рис. 2 а). Считается, что распределенные параметры технологической загрузки приведены к дискретным – массой  $m_2$  и жесткостью  $c_3$ . Масса корпуса мельницы  $m_1$  и жесткость опорных амортизаторов  $c$ . Полагаем, что при установившемся режиме работы мельницы зазор  $e$  между технологической загрузкой и днищем (крышкой) секции равен половине зазора  $\Delta$  между технологической загрузкой и крышкой секции в статическом положении мельницы

$$e = 0,5 \Delta. \quad (1)$$

Уравнение, описывающее движение центра тяжести технологической

загрузки будет иметь вид

$$m_2 \ddot{x}_2 + S(x_1 - x_2) = 0. \quad (2)$$

Функция упругой восстанавливающей силы технологической загрузки  $S(x_1 - x_2)$  графически представлена на рис. 2, б.

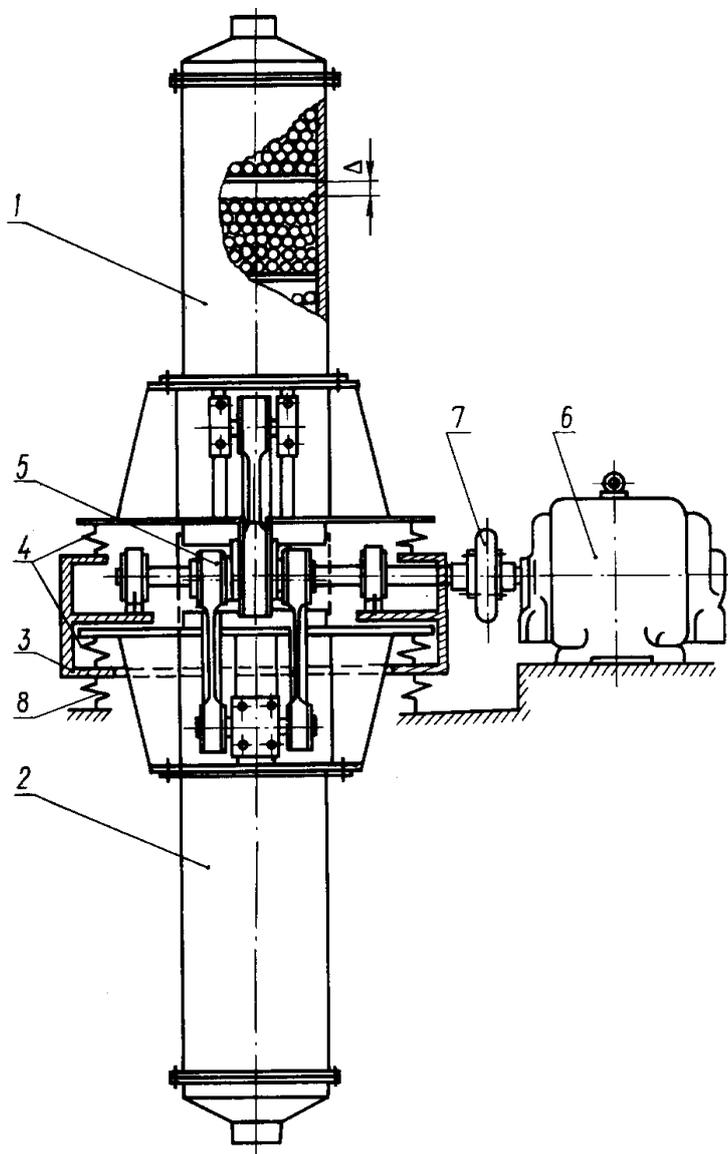


Рис. 1 – Вертикальная вибрационная мельница

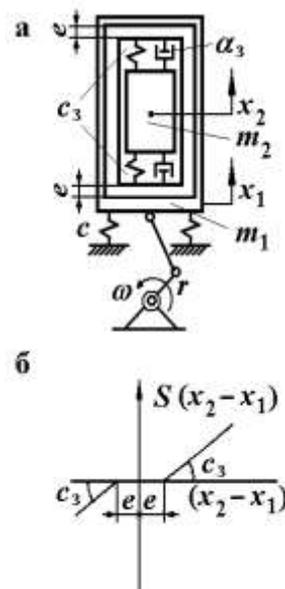


Рис. 2 – Расчетная схема МВВ

Аналитически она может быть записана как:

$$S(x_1 - x_2) = \begin{cases} 0 & \text{при } -e < x_1 - x_2 < e; \\ c_3(x_1 - x_2) - c_3e & \text{при } e < x_1 - x_2 < \infty; \\ c_3(x_1 - x_2) + c_3e & \text{при } -\infty < x_1 - x_2 < -e. \end{cases} \quad (3)$$

Считая нелинейность малой и принимая функцию  $c_3(x_1 - x_2)$  в качестве основной, выражение (3) перепишем в виде:

$$S(x_1 - x_2) = c_3(x_1 - x_2) + \varepsilon f(x_1 - x_2). \quad (4)$$

Уравнение (2) удобнее решать относительно координаты  $x_{12} = x_1 - x_2$ , которое в этом случае переписывается как

$$m_2 \ddot{x}_{12} + S(x_{12}) = m_2 \ddot{x}_1. \quad (5)$$

Неупругие сопротивления  $\alpha$  будем учитывать согласно принципа Вольтерра в конечных выражениях чисто упругого решения с использованием понятия о комплексном модуле упругости, введенном Е.В. Сорокиным [7]. В этом случае коэффициент жесткости  $c_3$  заменяется временным оператором

$$c_t = c_3(1 + i\alpha), \quad (6)$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения энергии,  $i$  – мнимая единица.

Учитывая, что  $x_1 = r \sin \omega t$ , уравнение (5) преобразуется к виду

$$m_2 \ddot{x}_2 + S(x_{12}) = m_2 r \omega^2 \sin \omega t. \quad (7)$$

Принимая решение уравнения (7) в виде  $x = a \sin(\omega t + \varphi) = a \sin(\psi)$  и используя метод Крылова–Боголюбова [8], зависимость между амплитудой  $a$  и частотой  $\omega$  колебаний получим из выражения

$$a[p_e^2(a) - \omega^2] = r\omega^2. \quad (8)$$

Частота собственных нелинейных колебаний технологической загрузки  $p_e(a)$  в (8) определяется выражением

$$p_e^2(a) = p^2[1 - k(z)], \quad (9)$$

где  $p = \sqrt{c_3/m_2}$  – частота собственных колебаний «невозмущенной» системы;  $k(z) = \frac{2}{\pi} \left( \sin z + z\sqrt{1-z^2} \right)$  – коэффициент нелинейности;  $z = e/a$  – отношение

зазора между технологической нагрузкой и днищем помольной камеры к амплитуде относительных колебаний технологической нагрузки и помольной камеры.

Из (8) получить значение амплитуды колебаний  $a$  затруднительно, поэтому оно обычно выражается в явном виде относительно  $\omega$ , отображая амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) технологической загрузки.

Согласно принятого условия (6) для учета неупругих сопротивлений получаем, что квадрат частоты собственных колебаний (9) является числом комплексным. Тогда частота  $\omega$  определится как модуль комплексного числа.

Сравнение с экспериментами показывает достаточную точность при построении АЧХ рассматриваемых нами систем. Но для проведения динамических расчетов следует определять ускорения элементов машины, а использование рассмотренного выше метода в этом случае приводит к существенному увеличению погрешности расчетов. Дело в том, что при исследовании системы методом Крылова–Боголюбова упругая восстанавливающая сила представляется в виде основного члена и малой нелинейной добавки. Решение системы в нулевом приближении получается в форме правой части уравнения. И если это решение дает хорошую сходимость с экспериментальными данными по перемещениям элементов системы, то при определении их скоростей, а особенно ускорений имеют место существенные погрешности. Это приводит к большим погрешностям при прочностных расчетах конструкций. Дальнейшее уточнение решения этими методами приводит к громоздким выражениям, неприменимым в инженерной практике.

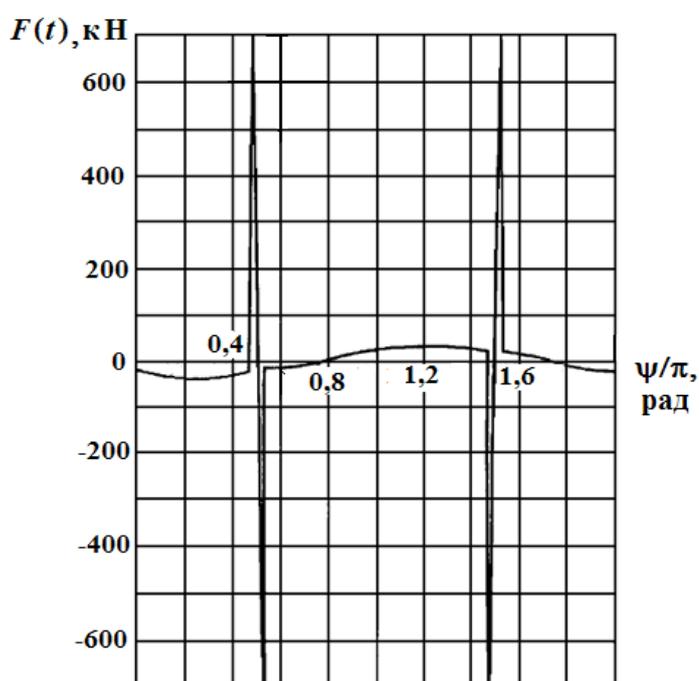


Рис. 3 – Оциллограмма усилия в вибровозбудителе

То есть, влияние технологической нагрузки в МВВ и подобных им машинах настолько существенно, да и сама система настолько нелинейна, что при исследовании их динамики нелинейность системы малой считать уже нельзя. Для подтверждения этого на рис. 3 приведена оциллограмма усилия в вибровозбудителе мельницы, показанной на рис. 1. Из нее следует, что в период взаимодействия

секции камеры с технологической нагрузкой имеет место существенное возрастание усилия в вибровозбудителе и даже изменение знака силы, что характерно для существенно нелинейных систем. Поэтому потребовалось дальнейшее совершенствование методов исследований нелинейных динамических систем. Количественно и качественно результаты получаются более точными, если решение принимать в форме левой части уравнения, а правую часть уравнения (функцию вынуждающей силы) в дальнейшем спроектировать на это решение. Наиболее просто эту операцию можно осуществить при использовании обобщенных функций [9]. Такой подход к решению уравнений, описывающих движение системы с нелинейной характеристикой, позволил более точно прогнозировать прочностные характеристики элементов конструкции. Используя данные расчета, полученные на основе метода осреднения параметров, определим нагрузки на вал привода от одной помольной камеры с учетом кусочно–линейной характеристики воздействия технологической нагрузки. При известной рабочей частоте  $\omega$  и соответствующей ей амплитуде вынужденных относительных колебаний технологической нагрузки  $a$  уравнение для определения усилия на вал привода имеет вид:

$$F = (c - m_1 \omega^2) r \sin(\psi - \varphi) + m_2 a p^2 [(\sin \psi - e) + c_t \omega \cos \psi] + H [(a \sin \psi)^2 - e^2], \quad (10)$$

где  $\varphi$  – фазный угол относительных перемещений помольной камеры и технологической нагрузки, определяется как аргумент комплексного числа, характеризующего амплитуду колебаний;

$$H [(a \sin \psi)^2 - e^2] = \begin{cases} 1 & \text{при } (a \sin \psi)^2 - e^2 > 0, \\ 0 & \text{при } (a \sin \psi)^2 - e^2 \leq 0 \end{cases} \quad \text{– функция Хевисайда.}$$

**Пример расчета.** Пример АЧХ технологической загрузки полностью уравновешенной вибрационной технологической машины тяжелого типа приведен на рис. 4 (кривая 1). Там же (кривая 2) приведен график изменения усилия в вибровозбудителе. Построение этой характеристики зависимость  $F(t)$  описывалась с помощью обобщенных функций.

Технологическая нагрузка представлена смесью стальных шаров и частиц кремнезема, высота слоя шаров 0,22 м, зазор между верхним слоем шаров и крышкой камеры (в статическом состоянии) 0,02 м, полная масса ша-

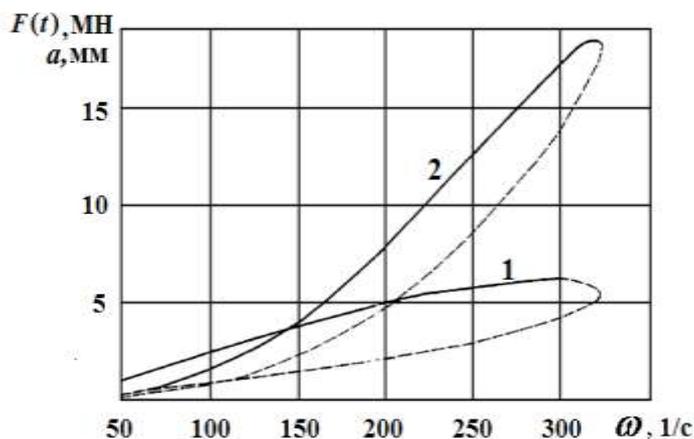


Рис. 4 – АЧХ технологической загрузки и усилие в вибровозбудителе

ров 470 кг, масса исполнительного органа 650 кг, радиус эксцентриситета приводного вала 0,007 м, жесткость опорных амортизаторов 2,8 МН/м. Приведенная жесткость технологической загрузки  $c_3$  определялась как в [6].

**Вывод.** Исследования полностью уравновешенной вибрационной технологической машины тяжелого типа

показывают, что она имеет зависимость амплитуды колебаний технологической загрузки от частоты типичную для нелинейных систем с жесткой характеристикой восстанавливающей силы упругих связей. Применение обобщенных функций позволяет уточнить ее динамические параметры для последующего прочностного расчета.

В дальнейшем необходимо уточнить предложенный метод для построения АЧХ технологической загрузки и динамического расчета неуравновешенных и частично уравновешенных тяжелых вибрационных машин.

**Список литературы:** 1. Потураев В.Н. Вибрационная техника и технологии в энергоемких производствах / В.Н. Потураев, В.П. Надутый, В.П. Франчук. – Днепропетровск: НГА Украины, 2002. – 190 с. 2. Лесин А.Д. Основные направления в развитии вибрационных измельчителей и некоторые вопросы их расчета / А.Д. Лесин // Вибрационная техника: статьи. – М.: НИИИнфстройдоркоммунмаш, 1966. – С. 453 – 460. 3. Субач А.П. Оптимизация объемной вибрационной обработки при модельном представлении загрузки контейнера / А.П. Субач // Вибротехника (Научные труды высших учебных заведений Литовской ССР). – 1973. – Вып. 3 (20). – С. 131 – 143. 4. Гончаревич И.Ф. Теория вибрационной техники и технологии / И.Ф. Гончаревич, К.В. Фролов. – М: Наука, 1981. – 319 с. 5. Потураев В.Н. Определение динамических параметров вертикальных вибрационных мельниц с учетом технологической нагрузки / В.Н. Потураев, В.П. Франчук, П.П. Королев // Вибрационные машины производственного назначения. – 1971. – Т. 2. – С. 50 – 63. 6. Франчук В.П. Конструкции и динамический расчет вибрационных мельниц / В.П. Франчук // Техника и технология обогащения руд: статьи. – М.: Недра, 1975. – С. 143 – 160. 7. Сорокин Е.С. К теории внутреннего трения при колебаниях упругих систем / Е.С. Сорокин. – М.: Госстройиздат, 1960. – 131 с. 8. Боголюбов Н.Н. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний / Н.Н. Боголюбов, Ю.А. Митропольский. – М.: Наука, 1974. – 503 с. 9. Франчук В.П. Применение обобщенных функций в задачах динамики транспортных и транспортно-технологических горных машин / В.П. Франчук // Механика горнотранспортных машин: статьи. – К.: Наук. думка, 1979. – С. 32 – 52.

**References:** 1. *Poturaev V.N.* Vibracionnaja tehnika i tehnologii v energoemkih proizvodstvah / *V.N. Poturaev, V.P. Nadutyj, V.P. Franchuk.* – Dnepropetrovsk: NGA Ukrainy, 2002. – 190 s. 2. *Lesin A.D.* Osnovnye napravlenija v razvitii vibracionnyh izmel'chitelej i nekotorye voprosy ih rascheta / *A.D. Lesin* // *Vibracionnaja tehnika: articles.* Moscow: NIInfstrojdorkommunmash, 1966. – S. 453 – 460. 3. *Subach A.P.* Optimizacija obemnoj vibracionnoj obrabotki pri model'nom predstavlenii zagruzki kontejnera / *A.P. Subach* // *Vibrotehnika (Nauchnye trudy vysshih uchebnyh zavedenij Litovskoj SSR).* – 1973. – Vyp. 3 (20). – S. 131 – 143. 4. *Goncharevich I.F.* Teorija vibracionnoj tehniki i tehnologii / *I.F. Goncharevich, K.V. Frolov.* – Moscow: Nauka, 1981. – 319 s. 5. *Poturaev V.N.* Opredelenie dinamicheskikh parametrov vertikal'nyh vibracionnyh mel'nic s uchetom tehnologicheskoy nagruzki / *V.N. Poturaev, V.P. Franchuk, P.P. Korolev* // *Vibracionnye mashiny proizvodstvennogo naznachenija.* – 1971. – Vol. 2. – S. 50 – 63. 6. *Franchuk V.P.* Konstrukcii i dinamicheskij raschet vibracionnyh mel'nic / *V.P. Franchuk* // *Tehnika i tehnologija obogashhenija rud: articles.* – Moscow: Nedra, 1975. – S. 143 – 160. 7. *Sorokin E.S.* K teorii vnutrennego trenija pri kolebanijah uprugih sistem / *E.S. Sorokin.* – Moscow : Gosstrojizdat, 1960. – 131 s. 8. *Bogoljubov N.N.* Asimptoticheskie metody v teorii nelinejnyh kolebanij / *N.N. Bogoljubov, Ju.A. Mitropol'skij.* – Moscow: Nauka, 1974. – 503 s. 9. *Franchuk V. P.* Primenenie obobshhennyh funkcij v zadachah dinamiki transportnyh i transportno-tehnologicheskikh gornyh mashin / *V.P. Franchuk* // *Mehanika gornotransportnyh mashin: articles.* – Kiev: Nauk. dumka, 1979. – S. 32 – 52.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 21.08.14*

УДК 621.926.22.001:622.732

**Особенности расчетов технологического оборудования, работающего в виброударном режиме нагружения / В.П. ФРАНЧУК, А.В. АНЦИФЕРОВ** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 128 – 136. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Розглядається вертикальний вібраційний млин із жорстким ексцентриковим приводом. Маса помольної камери порівнянна з масою технологічного завантаження – здрібнюючі тіла. Технологічне завантаження приводиться до системи з дискретними параметрами: маса й жорсткість. Нелінійність системи вважається малою. Побудована амплітудо-частотна характеристика руху завантаження усередині камери. Визначено зусилля в приводі. На цьому етапі нелінійність вважається істотною й при рішенні задачі використовуються узагальнені функції.

**Ключові слова:** вібромлин, вертикальні коливання, технологічне завантаження, помольна камера, співвідношення мас, ексцентриковий привід

UDC 621.926.22.001:622.732

**Features calculations of technological equipment operating in the vibro-impact loading mode / V.P. FRANCHUK, A.V. ANTSIFEROV** // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 128 – 136. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

Constructive scheme of dynamically balanced vertical vibration mill with hard eccentric drive is being considered. Specific feature of this type of mills is the ability to implement vibropercussion mode of loading in them. For vibration mills, the mass of grinding chamber is commensurable to the mass of internal technological load – tumbling bodies. In our case, technological load for vertical vibration mills is reduced to a system with discrete parameters – mass and stiffness. For the stiffness is assumed, that the characteristics of the reduced elastic recreational force of technological load is piecewise linear with a symmetric nonlinearity. Considering the nonlinearity as a small, the oscillations assumed to be occurring by harmonic law. In solving dif-

ferential equations the Krylov–Bogoliubov method is being used. Amplitude-frequency characteristic of technological load is being constructed. Comparison with experiments provides sufficient precision about motion and speed. The criterion of the small nonlinearity of the given system gives considerable imprecision. Therefore, for dynamic calculations, more accurate method based on generalized functions is being suggested. To determine force, acting on the drive shaft, equation is being adduced. The graph of change of force in the drive is given.

**Keywords:** vibration mill, vertical oscillations, technological load, grinding chamber, mass relation, eccentric drive.

УДК 666.3.032.654 : 666.593.22

*О.С. ХОМЕНКО*, канд. техн. наук, доц., ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ,

*О.О. МИРШАВКА*, асп., ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ,

*Р.К. ВАСЬКОВСКИЙ*, студ., ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ,

*Л.В. МИХАЛЬСКА*, інж., ПАТ «ПЗЕФ»,

*В.В. ПАЛАГУТ*, інж., ПАТ «ПЗЕФ», смт Першотравенськ (Житомирська обл.)

## **ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ УЩІЛЬНЕННЯ ПРЕС-ПОРОШКІВ З ВИСОКОЮ ВОЛОГІСТЮ**

В роботі приведено дослідження процесів ущільнення прес-порошків з високою вологістю, які застосовуються при виробництві низьковольтних електротехнічних виробів складної конфігурації. Встановлено причини виникнення у výroбах деформацій та розтріскування, викликаних нерівномірною усадкою відпресованого напівфабрикату. Пропонуються шляхи зниження негативного впливу усадочних процесів.

**Ключові слова:** прес-порошок, вологість, електрофарфор, тонкий помел, усадка, деформація, випал

**Аналіз проблеми та її взаємозв'язок з науковими та практичними завданнями.** Електротехнічні вироби складної конфігурації (електропатрони, ізолятори, світильники та ін.) можна виготовити лише напівсухим пресуванням з прес-порошків підвищеної вологості [1]. Сам метод напівсухого пресування передбачає можливість одержання чітких розмірів виробів, меншу (у порівнянні з відливанням і пластичним формуванням) повітряну та вогневу усадку мас. Але саме підвищена для традиційного напівсухого способу пресування вологість (12 – 14 %) ускладнює формовочний та сушильний процес виробів.

Наукова та практична проблема полягає в тому, що деякі закономірності, притаманні звичайним прес-порошкам [2, 3] мають певні особливості, а

процеси при їх ущільненні вивчені та описані недостатньо. Зазначене може призводити до ускладнення технологічного процесу в умовах виробництва,

© О.С. Хоменко, О.О. Миршавка, Р.К. Васьковський, Л.В. Михальська, В.В. Палагут, 2014

тому актуальними є дослідження процесів, що протікають при пресуванні таких порошків, а також пошук можливостей їх регулювання.

**Постановка задачі досліджень.** В роботі було поставлено задачу вивчити та пояснити процеси, що протікають під час формування керамічних виробів складної конфігурації, проаналізувати вплив можливих відхилень параметрів технологічного процесу на формовку та сушку виробів, а також визначити шляхи впливу на цей процес. В якості базової було обрано керамічну масу ПАТ «Першотравенський завод електротехнічного фарфору» (Житомирська обл.), дослідження проводили як в умовах виробництва, так і в умовах лабораторії університету.

**Методики досліджень.** Для постановки задачі, в умовах виробництва примусово змінювали параметри прес-порошку (тип та вміст зв'язуючого, води) і формували дослідні зразки – електропатрони зі складною конфігурацією та висотою, більшою діаметру в 2,4 рази. З метою вирішення поставленої задачі, в умовах лабораторії формували зразки-циліндрики з аналогічним співвідношенням висоти та діаметру.

Мікроструктуру напівфабрикату вивчали за допомогою оптичного мікроскопу МБС-10 у відображеному світлі. Щільність напівфабрикату визначали пікнометричним способом, повітряну та вогневу усадку – за зміною лінійних розмірів, водопоглинання випалених зразків встановлювали за зміною маси після їх насичення водою у вакуумі [4].

**Експериментальні дослідження та наукове обґрунтування отриманих залежностей.** Формувальні властивості маси впливають на сушильні властивості керамічних зразків (зокрема, повітряну усадку, деформацію) і зразків після випалу (від щільності упаковки зерен під час формовки залежить водопоглинання і щільність випаленого виробу). Таким чином, дуже важливо під час формовки забезпечити рівномірне розподілення маси по усьому об'єму прес-форми, щоб сирець-напівфабрикат мав мінімальну деформацію.

Для керамічних виробів, які мають висоту, більшу за діаметр (рис. 1), важко досягти рівномірного ущільнення, особливо при однобічному пресуванні. При порушенні технологічного процесу, під час зняття зусилля пресування, напівфабрикат може мати нерівномірну щільність, при цьому верхня

його частина, ближча до формуючого пуансону, буде мати більшу щільність, а нижча – навпаки меншу, що може викликати деформацію при сушінні та розтріскування виробу.

Зазначене пов'язане з рухомістю часток керамічного прес-порошку, яка залежить як від характеристики його мінеральної частини (тонкості помелу маси, співвідношення глинистих та опіснючих компонентів та ін.), так і від вмісту води та органічних зв'язуючих.



Рис. 1 – Схематичне зображення при сушінні напівфабрикату: а – процесу пресування, б – розподілення мікронапруг.

Для дослідження впливу органічного зв'язуючого на властивості керамічного напівфабрикату та випалених виробів було приготовлено наступні склади керамічних прес-порошків (табл. 1). Для врівноваження впливу параметрів мінеральної складової, в роботі брали готову заводську масу. Маса № 1в – базова.

Таблиця 1 – Дослідні склади керамічних мас, мас. %

Найменування компоненту	1в	11в	12в	13в	14в	15в	16в
Маса ПЗЕФ	85	85	85	85	85	85	85
Вода	11,8	12,0	13,0	14,0	12,2	11,7	12,5
Олеїнова кислота	0,32	0,5	0,5	0,5	0,3	0,8	0,5
Дизельне паливо	2,88	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,0

**Аналіз отриманих результатів, висновки та перспективи розвитку напрямку досліджень.** Вимірювання щільності напівфабрикату (рис. 2) показало, що деякі маси ущільнюються краще базової маси 1в (наприклад маси 12в та 15в навіть при меншому зусиллі пресування). Їх щільність збільшується від  $1,92 \text{ г/см}^3$  до  $2,03 \text{ г/см}^3$ . При візуальному аналізі також відмічено ущіль-

льнення маси – в структурі спостерігається менша кількість пустот (рис. 3).

На рисунку приведений зразок з найменшими показниками щільності № 6в (1,87 г/см<sup>3</sup>) та найбільшими 15в (2,03 г/см<sup>3</sup>). Кращу формувальну рухливість маси № 12в можна пояснити більшою її вологістю (13,0 % у порівнянні з 11,8 % для базової), оскільки вода покриває частки маси та зменшує сили тертя між ними.

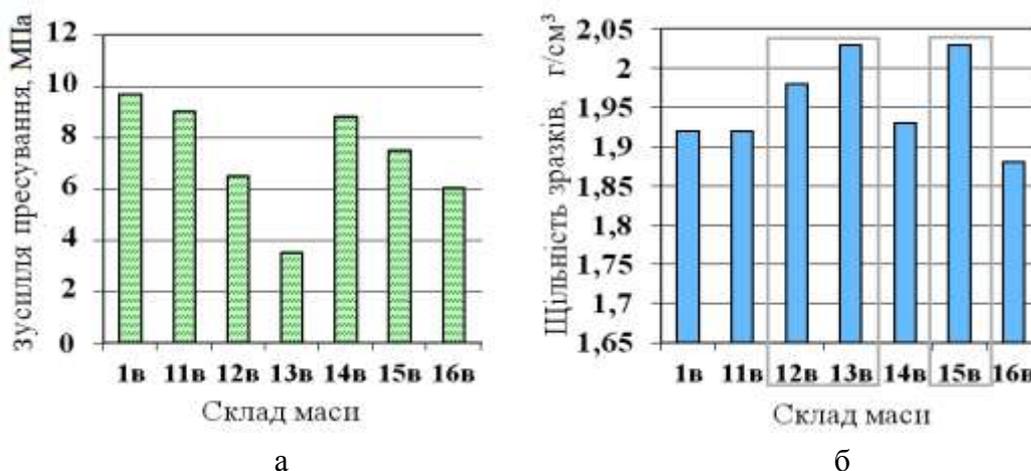
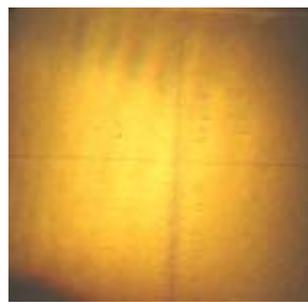


Рис. 2 – Взаємозв'язок складу маси, зусилля пресування (а) та щільності (б) керамічних зразків.



№16в



№15в

Рис. 3 – Залежність структури відпресованих зразків від складу прес-порошку, відображене світло, збільшення  $\times 30$  разів.

За тією ж причиною зразки з маси № 15в також щільніші, але роль зв'язуючого виконує олеїнова кислота. Отже, маси стають більш рухомими, що призводить до покращення їх розподілення у прес-формі.

Після випалу при 1280 °С отримано наступні результати (табл. 2): збільшення вмісту органічних зв'язуючих або води у складі мас призводить до збільшення усадки виробів на стадії сушіння та випалу (оскільки органічні зв'язуючі вигоряють, утворюючи пористу структуру).

Зазначене особливо простежується для зразків із маси № 12в. Із маси

№ 15, незважаючи на незначне збільшення усадки повітряної, можливо отримати необхідні характеристики виробів, оскільки її усадка наближується до усадки базової маси (№ 1в).

Таблиця 2 – Властивості висушених та випалених при 1280 °С зразків

№ складу	Усадка повітряна, %	Усадка вогнева, %	Усадка повна, %	Водопоглинання, %
1в	2,0	9,8	11,8	1,4
11в	2,2	9,7	11,9	1,7
12в	2,6	9,7	12,3	1,6
13в	2,9	10,1	13,0	1,6
14в	2,4	9,2	11,6	1,5
15в	2,0	9,6	11,6	1,4
16в	2,4	9,2	11,6	1,4

Таким чином, в результаті проведеної роботи вивчено та пояснено процеси при формуванні виробів електрофарфору, проаналізовано вплив можливих відхилень параметрів технологічного процесу на їх формовку та сушку, а також пропонується композиційне зв'язуюче для покращення однорідності напівфабрикату.

**Список літератури:** 1. Масленникова Г.Н. Технология электрокерамики / [Г.Н. Масленникова, Ф.Я. Харитонов, Н.С. Костюков, К.С. Пирогов]. – М.: Энергия, 1994. – 224 с. 2. Попильский Р.Я. Прессование порошковых керамических масс / Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. – М.: Metallurgija, 1993. – 176 с. 3. Химическая технология керамики и огнеупоров / [Под ред. П.П. Будникова, Д.Н. Полубояринова]. – М.: Стройиздат, 1972. – 547с. 4. Практикум по технологии керамики / [Под ред. И.Я. Гузмана]. – М.: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2005. – 334с.

**Referens:** 1. Maslennikova G.N. Tehnologija jelektrokeramiki / [G.N. Maslennikova, F.Ja. Haritonov, N.S. Kostjukov, K.S. Pirogov]. – Moscow: Jenergija, 1994. – 224 s. 2. Popil'skij R.Ja. Pressovanie poroshkovyh keramicheskikh mass / R.Ja. Popil'skij, Ju.E. Pivinskij. – Moscow: Metallurgija, 1993. – 176 s. 3. Himicheskaja tehnologija keramiki i ogneporov / [Pod red. P.P. Budnikova, D.N. Polubojarinova]. – Moscow: Strojizdat, 1972. – 547s. 4. Praktikum po tehnologii keramiki / [Pod red. I.Ja. Guzmanna]. – Moscow: ООО RIF «STROJMATERIALY», 2005. – 334 s.

*Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 10.06.14*

УДК 666.3.032.654 : 666.593.22

**Вивчення процесів ущільнення прес-порошків з високою вологістю / О.С. ХОМЕНКО, О.О. МИРШАВКА, Р.К. ВАСЬКОВСКИЙ, Л.В. МИХАЛЬСКА, В.В. ПАЛАГУТ// Вісник НТУ «ХП».**

– 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 136 – 141. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

В работе приведены исследования процессов уплотнения пресс-порошков с высокой влажностью, которые применяются при производстве низковольтных электротехнических изделий сложной конфигурации. Установлены причины возникновения в изделиях деформаций и растрескивания, вызванных неравномерной усадкой отпрессованного полуфабриката. Предлагаются пути снижения негативного влияния усадочных процессов.

**Ключевые слова:** пресс-порошок, влажность, электрофарфор, тонкий помол, усадка, деформация, обжиг.

UDC 666.3.032.654 : 666.593.22

**The study condensation process press-powders with high moisture / O.S. HOMENKO, O.O. MYRSHAVKA, R.K. VASKOVSKIY, L.V. MYHALSKAYA, V.V. PALAGUT // Visnyk NTU «KhPI».** – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 136 – 141. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

The paper presents the research process seal molding powders with high humidity, which are used in the manufacture of low-voltage electrical products of complex configuration. The causes of a product deformations and cracking caused by uneven shrinkage of the molded semi. Suggests ways to reduce the negative impact of shrinkage processes. In particular, to improve the sliding of the particles during compression, and their uniform distribution throughout the volume of the mold is recommended to use fatty component – oleic acid. Its most optimum amount of 0,8 %. At this stage you can mold provides a denser cake mix, which in turn contributes to the intensification of the sintering products.

**Key words:** press powder, moisture, electrical porcelain, fine grinding, shrinkage, deformation, burning.

УДК 664.149

**Е.В. ШТЕФАН**, д-р техн. наук, проф., НУПТ, Киев,  
**Д.В. РЫНДЮК**, канд. техн. наук, доц., НУПТ, Киев,  
**С.И. БЛАЖЕНКО**, канд. техн. наук, доц., НУПТ, Киев

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Рассмотрена проблема повышения адекватности математических моделей процессов обработки дисперсных материалов путем задания адекватных физико-механических параметров материала твердой фазы. Предложено итерационную экспериментально-расчетную методику определения этих параметров для сыпучих (соль, сахар, пшено) и влагонасыщенных (керамических масс) материалов.

**Ключевые слова:** дисперсный материал, математическая модель, адекватность, экспериментально-расчетная методика, прессование, пуансон

Опыт проведения теоретических исследований технологий обработки дисперсных материалов с использованием методов математического моделирования показал [1, 2], что трактовка вида твердой фазы материала и соответствующие её физико-механические свойства являются основными аспектами, которые определяют адекватность получаемых результатов.

© Е.В.Штефан, Д.В. Рындюк, С.И. Блаженко, 2014

В работе [3] представлена методика определения структурно-механических свойств мелкодисперсных (до 0,1 мкм) материалов.

Для материалов средней дисперсности (до 3 мм) определение физико-механических свойств затруднительно, поскольку связано с использованием специфического экспериментального оборудования.

**Цель работы** состоит в разработке расчетно-экспериментальной методики определения физико-механических параметров твердой фазы материалов средней дисперсности.

Методика ориентирована на обеспечение адекватных результатов вычислительных экспериментов с использованием вычислительной программной системы PLAST-002 [4].

**Методика исследований** определяется алгоритмом, состоящим из следующих этапов:

1. Проведение эксперимента по прессованию дисперсного материала с записыванием зависимости силы прессования от перемещения пуансона.
2. Разработка расчетной схемы процесса прессования эквивалентной схеме проведения эксперимента.
3. Проведение вычислительного эксперимента и получение расчетной зависимости силы прессования от перемещения пуансона.
4. Анализ та сравнение полученных результатов.
5. Коррекция физико-механических параметров твердой фазы материалов и проведение вычислительного эксперимента (п. 2).

#### **Результаты исследований.**

В стальную гильзу 1 диаметром  $D$  насыпался продукт 2 толщиной слоя  $h$  (рис. 1).

В результате проведенных экспериментальных исследований получено:

– график зависимости величины перемещения пуансона от приложенного усилия;

– максимальное усилие, которое было приложено к пуансону.

Расчетная схема, которая положена в основу математической модели представлена на рис. 2. В качестве цифровой модели принята программная система PLAST-002 [5].

Граничные условия заключаются в задании:

- на боковых поверхностях и днище матрицы условия идеального проскальзывания по касательной к поверхностям;
- на поверхности контакта пуансона и материала кинематического перемещения, соответствующего перемещению пуансона.

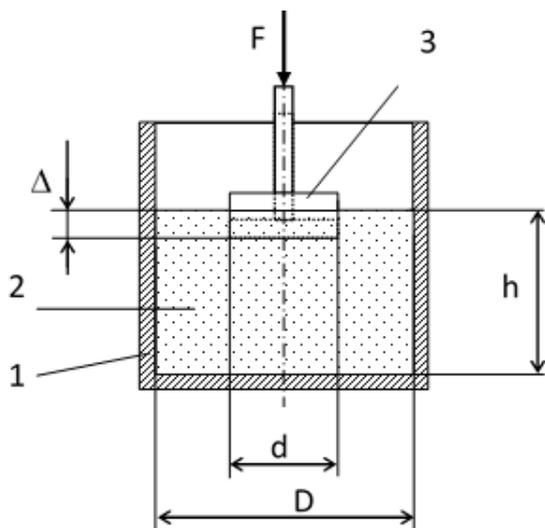


Рис. 1 – Схема экспериментального прессования сыпучего материала в цилиндрической матрице

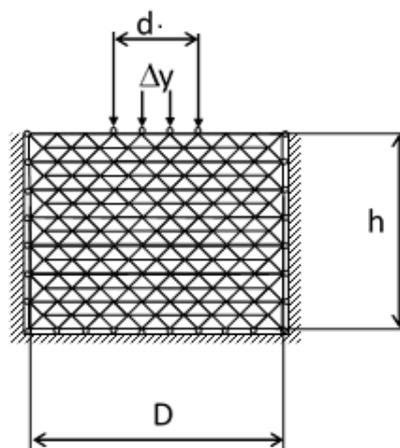


Рис. 2 – Расчетная схема процесса прессования сыпучего материала в цилиндрической матрице

Структурно-механические параметры материалов определяли итерационным способом на основе корректировки параметров при сравнении результатов моделирования с данными экспериментов.

В качестве первого приближения структурно-механические параметры принять согласно [6]. Так для соли было взято следующие значения величин:  $\sigma_T = 6$  МПа – предел текучести, которое было принято равным минимальному из рекомендованных значению допустимого напряжения на сжатие;  $E = 2,5 \cdot 10^4$  МПа – модуль Юнга, минимальный из рекомендуемых;  $\alpha_2 = 0,5$  – объемное содержание твердой фазы.

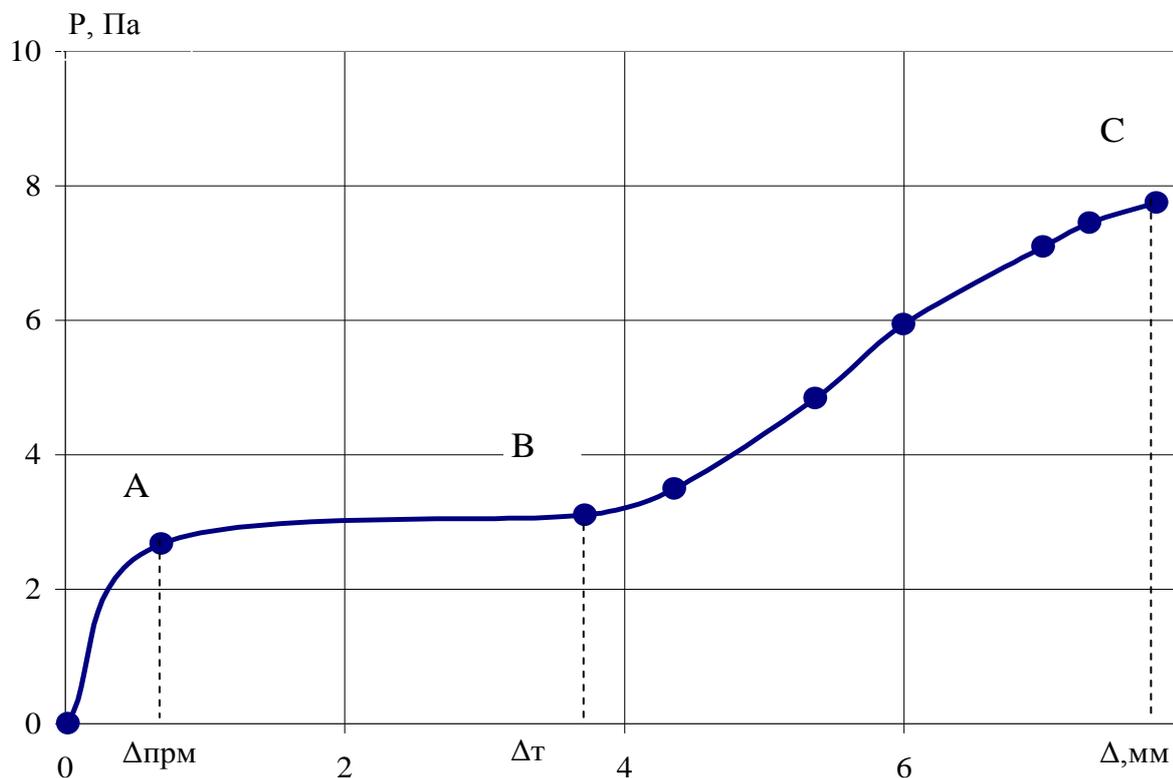
Общий вид зависимости силы прессования от перемещения пуансона (расчетная) приведен на рис. 3.

Отрезок OA описывает упругую стадию деформации материала.

Отрезок АВ – стадию формообразования.

Отрезок ВС – стадию необратимого уплотнения.

Как показывают вычислительные эксперименты, каждая из перечислен-



ных структурно-механических характеристик влияют в той или иной степени на вид зависимости на рис. 3.

Рис. 3 – Типовая зависимость давления прессования от перемещения пуансона

Так, от величины  $\sigma_T$  зависит высота расположения отрезка АВ, от  $\alpha_2$  – длина отрезка АО, от  $E$  – угол наклона АВ.

Использование итерационной процедуры в соответствии с предложенной методикой, позволило определить физико-механические параметры для различных сыпучих материалов, а именно для:

соли  $\sigma_T = 3$  МПа,  $E = 5000$  МПа, ПОР = 76 %,

пшена:  $\sigma_T = 2,5$  МПа,  $E = 2500$  МПа, ПОР = 71 %,

сахара:  $\sigma_T = 2,8$  МПа,  $E = 1500$  МПа, ПОР = 65 %.

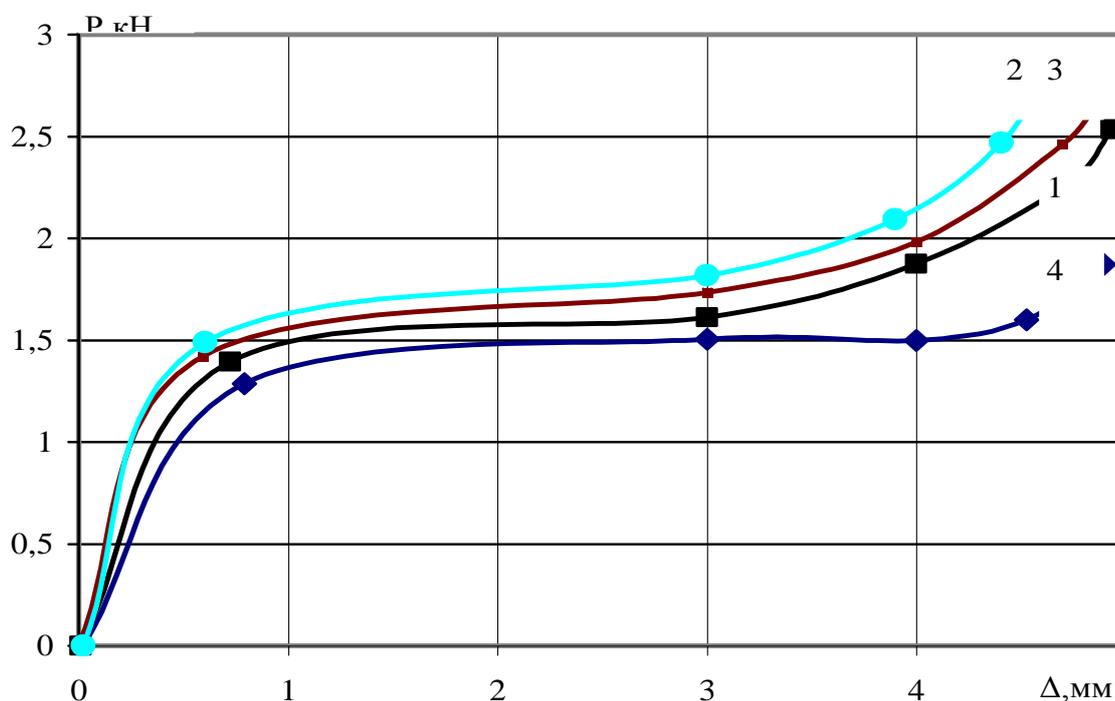
Сравнение данных эксперимента с результатами расчетов для различных стадий приближений представлено на рис. 4.

Таким образом, определены реологические параметры таких сыпучих пищевых продуктов, как соль, сахар и крупа (пшено) могут использоваться в

математическом моделировании соответствующих технологических процессов.

### Выводы.

Предложенная методика определения физико-механических характеристик сыпучих материалов может быть рекомендована и для других матери-



лов средней дисперсности.

Рис. 4 – Результаты сравнения экспериментальных (1 соль) и теоретических (2, 3, 4) зависимостей силы прессования от перемещения пуансона для различных физико-механических параметрах материала: 2 –  $\alpha_2 = 0,76$ ;  $\sigma_T = 3$  МПа;  $E = 5000$  МПа; 3 –  $\alpha_2 = 0,75$ ;  $\sigma_T = 3$  МПа;  $E = 5000$  МПа; 4 –  $\alpha_2 = 0,77$ ;  $\sigma_T = 2$  МПа;  $E = 5000$  МПа.

**Список литературы:** 1. Штефан Є.В. Математическое моделирование процессов механической обработки дисперсных материалов / Є.В. Штефан // Вісник НТУ „ХПІ”. – 2009. – № 25. – С. 23 – 28. 2. Штефан Є.В. Розроблення інформаційних технологій проектування машин та апаратів харчових виробництв / Є.В. Штефан // Наукові праці ОНАХТ. – 2006. – Вип.28. – Т. 2. – С. 222 – 223. 3. Штефан Є. В. Експериментальний метод дослідження реологічних властивостей органічних матеріалів – відходів зернової промисловості / Є.В. Штефан, Д.В. Риндюк // Наукові праці НУХТ. – 2008. – Т. 42, № 25. – С. 106 – 108. 4. Горохов В.М. Система физического и геометрического моделирования процессов получения порошковых изделий с применением метода пластического деформирования / [В.М. Горохов, О.В. Михайлов, Г.П. Устинова, Є.В. Штефан] // Порошковая металлургия. – 1997. – Т. 2, Вып. 20. – С. 5 – 10. 5. Арет В.А. Физико-механические свойства сырья и готовой продукции / В.А. Арет, Б.Л. Николаев, Л.К. Николаев. – С-Пб.: ГИОРД, 2009.

**References:** 1. *Shtefan Ye.V.* Matematycheskoe modelyrovanye protsessov mekhanycheskoy obrabotky dyspersnykh materialov / Ye.V. Shtefan // Visnyk NTU «KhPI». – 2009 – № 25. – S. 23 – 28. 2. *Shtefan Ye.V.* Rozroblennya informatsiynykh tekhnolohiy proektuvannya mashyn ta aparativ kharchovykh vyrobnytstv / Ye.V. Shtefan // Naukovi pratsi ONAKhT. – 2006. – Vyp. 28. – Vol. 2. – S. 222 – 223. 3. *Shtefan Ye.V.* Eksperymental'nyy metod doslidzhennya reolohichnykh vlastyvostry orhanichnykh materialiv – vidkhodiv zernovoyi promyslovosti / Ye.V. Shtefan, D.V. Ryndyuk // Naukovi pratsi NUKhT. – 2008. – Vol. 42, № 25. – S. 106 – 108. 4. *Horokhov V.M.* Systema fyzycheskoho y heometrycheskoho modelyrovannya protsessov poluchenyya poroshkovykh yzdelyy s pryomenenyem metoda plastycheskoho deformyrovannya / [V.M. Horokhov, O.V. Mykhaylov, H.P. Ustynova, Ye.V. Shtefan] // Poroshkovaya metalurhiya. – 1997. – Vol. 2, Vyp. 20. – S. 5 – 10. 5. *Aret V.A.* Fyzyko-mekhanyches-kye svoystva sur'ya y hotovoy produktsyy / V.A. Aret, B. L. Nykolaev, L. K. Nykolaev. – St.-Peterburg: HYORD, 2009. – 448 s.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.09.14*

УДК 664.149

**Определение структурно-механических и реологических свойств дисперсных материалов / Е.В. ШТЕФАН, Д.В. РЫНДЮК, С.И. БЛАЖЕНКО** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 141 – 146. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Розглянуто проблему підвищення адекватності математичних моделей процесів оброблення дисперсних матеріалів за рахунок завдання адекватних фізико-механічних параметрів матеріалу твердої фази. Запропоновано ітераційну експериментально-розрахункову методику визначення цих параметрів для сипких (сіль, цукор, пшоно) та волого насичених (керамічних мас) матеріалів.

**Ключові слова:** дисперсний матеріал, математична модель, адекватність, експериментально-розрахункова методика, пресування, пуансон  
УДК 664.149

**Determination of structural – mechanic and reologic disperse materials properties / E.V. SHTEFAN, D.B. RINDYUK, S.I. BLAZHENKO** // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 141 – 146. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The problem of improving the adequacy of mathematical models of dispersed materials handling processes through task adequate physical and mechanical parameters of the material of the solid phase. An iterative experimental design methodologies for determining these parameters for bulk (salt, sugar, wheat) and water contained (ceramic mass) materials.

Structural and mechanical properties of materials are determined iteratively based on the adjustments when comparing the simulation results with the experimental data.

Thus, the determined rheological parameters of bulk food products, such as salt, sugar and cereals (millet) can be used in the mathematical modeling of the corresponding processes. The proposed method

of determining the physical and mechanical characteristics of bulk products can be recommended for other foods.

In addition to the formation of the ceramic material extrusion process was considered backward extrusion of ceramic materials. For experimental verification of the results of numerical simulations, the setup is mounted on the base of the machine MR-200 was conducted indentation punches with different forms of the ends (conical and cylindrical) in the ceramic mass, which is placed in a special cylindrical container.

**Keywords:** disperse material, mathematical model, adequacy, experimental design technique, pressing, punch

УДК 666.653

*Е.В. ХРИСТИЧ*, мл. науч. сотр., НТУ «ХПИ»,  
*Г.Н. ШАБАНОВА*, д-р техн. наук, глав. научн. сотр., НТУ «ХПИ»,  
*С.М. ЛОГВИНКОВ*, д-р техн. наук, проф., ХНЭУ, Харьков,  
*О.Л. РЕЗИНКИН*, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
*В.И. РЕВУЦКИЙ*, асп., НТУ «ХПИ»,  
*Е.Г. ПОНУЖДАЕВА*, зав. лаб. НИПКИ «Молния», НТУ «ХПИ»,  
*Е.В. СОСИНА*, асп., НТУ «ХПИ»,  
*В.В. ЛЕДЕНЕВ*, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,  
*В.Г. КОБЗИН*, канд. техн. наук, доц., ХНЭУ, Харьков

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОСНАСТКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЕГНЕТОМАГНИТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТИТАНАТОВ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ**

В статье приведены результаты исследования в области создания композиционных сегнетомагнетиков: разработка составов, технологии и оснастки для изготовления деталей, используемых в качестве рабочего тела нелинейных формирующих приборов. Исследование электрофизических характеристик данного композита проводилось методом Сойлера-Тауера при температурах 25 – 70 °С. Разработана пресс-форма для апробирования перспективных вариантов получения слоистого сегнетомагнитного композита из синтезированных сегнетокерамических материалов, в сочетаниях с ферритом и карбонильным железом.

**Ключевые слова:** сегнетомагнитный композит, барийстронциевые титанаты, пресс-форма, нелинейность, петля гистерезиса, импульсные генераторы.

**Введение.** Развитие научно-технического прогресса в значительной мере связано с достижениями в области прикладного материаловедения, важнейшей задачей которого является создание высокоэффективных материалов

с заданным комплексом свойств. Достаточно интересны при разработке функциональных материалов нелинейные системы, свойствами которых можно управлять с помощью внешних полей – электрического, магнитного, механического. Такие материалы используются при создании перестраиваемых элементов связи (радиофильтров, твердотельных генераторов и др.) и являются системами, в которых спонтанно возникает поляризация, намагниченность или механические деформации. Особо интересны в этом плане мультиферроики – материалы, одновременно имеющие хотя бы два из трех параметров структурно-фазовой упорядоченности – магнитный, электрический или механический. В настоящее время синтезирован ряд однофазных систем, в которых одновременно проявляется спонтанное магнитное и электрическое упорядочение (сегнетомагнетики), но недостатком однофазных систем является слабое проявление сегнетоэлектрических и магнитных свойств в различных температурных диапазонах, что затрудняет их применение в технике [1 – 3]. В связи с этим достаточно актуально исследование в области создания композиционных сегнетомагнетиков: разработка составов, технологии и оснастки для изготовления деталей, используемых в качестве рабочего тела нелинейных формирующих приборов.

**Экспериментальная часть.** Прессование является относительно простой в реализации технологией формирования слоистых нелинейных композитных материалов [4, 5]. Данная технология предполагает создание слоев из частиц порошка сегнетокерамики и карбонильного железа или феррита с соответствующим полимерным наполнителем, спрессованных в соответствующей пресс-форме. Для исследования поляризации и намагничивания сегнетомагнитных композитов сформованы образцы, соответственно, в форме плоских цилиндров и колец. Диаметр экспериментальных образцов на порядок превосходит их высоту.

В процессе формирования сегнетоэлектрического композита использовался синтезированный заранее [6, 7] порошок твердого раствора состава  $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  чередуясь слоями с полимерным наполнителем. Давление при формировании композита составляло 4 МПа.

В качестве полимерного связующего-наполнителя использовался эмульсионный поливинилхлорид. Ферромагнитные слои композита образованы смесями ферритов (никель-цинковый феррит марки 60НН) и карбонильного

железа с эмульсионным поливинилхлоридом (в качестве пластификатора для прессования ферритового порошка был использован стеарат цинка ( $C_{36}H_{70}O_4Zn$ )). Обжиг проводился в печи муфельного типа при температуре  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в окислительной среде) с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

Для изготовления образцов композита в виде таблеток и колец была разработана и изготовлена специальная технологическая оснастка. Стальная пресс-форма в разобранном и собранном виде представлена на рис. 1 и 2.

Пресс-форма состоит из нижней основы (1), верхней фиксирующей крышки (2), с помощью которой прижимаются шайбы (3). С помощью шайб регулируется толщина каждого следующего слоя образца. Прессование непосредственно обеспечивается верхним (4) и нижним (5) пуансонами. Для создания отверстия в образце используется разборная шпилька (6).

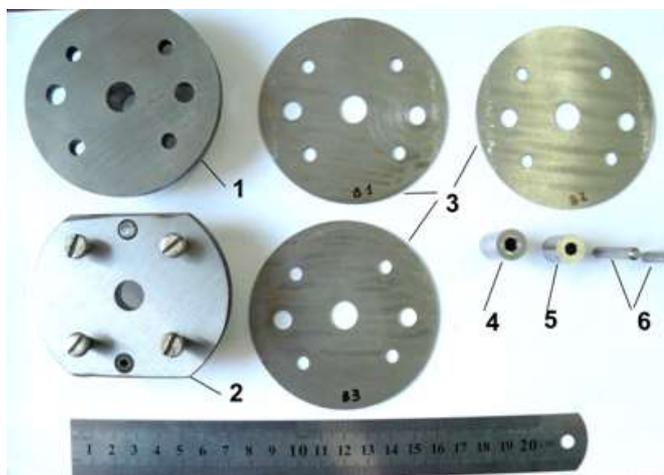


Рис. 1 – Пресс-форма в разобранном виде



Рис. 2 – Пресс-форма в собранном виде

С помощью разработанной формы были получены образцы слоистого сегнетомагнитного композита с чередующимися сегнетоэлектрическими и ферромагнитными слоями в виде таблеток и плоских колец толщиной до 2 мм, диаметром 9,5 мм и площадью, нанесенных на их поверхность серебряных электродов, до  $50\text{ мм}^2$  (рис. 3). Исследование электрофизических характеристик данного композита проводилось методом Соьера-Тауера при температурах  $25 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Исследования проводились на экспериментальных стендах, и в соответствии с методиками [8], идентичными для образцов сегнетокерамики, синтезированных по технологии высокотемпературного синтеза. Установлено, что изменяя соотношение толщин сегнетоэлектрических и ферромагнитных слоев

композита, можно в широких диапазонах и независимо друг от друга влиять на нелинейность его диэлектрической и магнитной проницаемостей. Формы зарегистрированных зависимостей магнитной индукции ( $B$ ) от напряженности поля ( $H$ ) свидетельствуют о возможности практического использования полученных композитов как рабочей среды высоковольтных нелинейных формирующих линий. Регистрация осциллографом сигналов, пропорциональных намагниченности и индукции магнитного поля, позволяет наблюдать на экране петли магнитного гистерезиса, построенные для исследуемого экспериментального образца. Для строительства петель гистерезиса использовалась программа Microsoft Excel.

**Результаты и их обсуждение.** Внешний вид полученных образцов слоистого сегнетомагнитного композита с чередующимися сегнетоэлектрическими и ферромагнитными слоями в виде колец представлен на рис. 3.



Рис. 3 – Опытные композитные образцы 2-х и 5-ти слойного сегнетомагнитного композита

На рисунке 4 представлены микрофотографии поверхности излома полученного композитного образца, изготовленного по разработанной технологии.

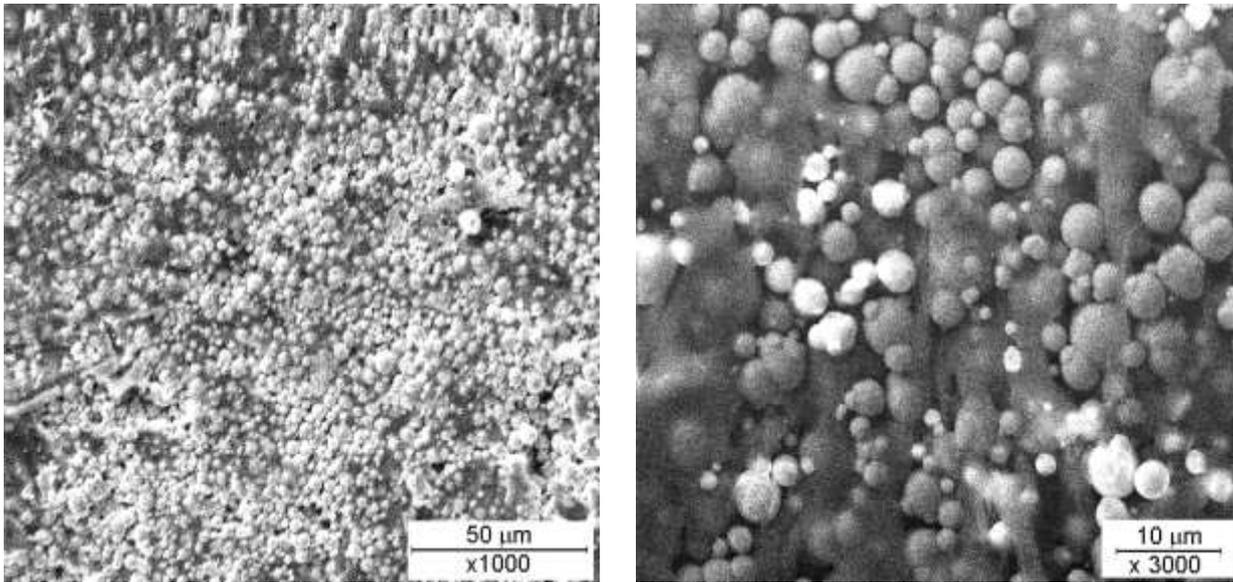
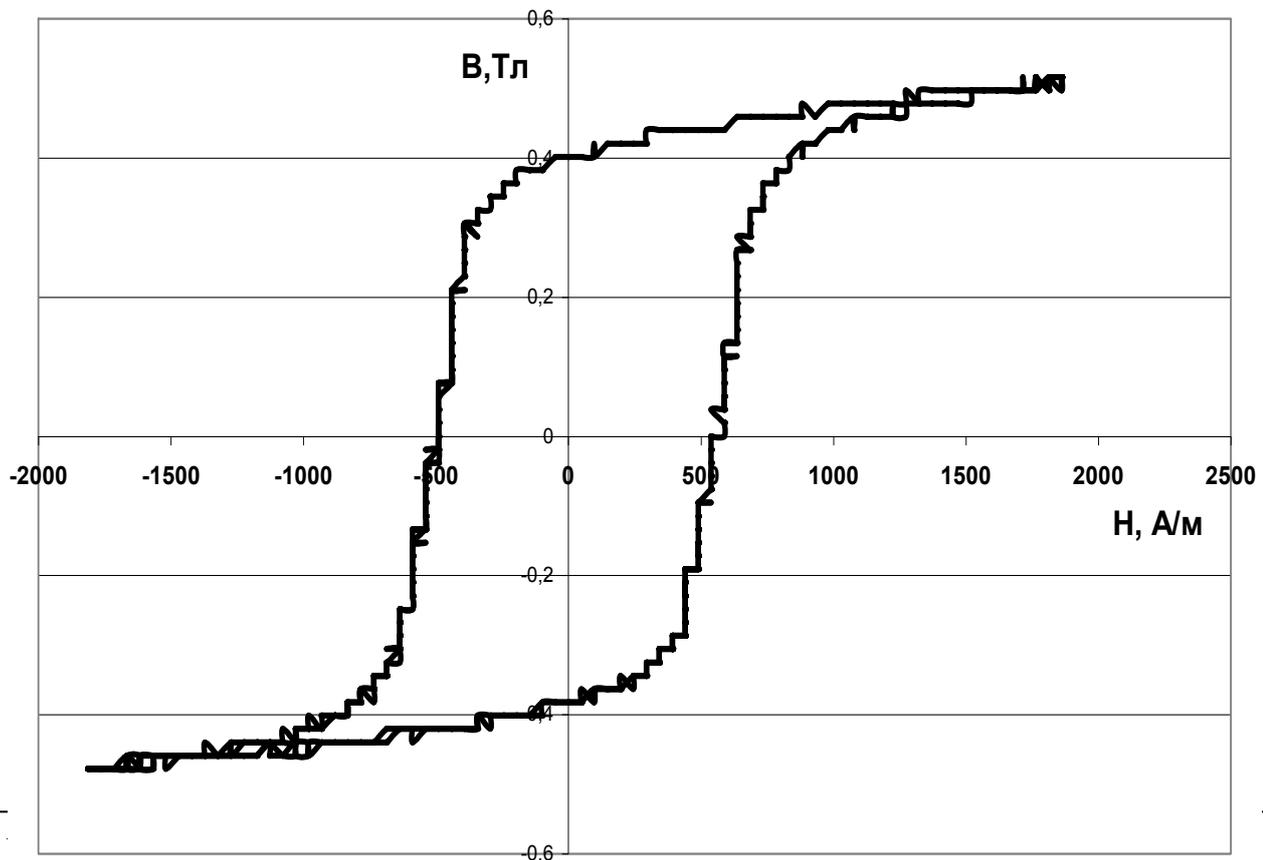


Рис. 4 – Поверхность излома сегнетомагнитного композитного образца (сегнетокерамический слой и ферромагнитный слой).

В результате анализа структуры композита видно, что смешение сегнеточастиц и частиц феррита имеет случайный характер, что разграничивает их электрофизические возможности, и позволяет использовать композиты в качестве мультиферроика.

На рисунке 5 приведена петля магнитного гистерезиса и основные параметры для частоты 1 кГц.



$$B_m = 0,52 \text{ Тл}, H_m = 1616 \text{ А/м}, H_c = 540 \text{ А/м}, B_s = 0,40 \text{ Тл}.$$

Рис. 5 – Петля гистерезиса композитного материала при частоте 1 кГц

Из рисунка 5 видно, что при высоких значениях напряженности электромагнитных полей обеспечивается высокий уровень нелинейности характеристик, а судя по площади петли гистерезиса – существуют небольшие потери на изменение ориентировки доменов в соответствие с изменением направления векторов электрической и магнитной напряженностей.

### Заключение.

Разработана пресс-форма для апробирования перспективных вариантов получения мультиферроика – слоистого сегнетомагнитного композита из синтезированных сегнетокерамических материалов, в сочетаниях с ферритом и карбонильным железом. Полученные композиты были испытаны в формирующих линиях импульсных генераторов, в качестве сегнетомагнитной рабочей среды, позволяющей получать ударные электромагнитные волны при постоянном волновом сопротивлении, индукция насыщения ( $B_m$ ) которых составила 0,52 Тл, при напряженности магнитного поля ( $H_m$ ) 1616 А/м, остаточная индукция ( $B_s$ ) – 0,4 Тл, коэрцитивная сила ( $H_c$ ) – 540 А/м.

**Список литературы:** 1. Белоус А.Г. Мультиферроики: синтез, структура и свойства / А.Г. Белоус, О.И. Вьюнов // Укр. хим. Журнал. – 2012. – Т. 78, № 7. – С. 3 – 31. 2. Венеццев Ю.Н. Сегнетоманетики / Ю.Н. Венеццев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов. – М.: Наука, 1982. – 187 с. 3. Венеццев Ю.Н. Сегнетоманетики / [Ю.Н. Венеццев, Г.С. Жданов, Ю.Е. Рогатинская и др.]. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1968. – 155 с. 4. Tretyakov Yu.D. Cryochemical Technology of advanced materials / Yu.D. Tretyakov, N.N. Oleynikov, O.A. Shlyakhtin. – London: Chapman and Hall, 1997. – 319 p. 5. Левин Б.Е. Физико-химические основы получения, свойств и применения ферритов / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с. 6. Шабанова Г.Н. Синтез сегнетокерамических материалов на основе композиций системы SrO – BaO – TiO<sub>2</sub> / [Г.Н. Шабанова, Е.В. Христич, С.М. Логвинков и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 41. – С. 169 – 174. 7. Христич Е.В. Сегнетокерамические материалы с нелинейными электрофизическими свойствами в системе BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> / Е.В. Христич, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. – № 7-8. – С. 35 – 40. 8. Резинкин О.Л. Методика экспериментального исследования свойств сегнетоэлектриков в импульсных электрических полях / О.Л. Резинкин, В.В. Вытришко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 13. – С. 37 – 42.

**References:** 1. Belous A.G. Multiferroiki: sintez, struktura i svoystva / A.G. Belous, O. I. Vyunov // Ukr. Khim. Zhurnal. – 2012. – Vol. 78, № 7. – S. 3-31. 2. Venevtsev Yu.N. Segnetomagnetiki / Yu.N. Venevtsev, V.V. Gagulin, V.N. Lyubimov. – Moscow: Nauka, 1982. – 187 s. 3. Venevtsev Yu.N. Segnetomagnetiki / [Yu.N. Venevtsev, G.S. Zhdanov, Yu.E. Rogatinskaya i dr.] – Rostov-na-Donu: RGU, 1968. – 155 s. 4. Tretyakov Yu.D. Cryochemical Technology of advanced materials / Yu.D. Tretyakov, N.N. Oleynikov, O.A. Shlyakhtin. – London: Chapman and Hall, 1997. – 319 p. 5. Levin B.E. Fiziko-himicheskie osnovyi polucheniya, svoystv i prime-neniya ferritov / B.E. Levin, Yu.D. Tretyakov, L.M. Letyuk. – Moscow:

Metallurgiya, 1979. – 472 s. **6. Shabanova G.N.** Sintez segnetokeramicheskikh materialov na osnove kompozitsiy sistemy SrO – BaO – TiO<sub>2</sub> / [G.N. Shabanova, E.V. Hristich, S.M. Logvinkov i dr.] // Visnyk NTU «KhPI». – 2008. – № 41. – S. 169 – 174. **7. Hristich E.V.** Segnetokeramicheskie materialy s nelineynymi elek-trofizicheskimi svoystvami v sisteme BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> / E.V. Hristich, G.N. Shabanova, S.M. Logvinkov // Ogneupory i tehnikeskaya keramika. – 2012. – № 7-8. – S. 35 – 40. **8. Rezinkin O.L.** Metodika eksperimentalnogo issledovaniya svoystv segnetoelektrikov v impulsnyih elektricheskikh polyah / O.L. Rezinkin, V.V. Vyitrishko // Visnyk NTU «KhPI». – 2008. – № 13. – S. 37 – 42. (in Russian)

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 10.11.14*

УДК 666.653

**Разработка технології та оснастки для изготовления сегнетомагнитных композитных структур на основе титанатов стронция и бария / Г.М. ШАБАНОВА, О.В. ХРИСТИЧ, О.Л. РЕЗИНКИН, В.І. РЕВУЦЬКИЙ, О.Г. ПОНУЖДАЄВА, О.В. СОСІНА, В.В. ЛЕДЕНЬОВ, С.М. ЛОГВИНКОВ, В.Г. КОБЗИН** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 147 – 153. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті наведено результати дослідження в області створення композиційних сегнетомагнетиків: розробка складів, технології та оснащення для виготовлення деталей, що використовуються в якості робочого тіла нелінійних формуючих приладів. Дослідження електрофізичних характеристик композиту проводилося методом Соєра-Тауєра при температурах 25 – 70 °С. Розроблено прес-форма для апробування перспективних варіантів отримання шаруватого сегнетомагнітного композиту з синтезованих сегнетокерамічних матеріалів, в поєднаннях з феритом і карбонільним залізом.

**Ключові слова:** сегнетомагнітний композит, барійстронцієві титанати, прес-форма, не лінійність, петля гістерезису, імпульсні генератори.

UDC 666.653

**Development of technology and tools for making ferromagnetic composite structures based on strontium titanate and barium / G.N. SHABANOVA, E.V. KHRISTICH, O.L. REZYNKIN, V.I. REVUTSKY, H.G. PONUZHDAYEVA, E.V. SOSINA, V.V. LEDENYOV, S.M. LOGVINKOV, V.G. KOBZIN** // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 147 – 153. – Bibliogr.: 8 names. – ISSN 2079-0821.

In the article the results of research in the field of composite ferromagnetic creation, including compound composition, technology and equipment for products manufacturing being used in the nonlinear forming devices, are presented. Investigation of electrophysical characteristics of given composite was carried out by Sawyer-Tower method at temperatures 25 – 70 °C. Press last for testing prospective variants for obtaining the layered composite from synthesized ferroelectric materials in combination with ferrite and carbonyl iron, was designed.

**Key words:** ferroelectromagnetic composite, barium – strontium titanates, mold, non-linearity, hysteresis loop, pulse generators.

УДК 666.9.015.66

*Г.Н. ШАБАНОВА*, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
*В.Н. ШУМЕЙКО*, мл. научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»,  
*И.М. РЫЩЕНКО*, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,  
*О.В. МИРГОРОД*, канд. техн. наук, доц., НУГЗУ, Харьков,  
*С.Л. ЛИГЕЗИН*, студ., НТУ «ХПИ»

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ВИДА И КОЛИЧЕСТВА КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ, ПОВЫШАЮЩЕЙ ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

Исследовано влияние добавок: азотнокислый кальций, гексаметафосфат натрия, триполифосфат натрия на прочностные характеристики портландцементного камня. Приведены экспериментальные данные и установлено оптимальное содержание использования указанных добавок, повышающие свойства строительных материалов. Показано, что при использовании комплексной добавки на основе комбинации гексаметафосфата натрия, триполифосфата натрия и азотнокислого кальция цементный камень имел повышенные показатели прочности на сжатие.

**Ключевые слова:** портландцемент, добавки, строительный материал, прочность.

© Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, И.М. Рыщенко, О.В. Миргород, С.Л. Лигезин, 2014

### **Введение.**

Цемент – основа строительных материалов, являющийся сравнительно недорогим продуктом, имеющий высокие прочностные свойства, благодаря чему широко применяется в строительстве.

Развитие технологий строительных материалов различных типов и назначений базируется на применении химических и минеральных добавок – индивидуальных и комплексных, органических, жидких, пастообразных и дисперсных (порошкообразных). Казалось бы, высокая стоимость компонентов может ограничить их применение, но решение задач ресурсосбережения и эффективности оказывается более простым в случае освоения новых материалов, которые дают новые возможности для достижения высоких показателей технологичности, качества, прочности, долговечности и эстетичности.

Применение комплексных химических добавок обусловлено стремлением максимально использовать положительные и устранить отрицательные свойства индивидуальных добавок. Сочетая типы и количественные соотношения добавок можно направленно регулировать структуру и, соответственно, физико-механические свойства цементного камня.

Необходимость поиска новых добавок обуславливается избирательным характером их модифицирующего эффекта, который зависит не только от химического состава добавок, но и от химического и минералогического со-

става цемента, тонкости его помола, наличия и количества щелочей в составе цемента. Поэтому решение вопроса об эффективности и оптимальном содержании добавок в конкретных условиях, как правило, осуществляется опытным путем.

Выбор состава комплексных добавок предусматривает проведение экспериментальной проверки влияния каждого ингредиента и их комбинаций на формирование цементного камня. При этом определяется рациональный диапазон варьирования количества ингредиентов, возможность полифункционального применения отдельных комбинаций ингредиентов для строительных материалов различного назначения, технико-экономическая целесообразность применения комплексных добавок и технологический риск при критических отклонениях в составах портландцементных композиций.

Оценить величину добавок (для повышения прочности и долговечности конечных изделий) можно с позиций наибольшей плотности структуры цементного камня, по соотношению величин удельных поверхностей частиц с учетом параметров физико-химической активности и энергетики взаимодействия частиц.

К недефицитным и наиболее используемым добавкам относятся суперпластификаторы, фосфатсодержащие и кремнеземсодержащие добавки, введение которых в состав цементных композиций обеспечивает улучшение их тиксотропных свойств и способствует формированию плотной и прочной структуры цементного камня.

В связи с этим актуальным представлялось исследование совместимости и эффективности влияния добавок-модификаторов на гидратационную активность цементного камня.

Цель работы заключалась в экспериментальном подборе вида и количества комплексной добавки и исследовании влияния ее на прочностные характеристики портландцементного камня.

#### **Материалы и методы исследований.**

Натриевые соли фосфорных кислот являются электролитами, выполняют в составе добавки, прежде всего, функцию пластификатора. Они находятся в растворе в виде ионов, действуют на вяжущее на молекулярном уровне, т.е. влияют на скорость роста кристаллов и на раннее структурообразование цементного камня. Фосфаты натрия замедляют схватывание портландцемента, что позволяет обеспечить максимально полный уровень гидратации всех фаз цементного клинкера.

Повышенная эффективность смеси гексаметафосфата и триполифосфата натрия в составе низкоцементных бетонов на высокоглиноземистом и глиноземистом цементе известна и доказана экспериментальными исследованиями [1, 2]. Смесь гексаметафосфата и триполифосфата натрия проявляет свойства не только электролита, образуя двойные электрические слои на гидратируемых частицах цемента и способствуя разжижению цементного теста за счет электростатического расталкивания, но и свойства поверхностно-активных веществ: адсорбируясь на частицах цемента дополняют эффект разжижения – пластификации за счет стерического их расталкивания при разрыве циклов и ориентации образующихся линейных полимерных цепей.

Расширяя область возможности использования вышеуказанных добавок, проведем экспериментальную проверку на эффективность применения для портландцементных композиций.

В работе применялся бездобавочный портландцемент марки ПЦ I-500-Н (ДСТУ Б В.2.7-112-2002), производства ОАО “Евроцемент-Украина”.

В качестве добавок использовали:

– азотнокислый кальций, являющийся ускорителем твердения, повышающий плотность цементного камня и не вызывающий коррозию стали ненапряженной арматуры;

– гексаметафосфат натрия;

– триполифосфат натрия.

Добавки применялись в виде химических реактивов квалификации «Х.Ч.». Гексаметафосфат натрия и триполифосфат натрия соответствовали ГОСТ 201-76 и ТУ 6-09-03-384-73.

Нормальная густота бездобавочного портландцементного теста и композиций определялась на приборе Вика в соответствии с методами исследований цементов [3]. Для определения прочности изготавливали образцы-кубы размером 20 × 20 × 20 мм из цементного теста. Испытания прочности образцов гидратированного цемента с добавками на сжатие осуществляли на гидравлическом прессе, при твердении их в течение 2, 7 и 28 суток.

### **Результаты и обсуждение.**

При сопоставительном анализе исследования прочностных характеристик цементного камня изучались образцы из бездобавочного портландцемента и образцы с индивидуальными добавками в виде азотнокислого кальция (НК), гексаметафосфата натрия (ГМФН) и триполифосфата натрия (ТПФН) в различных концентрациях, вводимые с водой затворения.

Результаты полученных экспериментальных данных представлены в таблице 1.

Отметим отличие прочностных характеристик для цементного теста на основе бездобавочного портландцемента и исследованных композиций.

Эффективное действие применяемых добавок проявляется во всем исследованном интервале концентраций к 28 суткам твердения образцов.

При введении ГМФН и ТПФН в количестве 0,07 – 0,1 масс. % наблюдается снижение прочности образцов к 2 суткам твердения по сравнению с цементом без добавки.

Введения добавок в количестве 0,3 масс. % не дает положительных результатов в ранние сроки твердения. При последующем повышении содержания добавок в момент вибрации отмечалось избыточное выделение жидкостной дисперсии на поверхности, а при последующем твердении поверхностные слои образца быстрее схватывались, в то время как внутренний объем образцов оставался в вязкопластическом состоянии, т.е. наблюдалось макроструктурное расслоение материала образцов.

Таблица 1 – Прочностные характеристики исследованных композиций

Вид добавки	Количество добавки, масс. %	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
		2 суток	7 суток	28 суток
Без добавки	–	53	73	78
Азотнокислый кальций (НК)	0,015	53	77	82
	0,017	58	80	83
	0,020	66	83	91
	0,025	66	84	95
Гексаметафосфат натрия (ГМФН)	0,03	55	78	87
	0,05	60	84	103
	0,07	49	80	98
	0,10	45	80	98
	0,30	19	52	84
Триполифосфат натрия (ТПФН)	0,03	55	88	91
	0,05	55	91	101
	0,07	50	80	97
	0,10	47	80	97
	0,30	20	55	86

Проанализировав все результаты исследований можно сделать вывод о том, что количество вводимых добавок ГМФН и ТПФН больше, чем 0,05 масс. % не целесообразно с точки зрения экономической эффективности

и допустимости отклонений в дозировке, что обуславливает технологический риск.

Следовательно, оптимальная концентрация для добавок ГМФН и ТПФН является 0,05 масс. %, а для НК – 0,025 масс. %.

Для композиции с добавкой НК по сравнению с ГМФН и ТПФН характерны более высокие показатели нарастание прочности в начальные сроки твердения (2 суток). К 28 суткам твердения образцов прочностные характеристики сравниваются, а при оптимальных концентрациях превышают значения, характерные для добавки НК.

Оптимальное количество добавок обеспечивает увеличение прочности цементного камня на 20 – 30 % по сравнению с бездобавочным цементом, что дает возможность в проведении экспериментальной проверки их комбинаций на формирование цементного камня.

Для определения оптимального состава предлагаемой комплексной добавки, варьируя соотношение ТПФН и ГМФН, и проведения сравнительных испытаний были изготовлены и исследованы на прочность при сжатии следующие цементные композиции:

- 1 – ПЦ I-500-Н;
- 2 – ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (1 : 1)) + 0,025 % НК;
- 3 – ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (2 : 1)) + 0,025 % НК;
- 4 – ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (1 : 2)) + 0,025 % НК;

Сравнительная характеристика прочностных свойств представлена на рисунке 1.

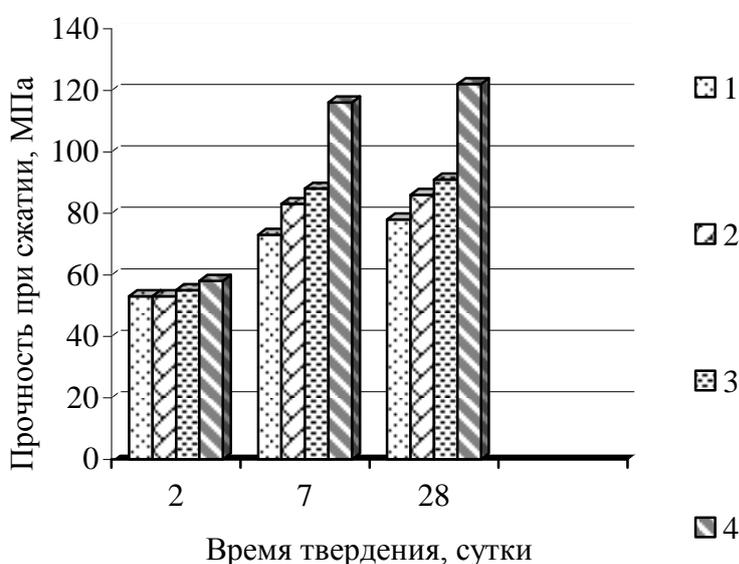


Рис. 1 – Графическая интерпретация прочностных показателей цементных композиций: 1 – ПЦ I-500-Н, 2 – ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (1 : 1)) + 0,025 %

НК, 3 – ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (2 : 1)) + 0,025 % НК, 4 – ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (1 : 2)) + 0,025 % НК.

Из представленных данных (рис. 1) видно, что портландцемент, модифицированный добавкой на основе комплекса ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (1 : 2)) + 0,025 % НК обеспечивает более существенное повышение прочности цементного камня.

При этом уровень интенсификации набора прочности очень значителен, к 7 суткам твердения превышает значения, характерные для бездобавочных композиций в возрасте 28 суток по прочности более чем на 45 %.

Использование цементных композиций на основе комбинаций ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН:ГМФН (1:1)) + 0,025 % НК и ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН:ГМФН (2:1)) + 0,025 % НК не ухудшают прочностные свойства стандартных образцов, но и не обеспечивают эффективность их применения с данным портландцементом, т.е. они не дали существенного результата в сравнении со значениями характерные для композиции при использовании их как индивидуальных добавок.

### **Выводы.**

Проверка индивидуальной совместимости исследуемых добавок с портландцементом марки 500 оказала позитивное влияние на прочность образцов.

При проведении экспериментальных исследований определено оптимальное количество введения добавок, которое способствует увеличению прочности цементного камня и соответствует для НК – 0,025 масс. %, а для ТПФН и ГМФН – 0,05 масс. %.

Представленные результаты обусловили проведение дополнительных исследований, направленных на улучшение свойств портландцемента за счет добавок, вводимых в образцы в прежнем количестве, но в разных соотношениях.

Наблюдается эффект деградации прочностных характеристик в лучшей из комбинаций ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (1 : 2)) + 0,025 % НК по сравнению с индивидуальным применением данных добавок.

Преимущество комбинированных добавок состоит в том, что благодаря указанной совокупности ингредиентов и их количественному соотношению, повышается механическая прочность при сжатии и, как следствие, улучшается качество строительных материалов.

**Список литературы:** 1. *Резайе Х.* Влияние фосфатных связей на свойства и микроструктуру торкрет-слоя промежуточных ковшей МНЛЗ / [Х. Резайе, Ф. Арианпур, Р. Нагизаде и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 7. – С. 35 – 39. 2. *Логвинков С.М.* Тугоплавкі поліфункціональні матеріали на основі композицій системи (CaO, ZrO<sub>2</sub>) – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>: дис. ... доктора техн. наук: 05.17.11 / *Логвинков Сергій Михайлович.* – Х., 2010. – 453 с. 3. Методи випробування цементу. Частина 3. Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму (EN 196-3:2007, IDT): ДСТУ EN 196-3:2007. – [Чинний від 2007-02-05]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 8 с. – (Національний стандарт України).

**References:** 1. *Rezaje H.* Vlijanie fosfatnyh svjazok na svojstva i mikrostrukturu torkret-sloja promezhutochnyh kovshej MNLZ / [H. Rezaje, F. Arianpur, R. Nagizade, F. Kazemi et all.] // Ogneupory i tehničeskaja keramika. – 2007. – № 7. – S. 35 – 39. 2. *Logvinkov S.M.* Tugoplavki polifunkcional'ni materiali na osnovi kompozicij sistemi (CaO, ZrO<sub>2</sub>) – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>: dis. ... doktora tehn. nauk: 05.17.11 / *Logvinkov Sergij Mihajlovich.* – Kharkiv, 2010. – 453 s. 3. Metody vyprobuvannja cementu. Chastyna 3. Vyznachennja strokiv tuzhavlennja ta rivnomirnosti zminy ob'jemu (EN 196-3:2007, IDT): DSTU EN 196-3:2007. – [Chynnyj vid 2007-02-05]. – Kyi'v.: Derzhspozhyvstandart Ukrai'ny, 2007. – 8 s. – (Nacional'nyj standart Ukrai'ny).

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 10.09.14*

УДК 666.9.015.66

**Оптимизация вида и количества комплексной добавки, повышающей прочностные характеристики портландцементного камня / Г.Н. ШАБАНОВА, В.Н. ШУМЕЙКО, И.М. РЫЩЕНКО, О.В. МИРГОРОД, С.Л. ЛИГЕЗИН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 153 – 160. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.**

Досліджено вплив добавок: азотнокислий кальцій, гексаметафосфат натрію, триполіфосфат натрію на міцнісні характеристики портландцементного каменю. Наведені експериментальні дані і встановлено оптимальний вміст використання зазначених добавок, що підвищують властивості будівельних матеріалів. Показано, що при використанні комплексної добавки на основі комбінації гексаметафосфата натрію, триполіфосфату натрію і азотнокислого кальцію цементний камінь мав підвищені показники міцності на стиснення.

**Ключові слова:** портландцемент, добавки, будівельні матеріали, міцність.

UDC 666.9.015.66

**Optimization of kind and amount of complex additives improving the strength properties of Portland cement stone / G.N. SHABANOVA, V.N. SHUMEJKO, I.M. RYSHCHENKO, O.V. MIRGOROD, S.L. LIGEZIN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 153 – 160. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.**

The influence of additives, such as, calcium nitrate, sodium hexametaphosphate, sodium tripolyphosphate, on the strength properties of Portland cement stone has been studied. The experimental data are presented and the optimal content as for using of given additives increasing the properties of building

material is ascertained. It is shown that cement stone is characterized with higher strength properties at using the complex admixture on the base combination of sodium hexametaphosphate, sodium tripolyphosphate and calcium nitrate.

**Keywords:** Portland cement, additives, building materials, strength.

УДК 661.846.321.067:[546.72+546.711]; 661.846.532.067

***П.В. ШАПОРЕВ***, асс., НТУ «ХП»,

***И.В. ПИТАК***, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП»,

***В.П. ШАПОРЕВ***, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,

***А.В. ШЕСТОПАЛОВ***, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП».

## **ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ СУЛЬФОМАГНИЕВЫХ И ХЛОРМАГНИЕВЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПРОИЗВОДСТВЕ ОКСИДА МАГНИЯ**

Представлены результаты экспериментальных исследований очистки сульфатмагниевого и хлормагниевого растворов от ионов железа и марганца. Установлено, что процесс осаждения лучше вести в интервале температур 60 – 70 °С в присутствии коагулянта оксида магния. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве реагентов-осадителей хлорной извести и гипохлорита калия. Предложена усовершенствованная технология очистки сульфатмагниевого и хлормагниевого растворов, обеспечивающей производство высококачественных продуктов: карбоната и оксида магния.

**Ключевые слова:** оксид магния, карбонат магния, очистка растворов, ионы железа, коагулянт.

**Введение.** В производстве оксида магния в качестве сырья используют-

ся растворы хлоридов и сульфатов магния, из которых осаждением кальцинированной содой получают полупродукт – карбонат магния [1]. Последний затем подвергают термической диссоциации по уравнению  $AB_{TB} \rightarrow A_{TB} + B_r$  с целью получения целевого продукта – оксида магния с высокой реакционной способностью [2]. В зависимости от условий осаждения карбонатов, а также наличия примесей в исходных растворах получаемый оксид магния различается по своим свойствам и сортности. Сульфатмагниевого и хлормагниевого щелока обычно содержат значительные количества примесей железа и марганца. Так, например, промышленные сульфатмагниевого и хлормагниевого щелока как правило содержат примеси ионов железа и марганца в следующем количестве:  $Fe_2O_3 - 0,192 - 0,723$  г/л;  $MnO - 0,0404$  г/л.

При осаждении карбонатов магния эти примеси в значительной мере переходят в осадок, а следовательно, и в готовый продукт.

Применяемый способ очистки сульфатмагниевого и хлормагниевого растворов от примесей этих ионов состоит в том, что в исходный раствор при температуре  $50 - 60$  °С и рН  $7 - 8$  вводят хлорную известь из расчета  $0,075$  т на  $1$  т  $MgO$  [3]. Процесс очистки ведется при интенсивном перемешивании. Однако образующиеся при этом мелкодисперсные частицы соединений железа и марганца при фильтрации попадают в очищенный раствор.

В результате содержание примесей железа и марганца в готовом продукте превышает допустимые нормы. Продукт из таких растворов, обычно содержит  $0,057 - 0,086$  масс. %  $Fe_2O_3$  и  $0,0048 - 0,0068$  масс. %  $MnO$ . Согласно существующему ГОСТу на магнезию жженую, продукт с таким содержанием примесей, особенно марганца, в лучшем случае соответствует второму сорту.

Известно, что примеси железа и марганца в процессе термической диссоциации сырья способствуют спеканию и агломерации частиц оксида магния [2]. В свою очередь, укрупнение частиц ведет к ухудшению показателя «остаток на сите» при расसेве, который строго регламентирован ГОСТом.

**Цель работы.** Целью данной статьи является усовершенствование технологии очистки сульфатмагниевого и хлормагниевого растворов, обеспечивающей производство высококачественных продуктов: карбоната и оксида магния.

**Методика экспериментов.** Из литературных данных о растворимости соединений железа, алюминия и марганца известно, что перевод их в донную фазу может быть осуществлен двумя методами – осаждением в виде сульфидов либо гидроксидов [4]. Исходя из этого, были опробованы в качестве оса-

дителей ионов железа и марганца следующие реагенты: сульфиды аммония и натрия, перекись водорода, перекись натрия, хлорная известь, гипохлорит кальция.

В наших опытах использовались сульфатмагниевые растворы, в которых содержалось около 0,016 масс. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 0,0034 масс. %  $\text{MnO}$ . Осаждение производилось в интервале температур 13 – 95 °С.

Предварительные результаты показали, что процесс осаждения лучше вести в интервале температур 60 – 70 °С. Однако практически во всех опыта осадки, выпадающие в донную фазу, образовывали гели, обладающие токсическими свойствами. Поэтому дальнейшее исследование процесса проводилось при температуре 60 – 70 °С в присутствии коагулянтов. В качестве коагулянтов были использованы оксид магния, крахмал, октадециламин.

Наиболее эффективным коагулянтом оказался оксид магния.

Коагулянт вводился в таком количестве, чтобы отношение его к объему раствора составляло 0,0025.

**Обсуждение результатов.** Результаты экспериментальных исследований по эффективности применения для очистки каждого из осадителей в присутствии оксида магния сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты лабораторных экспериментов по очистке сульфатмагневых растворов в присутствии коагулянта – окиси магния при температуре осаждения 60 °С.

Осадитель	Количество осадителя и коагулянта, г/л	Содержание примесей, %					
		до очистки		после очистки		в готовом продукте	
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$
Сульфат аммония	1,6 г сульфата аммония 2,4 г $\text{MgO}$	0,016	0,0034	следы	0,0018	следы	0,0034
Сульфат натрия	1,6 г сульфида натрия 2,4 г $\text{MgO}$	0,016	0,0034	следы	0,0018	следы	0,0034
Перекись водорода	2 г перекиси водорода 2,4 г $\text{MgO}$	0,016	0,0034	0,0012	0,0019	0,014	0,0037
Перекись натрия	2 г перекиси натрия 2,4 г $\text{MgO}$	0,016	0,0034	0,0012	0,0018	0,015	0,0034

Хлорная известь	2 г хлорной известки 2,4 г MgO	0,016	0,0034	0,0012	следы	0,013	0,0016
Гипохлорит кальция (раствор) Т : Ж = 1 : 2	2 мл гипохлорита 2,4 г MgO	0,016	0,0034	0,001	следы	0,0068	0,002
Гипохлорит кальция (твердый)	1 г гипохлорита 2,4 г MgO	0,016	0,0034	0,0006	следы	0,007	0,001

Как видно из таблицы 1, все реагенты-осадители хорошо очищают растворы магниевых солей от ионов железа в присутствии оксида магния, однако при очистке от ионов марганца хорошие результаты получены только с использованием в качестве осадителей хлорной известки и гипохлорита калия.

Промышленные эксперименты показали, что применение в качестве коагулянта оксида магния значительно улучшает очистку от примесей железа и марганца. Результаты этих экспериментов представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, предлагаемый способ очистки растворов позволяет получать растворы с минимальным количеством примесей и готовый продукт, соответствующий требованиям ГОСТа на 1-й сорт оксида магния.

Таблица 2 – Результаты промышленных испытаний по очистке сульфатмагниевых растворов при температуре осаждения 60 °С.

Осадитель	Количество осадителя и коагулянта, кг/м <sup>3</sup>	Содержание примесей, %					
		до очистки		после очистки		в готовом продукте	
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
Хлорная известь	2 кг хлорной известки	0,075	0,0043	0,05 – 0,055	0,002 – 0,0024	0,057 – 0,086	0,0046 – 0,0069
Гипохлорит кальция	1 кг гипохлорита 2,4 кг MgO	0,083	0,0042	0,045	следы	0,051	0,0023
		0,054	0,002	0,025	следы	0,062	0,0021
Хлорная известь	2 кг хлорной известки 2,4 MgO	0,095	0,0062	0,046	следы	0,051	0,0028
		0,085	0,0052	0,036	следы	0,041	0,0027

### Выводы.

В ходе проведенных экспериментальных исследований установлено, что

высокая степень очистки исходных растворов солей магния достигается при использовании следующих норм технологических режимов:

а) соотношение гипохлорита кальция к объему раствора 0,001; соотношение оксида магния к объему раствора 0,0025; температура осаждения 60 – 70 °С; рН среды 7 – 8; время перемешивания 30 мин.;

б) соотношение хлорной извести к объему раствора 0,002; соотношение оксида магния к объему раствора 0,0025; температура осаждения 60 – 70 °С; рН среды 7 – 8; время перемешивания 30 мин.

**Список литературы:** 1. Производство цемента, извести и оксида магния [Электронный ресурс] / Harmonisation of Environmental Standards II. – 2009. – С 325 – 381. – Режим доступа: [www.muctr.ru/univsubs/ecocentre/files/cement.pdf](http://www.muctr.ru/univsubs/ecocentre/files/cement.pdf). 2. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture – Production of cement, limes and magnox [Электронный ресурс] / *European Commission*, may 2010. – Режим доступа: [http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/clm\\_bref\\_0510.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/clm_bref_0510.pdf). 3. Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-rock in Mining Activities [Электронный ресурс] / *European Commission*, 2004. – Режим доступа: [http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/mmr\\_adopted\\_0109.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/mmr_adopted_0109.pdf). 4. *Кертман Л.* Качественный химический полумикроанализ / *Л. Кертман*. – М.-Л.: Госхимиздат, 1949. – 412 с.

**References:** 1. Production of cement, limes and magnox [Electronic resource] / *Harmonisation of Environmental Standards II*, 2009. – С 325 – 381. Access: [http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/clm\\_bref\\_0510.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/clm_bref_0510.pdf). 2. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others industry [Electronic resource] / *European Commission*, October 2006. – Access: <http://www.ipcc.envir.ee/english/bat.htm>. 3. Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-rock in Mining Activities [Electronic resource] / *European Commission*, 2004. – Access: [http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/mmr\\_adopted\\_0109.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/mmr_adopted_0109.pdf). 4. *Kertman L.* Kachestvenny'j ximicheskij polumikroanaliz (High-quality chemical halfmykroanalysis) / *L. Kertman*. – Moscow-Leningrad: Goskhimizdat, 1949. – 412 p. (in Russian).

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 12.10.14*

УДК 661.846.321.067:[546.72+546.711]; 661.846.532.067

**Эффективный способ очистки сульфо магниевых и хлор магниевых растворов от ионов железа и марганца в производстве оксида магния / П.В. ШАПОРЕВ, И.В. ПИТАК, В.П. ШАПОРЕВ, А.В. ШЕСТОПАЛОВ // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № XX (XXXX). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. XXX – XXX. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.**

Представлені результати експериментальних досліджень очищення сульфатмагнієвих і хлормагнієвих розчинів від іонів заліза і марганцю. Встановлено, що процес осадження краще вести в інтервалі температур 60 – 70 °С у присутності коагулянту оксиду магнію. Найкращі результа-

ти отримані при використанні в якості реагентів-осаджувачів хлорного вапна і гіпохлорита калію. Запропонована вдосконалена технологія очищення сульфатмагнієвих і хлормагнієвих розчинів, що забезпечує виробництво високоякісних продуктів: карбонату і оксиду магнію.

**Ключові слова:** оксид магнію, карбонат магнію, очищення розчинів, іони заліза, коагулянт.

UDC 661.846.321.067:[546.72+546.711]

661.846.532.067

**Effective method of cleaning of magnesium sulphate and magnesium chloride solutions from the ions of iron and manganese in production of magnox / P.V. SHAPOREV, I.V. PITAK, V.P. SHAPOREV, O.V. SHESTOPALOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № XX (XXXX). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. XXX – XXX. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.**

The results of experimental researches of cleaning of magnesium sulphate and magnesium chloride solutions from the ions of iron and manganese are represented. It is set that better to conduct the process of settling in the interval of temperatures 60 – 70 °C in presence the coagulant of magnox. The best results are got at the use as the reagents-sediments are chloric lime and hydrochlorit of potassium. The improved technology of cleaning of magnesium sulphate and magnesium chloride solutions, providing production of high-quality carbonate and magnox is offered.

**Keywords:** magnox, carbonate of magnesium, cleaning of solutions, ions of iron, coagulant.

УДК 666.3: 666.9.022.2

*Л.П. ЧЕРНЯК*, д-р техн. наук, проф., НТУУ «КПІ», Київ

## **ПИТАННЯ ВИКОРИСТАННЯ ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ В ТЕХНОЛОГІЇ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ**

Розглянуто ефективні напрямки практичного використання відходів глиноземного виробництва – червоного шламу з урахуванням обсягів їх накопичення і особливостей хіміко-мінералогічного складу як техногенної сировини у технології керамічних матеріалів. Показано залежність можливого вмісту цих відходів у керамічних масах від різновидів та призначення матеріалів і виробів. Наведено технологічні рішення по виробництву хімічно стійкої та архітектурно-оздоблювальної кераміки із мас з застосуванням червоного шламу.

**Ключові слова:** матеріали керамічні, сировина техногенна, шлам червоний, склад, технологія, структура, властивості.

**Вступ.** Розширення сировинної бази виробництва силікатних матеріалів із застосуванням відходів інших галузей промисловості є актуальною задачею, що комплексно вирішує питання хімічної технології, ресурсозбереження та охорони довкілля [1, 2]. У значному ступені це стосується ресурсоем-

ного виробництва будівельної кераміки [3, 4].

Відомо, що серед багатотоннажних відходів промисловості значне місце займає червоний шлам, який утворюється у кольоровій металургії при виробництві глинозему з бокситів за технологією Байєра [5]. Дослідженням і розробці технології виготовлення матеріалів із використанням червоного шламу приділяється значна увага [6 – 8].

В цьому напрямку щодо червоного шламу – відходів підприємств України виконана подана робота.

**Характеристика об'єктів дослідження.** Об'єктом дослідження стали керамічні маси для виготовлення матеріалів і виробів із максимально можливим застосуванням червоного шламу – відходів виробництва ПАТ «Миколаївський глиноземний завод» і ПАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат».

За хімічним складом червоний шлам характеризується високим вмістом оксидів заліза, проте досліджувані проби виробників, відібрані у різні періоди, мають суттєві відмінності, пов'язані із зміною складу вихідною бокситової сировини та технологічних параметрів її переробки (табл. 1).

Так, при порівнянні проб відходів останнього періоду у випадку МГЗ-13

© Л.П. Черняк, 2014

відзначається дещо більший, ніж для ЗАЛК-13, вміст  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{Na}_2\text{O}$  при дещо меншій кількості  $\text{CaO}$ .

Таблиця 1 – Хімічний склад червоного шламу

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %									
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	в.п.п
МГЗ	12,40	10,36	58,64	2,36	1,21	1,02	0,22	3,50	0,20	10,80
МГЗ-13	9,80	16,50	47,80	5,80	4,10	0,24	0,10	4,20	-	11,00
ЗАЛК	8,33	22,89	44,42	2,18	5,74	0,60	0,58	2,89	0,16	10,63
ЗАЛК-13	7,10	16,60	50,00	5,28	6,34	0,18	0,11	2,10	-	11,70

Мінералогічний склад досліджуваних проб червоного шламу характеризується наявністю гетиту  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , гематиту  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , гідраргілиту  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , рутилу  $\text{TiO}_2$  і ільмениту  $\text{FeTiO}_3$  при певних відмінностях у їх кількісному співвідношенні (рис. 1).

Встановлено, що використання мас на основі сумішей червоного шламу та природних глин дозволяє моделювати хіміко-мінералогічний склад, параметри структури та властивості кераміки [1, 9].

Визначено, що максимум ефекту інтенсифікації спікання та підвищен-

ня властивостей кераміки досягається в інтервалі виробничих температур випалювання 1150 – 1200 °С для мас на основі бінарних сумішей, що містять 20 – 40 мас. % SiO<sub>2</sub>, 20 – 27 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 24 – 34 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При цьому рівноважна кислото- та лугостійкість зразків випалювання мас, забезпечується формуванням кристалічних систем гематит – корунд – кварц, гематит – анортит – кварц та склофази, насиченої оксидами заліза.

**Технологічний процес виробництва кераміки на основі червоного шламу.** Результатом практичної реалізації виявлених закономірностей спікання мас на основі систем червоний шлам – глина стала розробка технологічної схеми виробництва кераміки, особливістю якої є варіантність (рис. 3).

У першому варіанті, що є перспективним для створення виробництва безпосередньо або поблизу глиноземних виробництв, передбачено використання червоного шламу у вигляді суспензії (тобто без попереднього зневоднення), дозування та змішування з глиною, опіснюючими та плавнями, зневоднення маси через фільтрпрес, пластичне формування, сушку та випалювання виробів.

Другий варіант передбачає використання червоного шламу, що попередньо зневоднений, дозування та змішування з глиною, опіснюючими та плавнями, пластичне формування, сушку та випалювання виробів.

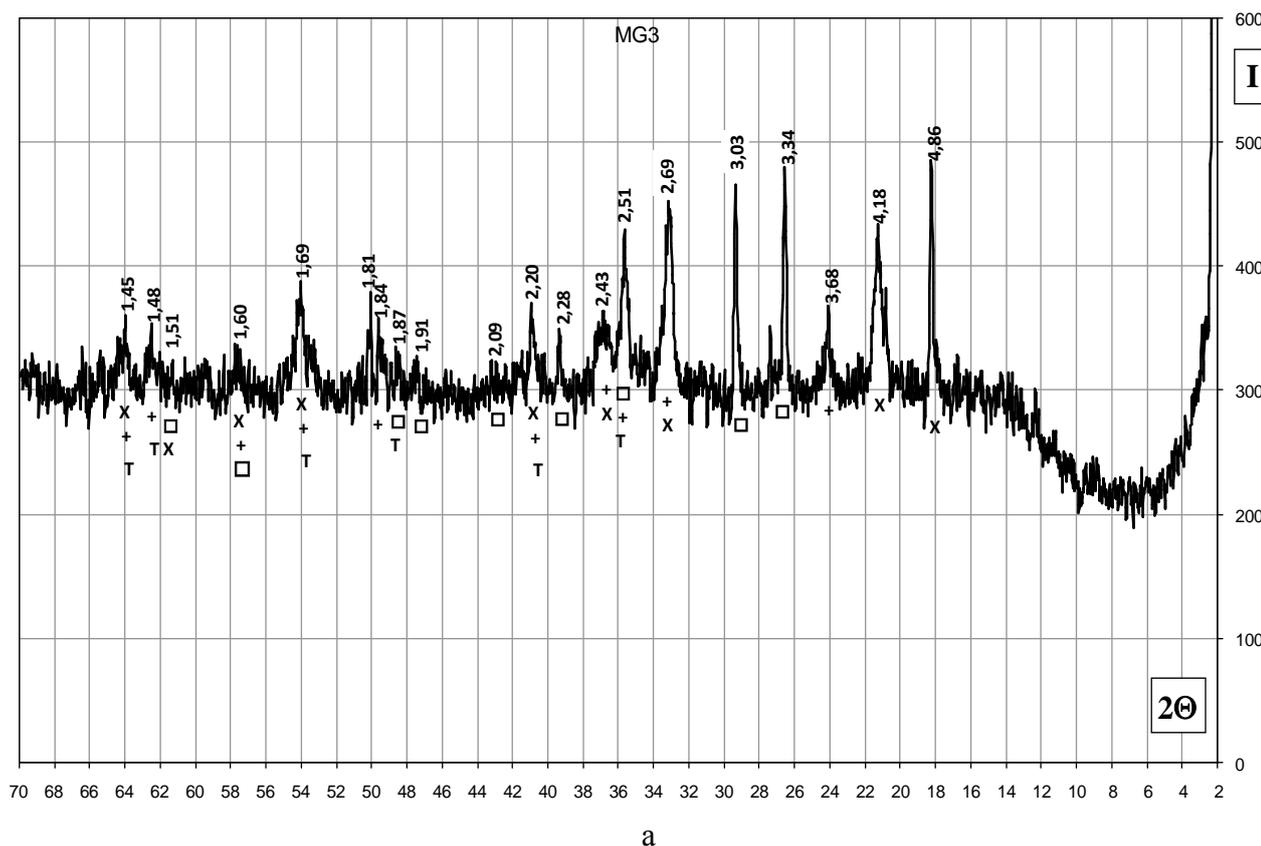




Рис. 3 – Технологічна схема виробництва керамічних виробів на основі червоного шламу

Дослідно-промислові партії керамічних матеріалів виготовляли із маси на основі червоного шламу та полімінеральних глин при їх кількісному співвідношенні 4 : 1.

Технологія включала шихтування компонентів, змішування та випалювання у печі за максимальних температур 1200 – 1250 °С, подрібнення та розподіл на фракції:

– фракції 5 – 10мм, 10 – 15 мм, 15 – 20мм, як гранульована кольорова кераміка призначена для декорування поверхні бетонних панелей при їх виготовленні;

– фракція менше 3 мм призначена для використання в якості шамоту для виробництва кераміки пластичним формуванням.

Фактично гранулометричний склад шамоту становив, (мас. %):

$\geq 3$  мм – 3,1; 3 – 2 мм – 27,82; 2 – 1 мм – 21,80; 1 – 0,5 мм – 6,15; 0,5 – 0,25мм – 15,40;  $\leq 0,25$  мм – 24,5. Водопоглинання продукту, що виготовили за наведеною технологією, становило 8 – 10 мас. %.

Частину маси після випалювання подрібнювали у вібромліні, внаслідок чого отримали пігмент для фасадних фарб червоного та темно-червоного кольору з питомою поверхнею 4500 см<sup>2</sup>/г.

Виготовлення хімічно стійкої кераміки та шляхових елементів мощення здійснили з використанням маси, що містить (мас. %): виготовлений за вище

наведеною технологією шамот 35, червоний шлам 15, глина полімінеральна 25, глина тугоплавка 25.

Компоненти дозували, змішували, пропускали крізь вальці, після чого формували на стрічковому вакуум-пресі спарені вироби, доводили у камерній сушарці до залишкової вологості 1 – 2 мас.% при міцності на згин 5,8 МПа та випалювали.

Виявлено, що вироби характеризуються водопоглинанням менше 8 мас. % у робочому інтервалі максимальних температур випалювання 1200 – 1250 °С та менше 10 мас. % в інтервалі 1175 – 1250 °С, при цьому міцність виробів на згин складає 18 – 21 МПа.

Тестування властивостей виробів, що виготовили при дослідно-промислових випробуваннях, показало, що шамот та хімічно стійка кераміка із мас на основі червоного шламу відзначаються рівновисокими показниками кислото- та лугостійкості, шляхові елементи моцнення – високою міцністю та тривкістю на стирання.

Отримані вироби червоного та темно-червоного кольору розміром 200 × 100 × 20 мм з характеристиками: водопоглинання 5 – 6 мас. %, міцність на стиск 40 МПа, міцність на згин 11 МПа, стиранність 0,2 г/см<sup>2</sup>

Керамічні вироби пластичного формування (цегла та плитки) відзначаються рівновисокою кислото- та лугостійкістю (97 – 99 та 93 – 95 мас. % відповідно), що за лугостійкістю на 13 – 15 % перевищує показники шамотованої маси на основі артемівської глини, яка традиційно використовується у вітчизняному виробництві кислототривів.

### **Висновки.**

Визначено, що використання раціональних сумішей техногенної і природної сировини є ефективним засобом інтенсифікації процесів структуроутворення, спікання і підвищення властивостей кераміки, в тому числі хімічної стійкості.

Кераміка із шамотованої маси на основі суміші червоного шламу і полімінеральної глини з загальним вмістом шламу 60 мас. % (35 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) характеризується рівною з виробничою масою на основі гідрослюди-сто-каолінітової глини кислотостійкістю 98,8 мас. % і значно більшою лугостійкістю 94,1 проти 69,8 мас. % завдяки формуванню кристалічної системи гематит-анортит-кварц з кількісним співвіднесенням 4 : 3 : 3.

Технологічні принципи управління процесом структуроутворення кера-

міки в процесі виробництва з максимально можливим використанням техногенної сировини включають двостадійність спрямованого фазоутворення: при випалюванні сумішей відходів промисловості та глини при їх кількісному співвідношенні від 3 : 2 до 4 : 1 на шамот і при випалюванні виробів з шамотованої маси на основі сумішей відходів і глин;

Розроблена технологічна схема передбачає можливість організації виробництва керамічних виробів із мас з максимальним використанням червоного шламу безпосередньо на заводах, де відходи утворюються та накопичуються, або з частковим використанням на діючих підприємствах будівельної кераміки, що визначає перспективу розвитку регіонального виробництва високоякісних матеріалів і виробів.

**Список літератури:** 1. *Удачкин И.Б.* Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / [И.Б. Удачкин, А.А. Пащенко, Л.П. Черняк и др.]. – К.: Будівельник, 1988. – 104 с. 2. *Моссур П.М.* Техногенное минеральное сырье и его использование в Украине / П.М. Моссур, С.В. Негода // ГИАБ . – 2007. – № 6. – С. 299 – 307. 3. *Черняк Л.П.* Критерії вибору сировини для сучасного виробництва будівельної кераміки // Строительные материалы и изделия. – 2003. – № 1 – С. 2 – 4. 4. *Черняк Л.П.* Критерії вибору сировини для сучасного виробництва будівельної кераміки // Строительные материалы и изделия. – 2003. – № 2. – С. 6 – 8. 5. *Утков В.А.* Перспективы развития способов переработки и использования красных шламов в СССР и за рубежом / В.А. Утков, А.В. Пацей, Е.И. Казаков. – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1983. – 32 с. 6. *Пащенко А.А.* Новые цементы / А.А. Пащенко. – К.: Будівельник, 1978. – 220 с. 7. *Suchita Rai* An Alternative to Clay in Building Materials: Red Mud Sintering Using Fly Ash via Taguchi's Methodology / [Suchita Rai, Dilip H. Lataye, M. J. Chaddha et all.] // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol. 2013, Article ID 757923. – 7 p. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/757923>. 8. *Губіна В.Г.* Червоний шлам Миколаївського глиноземного заводу – цінна техногенна сировина / В.Г. Губіна, В.М. Кадлиніков // Геолого-мінералогічний вісник. – 2005. – № 2. – С. 122 – 126. 9. *Сай В.И.* Совершенствование технологии строительной керамики / В.И. Сай, Л.П. Черняк. – К.: Знание , 1985. – 22 с.

**References:** 1. *Udachkin I.B.* Komplexnoe razvitie syrievoy bazy promyshlennosti stroitelnykh materialov / [I.B. Udachkin, A.A. Paschenko, L.P. Cherniak et all.]. – Kiev: Budivelnik, 1988. – 104 p. (in Russian). 2. *Mosstur P.M.* Tekhnogennoe mineralnoe syrie i ego ispolzovanie v Ukraine / P.M. Mossur, S.V. Negoda // GPAB. – 2007. – № 6. – P. 299 – 307. (in Russian). 3. *Cherniak L.P.* Kryterii vyboru syrovyny dlia suchasnoho vyrobnytstva budivelnoi keramiki// Stroitelnye meterialy i izdeliya. – 2003. – № 1 – P. 2 – 4. (in Ukraine). 4. *Cherniak L.P.* Kryterii vyboru syrovyny dlia suchasnoho vyrobnytstva budivelnoi keramiki // Stroitelnye meterialy i izdeliya. – 2003. – № 2. – P. 6 – 8. (in Ukraine). 5. *Utkov V.A.* Perspektivy razvitiya sposobov pererabotki i ispolzovaniya krasnykh schlamov v USSR s za rubegom / V. A. Utkov, A. V. Patsey, E. I. Kazakov. – Moscow: TsNIItsvetmet ekonomiki I informatsii, 1983. – 32 p. (in Russian). 6. *Paschenko A.A.* Novye tsementy / A.A. Paschenko. – Kiev: Budivelnik, 1978. – 220 p. (in Russian). 7. *Suchita Rai* An Alternative to Clay in Building Materials: Red Mud Sintering Using Fly Ash via Taguchi's Methodology / [Suchita Rai, Dilip H. Lataye, M. J. Chaddha et all.] // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol. 2013, Article ID 757923. – 7 p.

– Rezhyim dostupa: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/757923>. **8.** Gubina V.G. Chervonyy schlam Mykolaivskogo glynozemnogo zavodu – tsinna tekhnogenna syrovyna / V.G. Gubina, V.M. Kadaschnikov. // Geologo-mineralogichnyy vestnik. – 2005. – № 2. – P. 122 – 126. (in Ukraine). **9.** Say V.I. Sovershenstvovanie tekhnologii stroitelnoy keramiki / V.I. Say, L.P. Cherniak. – Kiev: Znanie, 1985. – 22 p. (in Russian)

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 25.10.14*

УДК 666.3: 666.9.022.2

**Питання використання червоного шламу в технології будівельної кераміки / Л.П. ЧЕРНЯК** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № XX (XXXX). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. XXX – XXX. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Розглянуто ефективні напрямки практичного використання відходів глиноземного виробництва – червоного шламу з урахуванням обсягів їх накопичення і особливостей хіміко-мінералогічного складу як техногенної сировини у технології керамічних матеріалів. Показано залежність можливого вмісту цих відходів у керамічних масах від різновидів та призначення матеріалів і виробів. Наведено технологічні рішення по виробництву хімічно стійкої та архітектурно-оздоблювальної кераміки із мас з застосуванням червоного шламу.

**Ключові слова:** матеріали керамічні, сировина техногенна, шлам червоний, склад, технологія, структура, властивості.

UDC 666.3: 666.9.022.2

**Issues of the use of red mud in the technology of building ceramics production / L.P. CHERNYAK** // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № XX (XXXX). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. XXX – XXX. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Effective ways of the practical use of alumina production waste – red mud have been considered taking into account the amount of its accumulation and specific features of chemical and mineralogical composition as man-made materials in the technology of ceramic materials. The dependence of a permissible content of such wastes in ceramic masses on the varieties and predestination of materials and products is shown. Technological solutions concerning the production of chemically resistant as well as architectural finishing ceramic from the masses using red mud are given.

**Keywords:** materials ceramic, raw material man-made, sludge red, composition, technology, structure, properties.

УДК 536.548

**А.Д. ОСИПОВ**, научн. сотруд., ННЦ ХФТИ, Харьков

**О ЗАВИСИМОСТЯХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ У НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ**

## ЭЛЕМЕНТЫ IV – VI ГРУПП

Показано, что величины поверхностной энергии у ряда материалов, содержащих элементы IV-VI групп в значительной мере определяются комплектами функций, включающих характерные атомно-электронные величины.

**Ключевые слова:** поверхностная энергия, материалы, содержащие элементы IV-VI групп, зависимости эффективных потенциалов.

**Введение.** При получении многих систем, материалов, в частности, применяемых в ядерной энергетике, изучении влияния на их хрупкое разрушение радиационных, термомеханических и других воздействий, образовании фаз, во многих случаях одними из основных являются факторы поверхностной энергии [1 – 4].

В частности, при рассмотрении особенностей работы устройств термо-ядерного реактора учитываются связи поверхностной энергии с параметрами, включающими модули упругости и другие величины [4].

Для вычислений поверхностной энергии  $\gamma^t$  используется выражение [2]:

$$\gamma^t = \Delta H / \omega N_A^{1/3} V_q^{2/3} \quad (1)$$

© А.Д. Осипов, 2014

где  $\Delta H$  – теплота испарения,  $N_A$  – число Авогадро,  $V_q$  – атомный объем,  $\omega$  – эмпирический фактор, зависящий от упаковки атомов.

При вычислениях поверхностной энергии учитываются также энергии атомных связей, числа атомных связей в кристаллических плоскостях, используются потенциалы межатомных взаимодействий, содержащих много величин, подгоночные параметры [1 – 4]. При использовании известных зависимостей в ряде случаев трудно определить наиболее существенные величины поверхностной энергии для данных материалов, и представляет интерес установить связи их с фундаментальными атомно-электронными факторами.

Для определения многих свойств элементов и соединений используются зависимости приближенного метода обобщенных эффективных потенциалов (ОЭП), его упрощенные варианты (ЭП), в которых используются комплекты функций, аналогичные применяемым в работе [5] и других. При этом учитываются зависимости фундаментальные, модельные, программирование, степени влияния величин.

Во многих случаях, как основные, используются факторы наноструктурные, энерго-полевые, зарядовые, импульсно-волновые, связанные с потенциал ионизации атомов, электронными конфигурациями.

Целями данной работы являются определение связей между характеристиками поверхностной энергии у ряда материалов, содержащих элементы IV – VI групп и комплектами функций эффективных потенциалов, включающих атомно-электронные величины.

### Математическая модель.

Используя комплекты функций, аналогичные применяемым в работе [5] и других, выделяя наиболее существенные факторы, выражение для определения расчетной поверхностной энергии  $\gamma^t$  у многих элементов можно представить в виде:

$$\gamma^t = \gamma_{01} f_{\gamma 1} U_{\gamma 1} + \gamma_{02} \quad (2)$$

где  $\gamma_{01}$  – постоянная,  $\text{J}/\text{m}^2$ ,  $U_{\gamma 1} = V_Z \cdot V_p \cdot V_d \cdot V_x$ ,  $V_Z = f_a Z_a^\alpha + f_b Z_b$ ,  $Z_a, Z_b$  – зарядовые числа и числа электронов связи.  $f_a, f_b$  – функции, учитывающие степени влияния соответствующих величин;  $V_p = \sum_i f_{pi} I_{vi} / I_{ki}$ ,  $I_{vi} \approx I_i$ ,  $I_i$  –  $i$ -ый потенциал ионизации атомов,  $\text{eV}$  [6];  $I_{vk}$  – потенциал, аналогичный  $I_{vi}$ ,  $f_{pi}$  – величина, аналогичная  $f_b$ ,  $V_d = d_0 / d_l$ ,  $d_l$  – межатомные расстояния,  $\text{nm}$ , [6],  $d_0 = 0,1 \text{ nm}$ ;  $\gamma_{02}$  – дополнительное слагаемое.

**Результаты вычислений.** В таблице 1 приведены вычисленные по формуле (2)  $\gamma^t$  и известные  $\gamma$  [2, 6] значения поверхностной энергии у некоторых элементов IV – VI групп и других.

При вычислениях  $\gamma^t$  использованы следующие значения величин:

$$\gamma_{01} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ J}/\text{m}^2, f_a = f_b = 1;$$

Значения  $Z_b$  определяются электронными конфигурациями атомов и зависимостями, аналогичными применяемым в работе [5] и других.

При этом для Ti, Zr, Hf, Si  $Z_b = 4$ , для Fe  $Z_b = 3$ .  $V_x = 1$ ,  $\alpha \approx 0,7$ .

Таблица 1 – Расчетные  $\gamma^t$  (2) и известные  $\gamma$  [2,6] значения поверхностной энергии у некоторых элементов ( $\text{J}/\text{m}^2$ ).

Материал	$\gamma^t$	$\gamma$	$\delta \%$
	(2)	[2,6]	
$\beta$ -Ti	1,430	1,251-1,444	+14; ~1
$\beta$ -Zr	1,420	1,298-1,498	+10; -5
$\beta$ -Hf	1,680	1,345-1,553	+25; +8
V	1,880	1,627-1,878	+16; ~1

Nb	1,510	1,927-2,225	-28;-47
Ta	2,160	2,069-2,388	~1;+11
Cr	1,820	1,378-1,591	+32;+14
Mo	2,170	1,940-2,240	+12;-3
W	2,580	2,455	+5
Si	1,380	1,240	+11
$\alpha$ -Fe	1,540	1,480	+4

Для вычислений поверхностной энергии соединений  $A_m B_n \gamma_c^t$  используется выражение, содержащее комплекты функций, аналогичные применяемым в (2):

$$\gamma_c^t = \gamma_{01} \left( U_\gamma^A \right)^{0,5} V_\gamma^B + \gamma_{02} \quad (3)$$

где  $\gamma_{01}$  – постоянная,  $J/m^2$ ;  $U_\gamma^A$  – функция ЭП, аналогичная  $U_\gamma$  в (2).

В таблице 2 приведены вычисленные по формуле (3)  $\gamma_c^t$  и известные  $\gamma_c$  [2] значения поверхностной энергии у некоторых соединений.

При вычислениях использованы следующие значения величин: для металлов в  $U_\gamma^A Z_b=4$ ,  $V_\gamma^B=50$ ,  $\gamma_{02}$  – малая величина.

Другие величины имеют такие же значения как и в формуле (2).

Можно показать, что величины, аналогичные применяемым в формуле (2), при некоторых изменениях определяют также энергии атомизации, температуры плавления у рассмотренных и других элементов.

Таблица 2 – Расчетные (3) и известные [2] значения поверхностной энергии у некоторых соединений ( $J/m^2$ )

Материал	$\gamma_c^t, \gamma_c$			$\delta \%$	
	(3)	[2]			
TiC	3,130	3,970	3,620	-27	-16
ZrC	3,050	3,740	2,410	-23	-27
HfC	3,260	3,500	2,955	-7	+10

Можно показать, что величины, аналогичные применяемым в формуле (2), при некоторых изменениях определяют также энергии атомизации, температуры плавления у рассмотренных и других элементов.

Расчетные энергии сублимации элементов  $-\Delta H_f^t$  при использовании

комплектов функций аналогичных применяемым в (2) можно оценить из упрощенного выражения:

$$-\Delta H_f^t = H_{h1} \cdot f_{h1} \cdot Z_{h1} \cdot I_{vi} / I_{ki} \cdot d_0 / d_1 \quad (4)$$

где  $H_{h1}$  – постоянная КД/мол,  $f_{h1} \cdot Z_{h1} \approx 1 + 0,1Z_a^\alpha$ .

При использовании формулы (4) определены расчетные энергии атомизации  $-\Delta H_f^t$  у некоторых элементов.

При вычислениях использованы значения величин, аналогичные применяемым в (2) с учетом корректирующих факторов.

При этом получены следующие отношения расчетных величин  $-\Delta H_f^t$  к известным  $-\Delta H_{f298}$ .

$-\Delta H_f^t / \Delta H_{f298} = 480/470$  у Ti;  $630/600$  – Zr;  $690/620$  – Hf;  $120/121$  – Cl<sub>2</sub>;  $120/112$  – Br<sub>2</sub>;  $100/105$  – J<sub>2</sub>.

Комплекты функций аналогичные применяемым в выражении (4), позволяют оценить также расчетные температуры плавления  $T_m^t$ , у ряда элементов из упрощенного выражения:

$$T_m^t = T_{m1} f_{m1} U_{m1} + T_{m2} \pm \Delta T_m \quad (5)$$

где  $T_m$  – постоянная, К,  $U_{m1} = (f_{ma} Z_a^\alpha + f_{mb} Z_b) d_0 / d_1$ ,  $f_m$ ,  $f_{ma}$ ,  $f_{mb}$  – функции, определяющие степени влияния соответствующих величин. Другие величины аналогичны приведенным в уравнении (2).

При использовании формулы (6) определены расчетные температуры плавления  $T_m^t$  и полиморфных превращений  $T_{pi}^t$  у некоторых элементов. Отношение расчетных  $T_m^t$  к известным  $T_m$  [8] у ряда элементов следующие:

$T_m^t / T_m = 2400/2190$  у V,  $2660/2742$  – Nb;  $2800/3270$  – Ta;  $180/172$  – Cl<sub>2</sub>;  
 $240/266$  – Br<sub>2</sub>;  $390/387$  – J<sub>2</sub>.

При этом использованы следующие значения величин:  $I_{vi} = I_6$  у V, и  $I_7$  у Nb, Ta,  $f_{m1} = f_{ma} = f_{mb} = 1$ ,  $T_{m2}$ ,  $\Delta T_m$  – малые величины. Отношение температур

полиморфных превращений  $T_{pi}^t$  к известным температурам  $T_{pi}$  [8] следующие:

$$T_{pi}^t/T_{pi} = 1050/1158 \text{ у Ti}; 1040/1135 - \text{Zr}; 2240/2050 - \text{Hf}.$$

При вычислениях использованы следующие значения величин: для Ti, Zr:  $I_{vi} = I_7$ ,  $f_{pi} = 0,5$ , у Hf -  $I_{vi} = I_7 - I_1$ ,  $f_{pi} = 1$ .

### Заклучение.

Как видно из приведенных данных, имеются определенные соответствия расчетных и известных значений поверхностной энергии у ряда элементов и соединений.

Это может свидетельствовать о том, что использованные величины, их функции в значительной мере определяют исследованные характеристики у рассмотренных материалов, их связи.

**Список литературы:** 1. Зеленский В.Ф. Радиационные дефекты и набухание металлов / В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева. – К.: «Наукова думка», 1988. – 294 с. 2. Кислый П.С. Оценка поверхностной энергии некоторых металлов и тугоплавких соединений / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова // Порошковая металлургия. – 1969. – № 10. – С. 39 – 43. 3. Марч Н. Теория неоднородного электронного газа / [Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта, и др.]; под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. – [Пер. с англ.]. – М.: Мир, 1987. – 399 с. 4. Махмуд-Ахунов Р.Ю. Моделирование поверхностных свойств нанокристаллического диоксида урана методом молекулярной динамики / Р.Ю. Махмуд-Ахунов, М.Ю. Тихончев, В.В. Светухин // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, Вып. 8. – С. 8 – 13. 5. Осипов А.Д. Хрупкопластичный переход у силицидов тугоплавких металлов / А.Д. Осипов // Порошковая металлургия. – 1992. – № 9. – С. 88 – 91. 6. Андреева Т.В. Свойства элементов: справочник в 2 ч. / [Т.В. Андреева, А.С. Болгар, М.В. Власова и др.]; под ред. Г.В. Самсонова. – [2-е изд.]. – М.: «Металлургия», 1976. – Ч. 1: Физические свойства. – 600 с.

**References:** 1. Zelensky V.F. Radiation defects and swelling of metals / V.F. Zelensky, I.M. Nekludov, T.P. Chernyaeva. – Kiev: «Naukova dumka», 1988. – 294 p. 2. Kisly P.S. Estimate of surface energy some metals and refractory compaund / P.S. Kisly, M.O. Kusenkova // Poroshkovaya metallurgiya. – 1965. – № 10. – 39 – 43 p. 3. March H. The Theory of Heterogenic Electronic Gas / [H. March, V. Kohn, P. Vashishta et all.]; ed. by S. Lundqvist & N. March. – N.-Y. – London: Plenum Press, 1983. – 399 p. 4. Makhmud-Akhunov R.Y. Modeling surface nanocrystallic properties of dioxide uran by the method of molecular dynamics / R.Y. Makhmud-Akhunov, M.Y. Tikhonchev, V.V. Svetukhin // Journal of Techniques Physics. – 2013. – Vol. 83, № 8. – P. 8 – 13. 5. Osipov A.D. Brittle-ductile transition in silicides of refractory metals / A.D. Osipov // Powder Metallurgy. – 1992. – Vol. 9. – P. 88 – 91. 6. Andre-eva T.V. Svoistva elementov: reference book in 2 ch. / [T.V. Andreeva, A.S. Bolgar, M.V. Vlasova et all.]; ed. by G.V. Samsonov. – [2 ed.]. – Moscow: Metallurgy, 1976. – Ch. 1: Physical properties. – 600 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 26.10.14.

**О зависимостях характеристик поверхностной энергии у некоторых материалов, содержащих элементы IV – VI групп / А.Д. ОСИПОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 173 – 178. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.**

Показано, що величини поверхневої енергії у низки матеріалів, що містять елементи IV-VI груп в значній мірі визначаються комплектами функцій, що включають характерні атомно-електронні величини.

**Ключові слова:** поверхнева енергія, матеріали, що містять елементи IV – VI груп, залежності ефективних потенціалів.

UDC 536.548

**About dependancies characteristics of surface energy in some materials, which include elements IV – VI group / A.D. OSIPOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 173 – 178. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.**

It is demonstrated that the characteristics of surface energy in some materials, which include elements of the IV-VI groups are significantly determined by the complete series of functions of effective potentials including characteristic values of atomic and electronic quantities.

**Keywords:** surface energy, elements of the IV – VI groups, effective potentials.

УДК 536.548

*А.Д. ОСИПОВ*, науч. сотруд., ННЦ ХФТИ, г. Харьков

## **О ЗАВИСИМОСТЯХ ТЕМПЕРАТУР ИЗМЕНЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ ТЕЧЕНИЯ У НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ И ДРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

Предложены выражения для определения температур сильного изменения напряжений течения, плавления у некоторых элементов IV группы. Показано, что использованные зависимости функций эффективных потенциалов, характерных атомно-электронных величин в значительной мере определяют отмеченные свойства, особенности у элементов IV группы, а также энтальпии образования некоторых их соединений.

**Ключевые слова:** температуры изменения напряжений течения, плавления, элементы IV группы, эффективные потенциалы.

**Введение.** При изучении характеристик хрупко-вязкого перехода (ХВП) у тугоплавких и других материалов, температур перехода  $T_x$ , сильного изменения напряжений течения  $T_t$ , твердости  $T_\mu$ , связанных с ХВП, температур полиморфных превращений  $T_p$  элементов, изменения энергий связи в различных системах и других свойств материалов используется много методов,

потенциалов межатомных взаимодействий. Проведенные исследования показали, что для некоторых силицидов металлов V – VI групп как и других материалов имеются связи  $T_T$  с параметрами, содержащими температуры плавления  $T_m$ , энергии межатомных взаимодействий [1 – 6].

При этом в ряде случаев установлены соотношения:

$$T_T = f_T T_m,$$

где  $f_T = 0,5 \pm 0,2$ .

Такие же зависимости наблюдаются также для  $T_{\mu}$ , пластических свойств, в частности у Si, C (алмаз), прочности у Mo, W, Hf в области повышенных температур, начала адгезии. Аналогичные соотношения выполняются для  $T_p$  у Ti, Zr, Sn, La и других материалов [3, 8 и др.].

Изучение отмеченных свойств в ряде случаев встречает значительные трудности и необходимо выяснение наиболее существенных факторов, степеней их влияния, зависимостей от фундаментальных величин.

© А.Д. Осипов, 2014

В работе [7] и других при определении температур ХВП у некоторых силицидов металлов V, VI групп использованы зависимости, содержащие комплексы функций характерных величин зарядов, потенциалов ионизации атомов.

Зависимости, аналогичные применяемым в работе [7] и других, можно использовать также для определения ряда свойств в приближенном методе эффективных потенциалов (ЭП). В методе ЭП учитывается модельное программирование, определяющее наиболее вероятные или характерные значения величин, степени их влияния. Во многих случаях выделяются, как основные, факторы зарядовые, энергоимпульсные, наноструктурные и другие, определяющие необходимое приближение. При использовании метода ЭП обнаружены новые зависимости для ряда свойств материалов.

Целями данной работы являются определение связей температур сильного изменения напряжений течения, плавления у некоторых элементов IV группы, энтальпий образования их соединений при использовании эффективных потенциалов, их составляющих  $U_1$ , включающих модельные зависимости, характерные значения атомно-электронных величин.

При вычислениях  $T_m^t$  и других свойств учитываются электронные конфигурации атомов, характерные значения величин, энергетических состоя-

ний, составляющих ЭП.

**Математическая модель.** Используя зависимости, аналогичные применяемым в работе [7] и других, выделяя наиболее существенные факторы, расчетные температуры плавления  $T_m^t$  для многих элементов можно оценить из упрощенного выражения:

$$T_m^t = \sum_e T_{me} U_{me} \pm \Delta T_m \approx T_{m1} \cdot U_{m1}, \quad (1)$$

где  $T_{m1}$  – постоянная, К.  $U_{m1} = V_d \cdot V_z \cdot V_p \cdot V_v \cdot V_e$ ,  $V_d = d_0/d_e$ ,  $d$  – межатомные расстояния, нм [8, 9],  $d_0 = 0,1$  нм.  $V_z = (f_a Z_a^\alpha + f_b Z_b + f_z)$ ,  $Z_a, Z_b$  – зарядовые числа и числа электронов связи атомов;  $f_a, f_b$  – функции, учитывающие степени влияния  $Z_a, Z_b$ ,  $\alpha \approx 0,7$ .  $V_p = \sum_e f_{pe} P_e$ ,  $P_e \approx f_{p1} I_{vi}/I_{ki}$ ,  $I_{vi} \approx I_i + I_v$ ,  $I_i$  –  $i$ -ый потенциал ионизации атомов, eV [8],  $I_v, I_{ki}$  – величины, аналогичные  $I_i$ ;  $f_{p1}$  – функции, аналогичные  $f_b$  и, в частности, матричные элементы;  $\Delta T_m, V_e, f_z, I_v$  – дополнительные составляющие;  $f_z$  – величина, малая для многих элементов.

**Результаты вычислений.** В таблице 1 приведены вычисленные по формуле (1) расчетные  $T_m^t$  и известные температуры плавления  $T_m$  для ряда элементов IV группы, температуры изменения напряжений течения –  $T_T^t, T_T$ , средние характеристические температуры,  $\Theta_D^t, \Theta_D$  [3, 8, 10].

Таблица 1 – Расчетные (1) и известные [3,8,10] температуры изменения напряжений течения ( $T_T^t, T_T$ ), плавления ( $T_m^t, T_m$ ), характеристические температуры ( $\Theta_D^t, \Theta_D$ ) у некоторых элементов, К

Свойства	Материал					
	Ti	Zr	Hf	C	Si	Ge
$T_T^t$	–	–	1200	2070	1070	840
$T_T$	–	–	900 – 1020	1800 – 1900	950 – 1100	800 – 900
$T_m^t$	2100	2090	2400	4100	2130	1690
$T_m$	1941	2128	2222	4020	1688	1210
$\Theta_D^t$	440	320	230	1500	700	390
$\Theta_D$	440с	270	220	1860	670	370

При определении  $T_m^t$  использованы значения величин, аналогичные

применяемым в работе [7] и других с учетом электронных конфигураций атомов.

$$f_a = f_b = f_{p1} = 1; \quad V_v = V_e = 1, \quad T_{m1} \approx 25\text{K}, \quad I_v - \text{малая величина.}$$

При использовании зависимостей выражения (1) определены такие отношения  $T_m^t/T_m$  и  $T_T^t/T_T$  у некоторых других элементов.

$$T_m^t/T_m = 80/87 \text{ у Ar; } 120/115 - \text{Kr; } 140/161 - \text{Xe; } 200/202 - \text{Rn.}$$

Отношение расчетных  $T_T^t$  к известным  $T_T$  [8] следующие:

$$T_T^t/T_T = 40/(53 - 65) \text{ у Ar; } 60/(75 - 90) - \text{Kr; } 70/(103 - 124) - \text{Xe.}$$

При определении  $T_T^t$ , или температур изменения твердости, в частности, у алмаза, предела текучести у Hf, в выражении (1) использованы  $f_{p1} = 0,5$ .

Такие же значения величин определяют температуры полиморфных превращений  $T_p^t$  у Ti, Zr. Отношение  $T_p^t/T_p = 1050/1158$  у Ti,  $1050/1135$  у Zr. Близкие соотношения выполняются также для Sn, La, Sn, Gd, Co и других элементов. Значения  $T_T$  отличаются по данным различных источников, но в то же время наблюдаются особенности изменения ряда свойств в отмеченных интервалах температур.

Комплекты зависимостей, величин использованным в (1), определяют также характеристические температуры  $\Theta_D$ . Расчетные  $\Theta_D^t$  у ряда элементов определяются выражением:  $\Theta_D^t = \Theta_{D1}(U_{mD})^{0,5}$ , где  $\Theta_{D1} = 16 T_{m1}$ ,  $U_{mD} = U_{m1}/M$ ,  $M$  – атомная масса элементов.

При определении  $T_T^t$ , или температур изменения твердости, в частности, у алмаза, предела текучести у Hf, в выражении (1) использованы  $f_{p1} = 0,5$ .

Такие же значения величин определяют температуры полиморфных превращений  $T_p^t$  у Ti, Zr. Отношение  $T_p^t/T_p = 1050/1158$  у Ti,  $1050/1135$  у Zr. Близкие соотношения выполняются также для Sn, La, Sn, Gd, Co и других элементов.

Значения  $T_T$  отличаются по данным различных источников, но в то же время наблюдаются особенности изменения ряда свойств в отмеченных интервалах температур.

Комплекты зависимостей, величин использованным в (1), определяют также характеристические температуры  $\Theta_D$ . Расчетные  $\Theta_D^t$  у ряда элементов определяются выражением:  $\Theta_D^t = \Theta_{D1}(U_{mD})^{0,5}$ , где  $\Theta_{D1} = 16 T_{m1}$ ,  $U_{mD} = U_{m1}/M$ ,  $M$  –

атомная масса элементов. Расчетные межатомные расстояния  $d^t$  у ряда элементов можно оценить из упрощенного выражения:

$$d^t = d_1(I_{ki}/I_{vi})^{0,5} + d_2Z_b + d_3x_d \quad (2)$$

где  $d_1, d_2, d_3$  – постоянные, нм.

Для вычисления  $d^t$  у ряда элементов используются следующие значения величин:  $d_1 = 2,8$  нм,  $d_2 = 5 \cdot 10^{-5}$  нм,  $d_3x_d$  – малая величина;  $I_{ki} = I_eV$ ,  $I_{vi} = I_i$ ;  $I_i$  имеет такие же или близкие значения к тем, которые использованы при вычислениях  $T_m^t$ . При этом получены следующие значения для средних величин  $d$  у элементов:  $d^t/d = 2,56/2,92$  для Ti,  $2,8/3,2$  – Zr;  $3,0/3,16$  – Hf;  $2,37/2,35$  – Si. Комплекты зависимостей, величин ЭП, определяют также энергии связей, энтальпии образования у ряда соединений, другие свойства.

Выделяя наиболее существенные факторы, расчетные энтальпий образования  $-\Delta H_f^t$  у многих соединений  $A_mB_n$  можно оценить из упрощенного выражения:

$$-\Delta H_f^t = H_{f1}U_{f1} - H_{f2}U_{f2} \pm H_f \quad (3)$$

где  $H_{f1}, H_{f2}$  – постоянные, кJ/mol;  $H_f$  – дополнительное составляющее.

Основной вклад в  $\Delta H_f^t$  определяется зависимостями  $U_{f1}$ , аналогичными  $U_{m1}$  значениями величин, использованным в (1) для атомов А и В с учетом корректирующих факторов. Для некоторых силицидов при  $H_{f1} = 2$  кJ/mol отношение средних расчетных  $-\Delta H_f^t$  к известным  $-\Delta H_{f298}$  кJ/mol [5,9] следующие:  $\Delta H_f^t/\Delta H_{f298} = 600/560$  для  $Ti_5Si_3$ ;  $650/613$  –  $Zr_5Si_3$ ;  $650/563$  –  $Hf_5Si_3$ .

Аналогичные зависимости выполняются также для ряда других соединений, в частности содержащих Ti, Zr, Hf, Si, Cl, F.

### Выводы.

Из приведенных данных видно, что имеются определенные соответствия расчетных и известных данных. Это может свидетельствовать о том, что предложенные комплекты зависимостей эффективных потенциалов, в частности включающих характерные значения величин зарядовых, связанных с потенциалами ионизации атомов, наноструктурных и других, в значительной мере определяют рассмотренные свойства, их связи у исследованных материалов.

**Список литературы:** 1. *Трефилов В.И.* Физические основы прочности тугоплавких металлов / *В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов.* – К.: «Наукова думка», 1975. – 316 с. 2. *Марч Н.* Теория неоднородного электронного газа / [*Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта, и др.*]; под ред. *С. Лундквиста, Н. Марча.* – [Пер. с англ.]. – М.: Мир, 1987. – 399 с. 3. *Шпатковская Г.В.* Квазиклассическая модель строения вещества / *Г.В. Шпатковская* // УФН. – 2012. – Т. 182, № 5, – С. 457 – 494. 4. *Собко А.А.* Термодинамическое обоснование эвристических выражений для теплоты перехода фазовых превращений первого рода / *А.А. Собко* // ДАН. – 2007. – Т. 417, № 3. – С. 326 – 327. 5. *Самсонов Г.В.* Силициды / *Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь.* – М.: «Металлургия», 1979. – 272 с. 6. *Магомедов М.Н.* О новом «поверхностном» критерии плавления / *М.Н. Магомедов* // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, Вып. 6. – С. 155 – 158. 7. *Осипов А.Д.* Хрупкопластичный переход у силицидов тугоплавких металлов / *А.Д. Осипов* // Порошковая металлургия. – 1992. – № 9. – С. 88 – 91. 8. *Андреева Т.В.* Свойства элементов: справочник в 2 ч. / [*Т.В. Андреева, А.С. Болгар, М.В. Власова и др.*]; под ред. *Г.В. Самсонова.* – [2-е изд.]. – М.: «Металлургия», 1976. – Ч. 1: Физические свойства. – 600 с. 9. *Верятин У.Д.* Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / [*У.Д. Верятин, В.П. Машеров, Н.Г. Рябцев и др.*]. – М.: Атомиздат, 1968. – 460 с. 10. *Краснов К.С.* Молекулярные постоянные неорганических соединений: справочник / [*К.С. Краснов, Н.В. Филиппенко, В.А. Бабкова и др.*]; под ред. *К.С. Краснова.* – Л.: Химия, 1979. – 448 с. 11. *Красовский А.И.* Фторидный процесс получения вольфрама. Физико-химические основы. Свойства металла. / [*А.И. Красовский, Р.К. Чужко, В.А. Трегулов и др.*]. – М.: Наука, 1981. – 260 с.

**References:** 1. *Trefilov V.I.* The Physical Basics of Strength in Refractory Metals / *V.I. Trefilov, Yu.V. Milman, S.A. Firstov.* – Kiev: Naukova dumka, 1975. – 316 p. 2. *March H.* The Theory of Heterogenic Electronic Gas / [*H. March, V. Kohn, P. Vashishta et all.*]; ed. by *S. Lundqvist & N. March.* – N.-Y. – London: Plenum Press, 1983. – 399 p. 3. *Shpatkovskaia G.V.* Semiclassical model of the structure of matter / *G.V. Shpatkovskaia* // PHYSICS-USPEKHI. – 2012. – Vol. 55, № 5. – P. 429 – 464. 4. *Sobko A.A.* Thermodynamic justification heuristic expressions for heat transfer of phase transformation of the first kind / *A.A. Sobko* // Doklady Akademii Nauk. – 2007. – Vol. 417, № 3. – P. 326 – 327. 5. *Samsonov G.V.* Silicides / *G.V. Samsonov, LA. Dvorina, B.M. Rud'.* – Moscow: Metallurgiiia, 1979. – 272 с. 6. *Magomedov M.N.* About of new «surface» criteries of melting / *M.N. Magomedov* // Journal of technical physics. – 2013. – Vol. 83, Iss. 6. – P. 155 – 158. 7. *Osipov A.D.* Brittle-ductile transition in silicides of refractory metals / *A.D. Osipov* // Powder Metallurgy. – 1992. – № 9. – P. 88 – 91. 8. *Andreeva T.V.* Svoistva elementov: reference book in 2 ch. / [*T.V. Andreeva, A.S. Bolgar, M.V. Vlasova et all.*]; ed. by *G.V. Samsonov.* – [2 ed.]. – Moscow: Metallurgy, 1976. – Ch. 1: Physical properties. – 600 p. 9. *Veriatin U.D.* Thermodynamic Properties of Inorganic Substances / [*U.D. Veriatin, V.P. Mashirev, RG. Riabtsev et all.*]. – Moscow: Atomlzdlat, 1965. – 460 p. 10. *Krasnov K.S.* Molecular Constants of Inorganic Compounds / [*K.S. Krasnov, N.V. Filippenko, V.A. Babkova et all.*]; ed. by *K.S. Krasnov.* – Leningrad: Khimiia, 1979. – 448 p. 11. *Krasovskii A.I.* A Fluoride-Specific Process of Tungsten Winning. Physics and Chemistry Basics. The Metal Properties. / [*A.I. Krasovskii, R.K. Chuzhko, V.R. Tregulov et all.*]. – Moscow: Nauka, 1981. – 261 p.

Поступила в редколлегию (*Received by the editorial board*) 26.11.14

УДК 536.548

**Про залежності температур зміни напружень течії у деяких елементів IV групи та інших характеристик. / О.Д. ОСІПОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. XXX – XXX. – Бібліогр.: 11 назв.**

Пропоновані вирази для визначення температур сильної зміни напружень течії, плавлення у ряду елементів. Показано, що використання залежностей ефективних потенціалів, їх характерних величин в значній мірі визначають відмічені властивості у елементів IV групи, а також ентальпії утворення у деяких їх сполук.

**Ключові слова:** температури зміни напружень течії, плавлення, елементи IV групи, ефективні потенціали.

UDC 536.548

**Of dependancies of flow stress temperature in several elements of the IV group and other features. / A.D. OSIPOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. XXX – XXX. – Bibliogr.: 11 names.**

Expressions for determining strong change of flow stress and melting temperatures in a number of elements of the IV group were proposed. It was shown that the employed dependencies of effective potentials and their characteristic atomic-electron values significantly defined the marked properties of several elements of the IV group as well as the enthalpies of formation in several their compounds.

**Keywords:** strong change of flow stress temperature, elements of the IV group, effective potentials.

## Зміст

1.	<b>ЕВ. БАШТА, А.А. СЕРЕГИН, Б.А. ЛЯШЕНКО</b> ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ МАЛОРЕСУРСНЫХ ДЕТАЛЕЙ МАШИН ПУТЕМ УПРОЧНЕНИЯ ИХ РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ .....	3
2.	<b>Д.А. БРАЖНИК, Г.Д. СЕМЧЕНКО, И.Н. РОЖКО, В.В. ПОВШУК, Е.Е. СТАРОЛАТ</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ АНТИОКСИДАНТОВ В СОСТАВЕ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ .....	8
3.	<b>Р.М. ВОРОЖБИЯН, Г.Н. ШАБАНОВА, А.Н. КОРОГОДСКАЯ, Т.Д. РЫЩЕНКО, Ю.В. ПЕРМЯКОВ, К.А. КРАСЮК</b> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ КЛИНКЕРА ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА .....	14
4.	<b>В.Б. ДІСТАНОВ, О.Д. РОШАЛЬ, Т.С. ДЮБКО, Т.В. ФАЛАЛЄЄВА</b> СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОХІДНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ – ПОТЕНЦІЙНИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН. 2. ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ДЕЯКИХ ПОХІДНИХ 4-МОР-ФОЛІНОНАФТАЛІМІДУ В ЯКОСТІ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ ЗОНДІВ .....	22
5.	<b>В.Б. ДИСТАНОВ, М.Н. ТОКАРЕВ, Т.Т. НАЛИВАЙКО</b> ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И ПЛОТНОСТИ СТЕКЛОБЕТОНА .....	28
6.	<b>О.Г. ДРЮЧКО</b> ВИКОРИСТАННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПОВЕДІНКИ СТРУКТУРНИХ КОМПОНЕНТІВ РЗЕ-ВМІСНИХ ВОДНО–СОЛЬОВИХ СИСТЕМ У ПІДГОТОВЧИХ ПРОЦЕСАХ ФОРМУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ОКСИДНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ .....	33
7.	<b>И.А. ИВАХНЕНКО, Т.Н. ИВАХНЕНКО</b> ОБ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ .....	41
8.	<b>В.П. КРАВЧЕНКО, В.Ф. ГАНКЕВИЧ</b> ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД В АСПЕКТЕ ТАЙН ТЕХНОЛОГИЙ СООРУЖЕНИЯ ЕГИПЕТСКИХ ПИРАМИД .....	50
9.	<b>Л.В. КРИЧКОВСКАЯ, Л.С. МИРОНЕНКО, М.В. БОНДАКОВА, В.С. МАРЧЕНКО, А.С. ШУМАКОВА, К.Ю. ФЕДОРЕНКО</b> АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ .....	59
10.	<b>А.В. КРЫЖАНОВСКИЙ</b> СПЕЦИФИКА ПЕРЕВОЗКИ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ НАВАЛОМ .....	67
11.	<b>В.П. НАДУТЫЙ, В.В. ЧЕЛЫШКИНА, В.В. СУХАРЕВ</b> ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕХАНИЗМА КЛАССИФИКАЦИИ ТОНКИХ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	75
12.	<b>С.Н. ПЕРЕВИСЛОВ</b> ЖИДКОФАЗНО-СПЕЧЕННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА .....	84
13.	<b>Н.С. ПРЯДКО, Г.М. САКСОНОВ, Е.В. ТЕРНОВАЯ</b> ИМИТАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ .....	89

14.	<b>А.Н. РАССОХА, А.А. СЕНДЕРОВ, И.В. ДМИТРЕНКО</b> СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБУЧЕНИЯ СПЕЦИАЛИСТОВ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЦЕМЕНТНО-СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ .....	98
15.	<b>Г.К. САФРАЛИЕВ, Ш.Ш. ШАБАНОВ, Г.Д. КАРДАШОВА, Р.Р. АХМЕДОВ</b> ВЫСОКОПЛОТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ .....	104
16.	<b>Г.Д. СЕМЧЕНКО, В.В. ПОВШУК, О.М. БОРИСЕНКО, О.Є. СТАРОЛАТ</b> ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОГО МОДИФІКАТОРА НА ВЛАСТИВОСТІ ПЕРИКЛАЗОВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВМІСТОМ 15 – 20 % ГРАФІТУ .....	112
17.	<b>К. ФОН ЛААР, Н.Ф. ЛЕСНЫХ, М. ШОМАНН, Е. Ю. ФЕДОРЕНКО</b> НОВЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АНТИ-ГРАФФИТИ-СИСТЕМЫ .....	121
18.	<b>В.П. ФРАНЧУК, А.В. АНЦИФЕРОВ</b> ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ, РАБОТАЮЩЕГО В ВИБРОУДАРНОМ РЕЖИМЕ НАГРУЖЕНИЯ .....	128
19.	<b>О.С. ХОМЕНКО, О.О. МИРШАВКА, Р.К. ВАСЬКОВСКИЙ, Л.В. МИХАЛЬСКА, В.В. ПАЛАГУТ,</b> ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ УЩІЛЬНЕННЯ ПРЕС-ПОРОШКІВ З ВИСОКОЮ ВОЛОГІСТЮ .....	136
20.	<b>Е.В. ШТЕФАН, Д.В. РЫНДЮК, С.И. БЛАЖЕНКО</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	141
21.	<b>Е.В. ХРИСТИЧ, Г.Н. ШАБАНОВА, С.М. ЛОГВИНКОВ, О.Л. РЕЗИНКИН, В.И. РЕВУЦКИЙ, Е.Г. ПОНУЖДАЕВА, Е.В. СОСИНА, В.В. ЛЕДЕНЕВ, В.Г. КОБЗИН</b> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОСНАСТКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЕГНЕТОМАГНИТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТИТАНАТОВ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ .....	147
22.	<b>Г.Н. ШАБАНОВА, В.Н. ШУМЕЙКО, И.М. РЫЩЕНКО, О.В. МИРГОРОД, С.Л. ЛИГЕЗИН</b> ОПТИМИЗАЦИЯ ВИДА И КОЛИЧЕСТВА КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ, ПОВЫШАЮЩЕЙ ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ .....	153
23.	<b>П.В. ШАПОРЕВ, И.В. ПИТАК, В.П. ШАПОРЕВ, А.В. ШЕСТОПАЛОВ</b> ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ СУЛЬФОМАГНИЕВЫХ И ХЛОРМАГНИЕВЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПРОИЗВОДСТВЕ ОКСИДА МАГНИЯ .....	161
24.	<b>Л.П. ЧЕРНЯК</b> ПИТАННЯ ВИКОРИСТАННЯ ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ В ТЕХНОЛОГІЇ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ .....	166
25.	<b>А.Д. ОСИПОВ</b> О ЗАВИСИМОСТЯХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ У НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ IV – VI ГРУППЫ .....	173
26.	<b>А.Д. ОСИПОВ</b> О ЗАВИСИМОСТЯХ ТЕМПЕРАТУР ИЗМЕНЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ ТЕЧЕНИЯ У НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ И ДРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК .....	179

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

**ВІСНИК**

**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ**

**«ХП»**

**Збірник наукових праць**

Серія:

Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 53 (1095)

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 «ХП»*

*Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей*

*Тел. (057) 707-60-51, e-mail: [szelentcov@mail.ru](mailto:szelentcov@mail.ru)*

*Обл.-вид. № 101-14*

Підп. до друку 23.12.2014 р. Формат 60×84 1/16.

Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.

Друк – різнограф. Ум. друк. аркушів 10,4

Наклад 300 прим. Зам. 801374. Ціна договірна.

---

---

Видпвничий центр НТУ «ХП». Свідоцтво про державну реєстрацію суб'єкта видавничої справи ДК № 3657 від 24.12.2009 р.  
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

---

---

Надруковано у ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРИНТ»

61002, Харків, вул. Фрунзе, 16

ЄДРПОУ 312531 від 19.12.2000 р.