

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

**ВІСНИК**  
**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ**  
**«ХПІ»**

*Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*

**№ 22 (1194) 2016**

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків  
НТУ «ХПІ», 2016



**Вісник Національного технічного університету «ХПІ».** Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х. : НТУ «ХПІ». – 2016. – № 22 (1194). – 250 с.

**Державне видання**

**Свідоцтво Держкомітету з інформаційної політики України**

**КВ № 5256 від 2 липня 2001 року**

Мова статей – українська, російська, англійська.

*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 рішенням Атестаційної колегії МОН України щодо діяльності спеціалізованих вчених рад, від 15 грудня 2015 р. Наказ № 1328 (додаток 8) від 21.12.2015 р.*

**Координаційна рада:**

Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф. (**голова**);  
К. О. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук, доц. (**секретар**);  
А. П. МАРЧЕНКО, д-р техн. наук, проф.; Є. І. СОКОЛ, д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України;  
Є. Є. АЛЕКСАНДРОВ, д-р техн. наук, проф.; А. В. БОЙКО, д-р техн. наук, проф.;  
Ф. Ф. ГЛАДКИЙ, д-р техн. наук, проф.; М. Д. ГОДЛЕВСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.;  
А. І. ГРАБЧЕНКО, д-р техн. наук, проф.; В. Г. ДАНЬКО, д-р техн. наук, проф.;  
В. Д. ДМИТРИЄНКО, д-р техн. наук, проф.; І. Ф. ДОМНІН, д-р техн. наук, проф.;  
В. В. СПІФАНОВ, канд. техн. наук, проф.; Ю. І. ЗАЙЦЕВ, канд. техн. наук, проф.;  
П. О. КАЧАНОВ, д-р техн. наук, проф.; В. Б. КЛЕПІКОВ, д-р техн. наук, проф.;  
С. І. КОНДРАШОВ, д-р техн. наук, проф.; В. І. КРАВЧЕНКО, д-р техн. наук, проф.;  
Г. В. ЛІСАЧУК, д-р техн. наук, проф.; О. К. МОРАЧКОВСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.;  
В. І. НІКОЛАЄНКО, канд. іст. наук, проф.; П. Г. ПЕРЕРВА, д-р екон. наук, проф.;  
В. А. ПУЛЯЄВ, д-р техн. наук, проф.; М. І. РИЩЕНКО, д-р техн. наук, проф.;  
В. Б. САМОРОДОВ, д-р техн. наук, проф.; Г. М. СУЧКОВ, д-р техн. наук, проф.;  
Ю. В. ТИМОФІЄВ, д-р техн. наук, проф.; М. А. ТКАЧУК, д-р техн. наук, проф.

**Редакційна колегія серії:**

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

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

**Члени редколегії:** В. Л. Авраменко, д-р техн. наук, проф.; В. П. Георгіївський, д-р фарм. наук, проф.; Ф. Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.; А. М. Каратєєв, д-р техн. наук, проф.;  
М. Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.; Г. В. Лісачук, д-р техн. наук, проф.;  
О. Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.; М. О. Подустов, д-р техн. наук, проф.;  
М. Д. Сахненко, д-р техн. наук, проф.; С. О. Слободський, д-р техн. наук, проф.;  
Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.; Г. Г. Тульський, д-р техн. наук, проф.;  
В. П. Шапоров, д-р техн. наук, проф.

*Вісник Національного технічного університету «ХПІ», тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія», індексується в наукометричних базах **WorldCat i Google Scholar** i включений у довідник періодичних видань бази даних **Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA)**.*

Рекомендовано до друку Вченою радою НТУ «ХПІ».  
Протокол № 6 від 08 липня 2016 р.





NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY  
“KHARKIV POLYTECHNIC INSTITUTE”

**BULLETIN**  
**OF THE NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY**  
**“KHARKIV POLYTECHNIC INSTITUTE”**

*Series: Chemistry, Chemical Technology and Environment*

**№ 22 (1194) 2016**

Collected Works

The publication was founded in 1961

Kharkiv  
NTU “KhPI”, 2016

Collected Works. Series: Chemistry, Chemical Technology and Environment. – Kharkiv: NTU “KhPI”. – 2016. – № 22 (1194). – 250 p.

### **State edition**

**Certificate of State Committee of Ukraine for Information Policy  
KB № 5256 from July 2, 2001**

The collection is published in – Ukrainian and Russian.

*Bulletin of the National Technical University “KhPI” included in the “List of scientific professional editions of Ukraine, which can be published results of dissertations for the degree of doctor and candidate of sciences”, approved by Certifying Board of MES of Ukraine on activity academic councils, December 15, 2015. Order number 1328 (appendix 8) of 21.12.2015.*

### **Coordinating Board:**

L. L. Tovazhnyansky, Dr. Tech. Sci., Prof. (**chief**);  
K. A. Gorbunov, PhD. Tech. Sci., доц. (**secretary**);  
A. P. Marchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.; Ye. I. Sokol, member NAS of Ukraine, Dr. Tech. Sci., Prof.;  
E. E. Aleksandrov, Dr. Tech. Sci., Prof.; A. V. Boyko, Dr. Tech. Sci., Prof.; F. F. Gladkiy, Dr. Tech. Sci., Prof.; M. D. Godlevskiy, Dr. Tech. Sci., Prof.; A. I. Grabchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.;  
V. G. Danko, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. D. Dmitrienko, Dr. Tech. Sci., Prof.; I. F. Dominin, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. V. Epifanov, PhD. Tech. Sci., Prof.; Yu. I. Zaytsev, PhD. Tech. Sci., Prof.;  
P. A. Kachanov, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. B. Klepikov, Dr. Tech. Sci., Prof.; S. I. Kondrashov, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. I. Kravchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.; G. V. Lisachuk, Dr. Tech. Sci., Prof.;  
O. K. Morachkovsky, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. I. Nikolaenko, PhD. Hist. Sci., Prof.; P. G. Pererva, Dr. Econ. Sci., Prof.; V. A. Pulyaev, Dr. Tech. Sci., Prof.; M. I. Rishchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.;  
V. B. Samorodov, Dr. Tech. Sci., Prof.; G. M. Suchkov, Dr. Tech. Sci., Prof., Yu. V. Timofeev, Dr. Tech. Sci., Prof., M. A. Tkachuk, Dr. Tech. Sci., Prof.

### **Editorial Board:**

**Editor:** M. I. Ryshchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.

**Secretary:** H. M. Shabanova, Dr. Tech. Sci., Prof.

**Members of the editorial board:** V. L. Avramenko, PhD. Tech. Sci., Prof.; V. P. Heorhiyivs'kyy, Dr. Pharm. Sci., Prof.; F. F. Hladky, Dr. Tech. Sci., Prof.; A. M. Karatyeyev, Dr. Tech. Sci., Prof.; M. F. Kleshchev, Dr. Tech. Sci., Prof.; H. V. Lisachuk, Dr. Tech. Sci., Prof.; O. Ya. Loboyko, Dr. Tech. Sci., Prof.; M. O. Podustov, Dr. Tech. Sci., Prof.; M. D. Sakhnenko, Dr. Tech. Sci., Prof.; S. O. Slobods'koy, Dr. Tech. Sci., Prof.; L. L. Tovazhnyans'kyy, Dr. Tech. Sci., Prof.; H. H. Tul's'kyy, Dr. Tech. Sci., Prof.; B. P. Shaporev, Dr. Tech. Sci., Prof..

*Bulletin of the National Technical University "KPI" series "New solutions in modern technologies," scientometric databases indexed in WorldCat, Google Scholar, Index Copernicus and included in the directory of periodicals database Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).*

Recommended for publication by the Academic Council of NTU “KhPI”.  
Protocol number 6 of July, 8, 2016.

УДК 666. 972.112

**И. А. АЛЕКСЕЕНКО, В. В. ПЕСЧАНСКАЯ****РОЛЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК ПРИ ФОРМОВАНИИ И ТВЕРДЕНИИ ПЕРИКЛАЗОВОГО БЕТОНА**

Исследовано влияние добавок триполифосфата натрия и лимонной кислоты на реологические свойства, сроки схватывания и механическую прочность периклазового бетона на ранних стадиях твердения. Установлено, что добавка 0,35 % триполифосфата натрия и 0,005 % лимонной кислоты в бетонную смесь, содержащую композиционное вяжущее, является оптимальной, которая обеспечивает стабилизацию реологических свойств бетонной массы и достижение структурного упрочнения периклазового бетона на ранних стадиях твердения.

**Ключевые слова:** периклазовый бетон, композиционное вяжущее, триполифосфат натрия, лимонная кислота, индекс растекания, сроки схватывания, механическая прочность.

Досліджено вплив добавок триполіфосфату натрію і лимонної кислоти на реологічні властивості, терміни тужавлення і механічну міцність периклазового бетону на ранніх стадіях твердіння. Встановлено, що добавка 0,35 % триполіфосфату натрію і 0,005 % лимонної кислоти в бетонну суміш, що містить композиційне в'язуче, є оптимальною, який забезпечує стабілізацію реологічних властивостей бетонної маси і досягнення структурного зміцнення периклазового бетону на ранніх стадіях твердіння.

**Ключові слова:** периклазовий бетон, композиційне в'язуче, триполіфосфат натрію, лимонна кислота, індекс розтікання, терміни тужавлення, механічна міцність.

The influence of additives of sodium tripolyphosphate and citric acid on the rheological properties, setting time and mechanical strength of concrete periclase in the early stages of hardening. Found that the addition of 0,35% of sodium tripolyphosphate and 0,005 % citric acid in a concrete mix is the optimum, which provides stabilization of the rheological properties of concrete and the required reinforcement of periclase concrete in the early stages of hardening.

**Keywords:** periclase concrete, composite binders, sodium tripolyphosphate, citric acid, index flow, setting time, mechanical strength.

**Введение.** В технологии огнеупорных бетонов для регулирования гидравлической активности вяжущих и технологических свойств бетонных масс используют добавки, которые снижают водопотребность смесей и улучшают текучесть масс, ускоряют или замедляют процессы гидратации цемента и твердения бетона, а в условиях термического нагревания и при температурах эксплуатации не приводят к ухудшению высокотемпературных свойств бетона [1].

Использование в магнезиальных бетонах в качестве вяжущего периклазового цемента, характеризующегося высокой удельной поверхностью и повышенной дефектностью зерен, вследствие высокой гидравлической активности цемента приводит к ухудшению реологических свойств бетонных масс, снижению их подвижности и удобоукладываемости, затрудняют процессы формирования бетона. Кроме того, при гидратации периклазового цемента может образовываться гидроксид магния (брусит), что сопровождается объемными изменениями и разрыхлением структуры композита, снижением механической прочности бетона при твердении и последующей термообработке [2]. Учитывая это, выбор вида и количества добавок, регулирующих реотехнологические свойства бетонных масс, является ключевой задачей технологии периклазовых бетонов.

**Анализ литературных данных.** Для защиты частиц периклаза от гидратации используют добавки микрокремнезема, алюминатов кальция, реактивного или кальцинированного глинозема [3–6]. Механизм гидратации добавок и образующиеся при этом аморфные и кристаллические гидраты различным образом влияют на гидравлическую активность и спекание периклаза.

При использовании реакционно-активных добавок микрокремнезема и глинозема образуется гидраты силикатов магния ( $MgHSiO_4 \cdot 2H_2O$ ) и гидрокальцит ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ ), которые создают на поверхности частиц периклаза защитное покрытие, затрудняющее диффузию воды и замедляющее гидратацию периклаза [3, 4, 6].

Снижению склонности периклаза к образованию брусита способствует пассивация его зерен при совместном измельчении с кальций-алюминатным цементом [7, 8]. Однако гидратация алюминатов кальция сопровождается увеличением pH бетонных масс, повышая вероятность образования брусита [4].

Для регулирования pH бетонных масс, содержащих кальций-алюминатный цемент и тонкодисперсный периклаз, исследована эффективность антигидратационного действия лимонной кислоты ( $C_6H_8O_7$ ), введение которой в количестве 0,1 % и 0,2 % от массы цемента, способствовало образованию на поверхности частиц периклаза цитрата магния, препятствующего гидратации периклаза и образованию брусита. Кроме того, добавка лимонной кислоты оказывала положительное влияние на ускорение процессов структурного упрочнения при твердении бетона [9].

Следует отметить, что селективность влияния дефлокулирующих добавок: фосфатов натрия, суперпластификаторов, поликарбоксилатных эфиров на реологические свойства бетонных масс, скорость гидратации вяжущих и упрочнение бетона определяется их количеством и требует корректировки с учетом вещественного и зернового состава бетонной смеси [1, 10, 11].

**Цель и задачи работы.** Целью данной работы явилось исследование влияния добавок

триполифосфата натрия ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) и лимонной кислоты на реологические свойства и процессы твердения периклазового бетона, содержащего композиционное вяжущее в виде смеси периклазового и кальций-алюминатного цементов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: исследовать характер изменения индекса растекания, сроков схватывания и механической прочности периклазового бетона на ранних стадиях твердения в зависимости от количества добавок триполифосфата натрия и лимонной кислоты.

#### Методика проведения эксперимента.

Для проведения исследований использовали бетонные смеси оптимального зернового состава, содержащие 75 % зернистого заполнителя фракции 6–0,063 мм (брак периклазовых изделий, спеченный периклаз) [12] и 25 % композиционного вяжущего. Приготовление композиционного вяжущего, содержащего 16,3 % кальций-алюминатного цемента «Gorkal-70» и 83,7 % периклаза, осуществляли совместным помолом в вибрационной мельнице в течение 15 мин [8]. Добавки триполифосфат натрия (ТПФН) и лимонной кислоты варьировали в пределах 0,3–0,4 % и 0,005–0,02 % соответственно в пересчете на массу бетонной смеси. Образцы-кубы с размером ребра 50 мм изготавливали методом виброформования при частоте 50 Гц. Образцы для определения предела прочности при сжатии на ранних стадиях твердения хранили в климат-камере при температуре 20 °С. Реологические свойства бетонных масс оценивали по величине индекса растекания (I), который определяли методом конуса [13]. Определение нормальной плотности (НГ), сроков схватывания бетонной пасты и измерение рН водного раствора суспензии бетонной смеси с водотвердым отношением (В/Т) 2, приготовленных из смеси периклаза фракции менее 0,5 мм и композиционного вяжущего, проводили с использованием прибора Вика [14] и ионометра «И-130».

#### Результаты эксперимента и их обсуждение.

Результаты определения индекса растекания (рис. 1) периклазового бетона без добавки дефлокулянта с формовочной влажностью 7,5 % и с добавкой 0,3 %, 0,35 % и 0,4 % ТПФН и влажностью 6,8–6,5 %, свидетельствуют о водоредуцирующем и дефлокулирующем действии ТПФН, что обеспечивает увеличение индекса растекания бетона после приготовления на 24–5 %.

Характер изменения индекса растекания дефлокулированного бетона во времени указывает на неоднозначность влияния количества добавки ТПФН на изменение текучести бетонных масс во времени («живучесть»). Сохранение текучести массы в пределах значений индекса растекания 80–60 % в течение 45 мин обеспечивается при введении 0,35 % ТПФН (рис. 1, кр. 2). Увеличение количества добавки ТПФН до 0,4 % нивелирует разжижающий эффект ее воздействия и приводит к ухудшению реологических свойств и живучести бетонной массы.

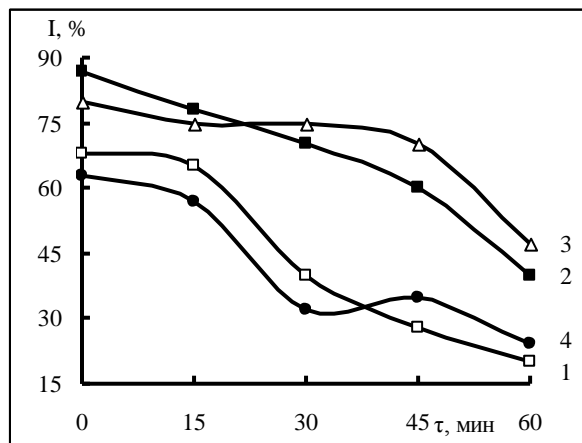


Рис. 1 – Индекс растекания бетона с добавкой ТПФН, %: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,35; 4 – 0,4.

Количество дефлокулянта влияет на развитие адсорбционных слоев на поверхности частиц цемента, образование коллоидных частиц и вязкость гелевой фазы, определяет скорость образования кристаллогидратов, изменяющих сроки схватывания пасты (табл. 1).

Таблица 1 – Сроки схватывания пасты с добавкой ТПФН

Количество добавки, %	НГ	В/Ц	Сроки схватывания, час – мин	
			начало	конец
0	0,16	0,64	1 – 35	5 – 05
0,3	0,14	0,56	0 – 45	1 – 10
0,35	0,14	0,56	0 – 40	1 – 28
0,4	0,14	0,56	0 – 25	0 – 50

Введение добавки ТПФН и увеличение ее количества на 50–70 мин сокращает время начала схватывания пасты по сравнению с композицией без дефлокулянта, что обусловлено пересыщением жидкой фазы гидроксидами, образованием фосфатных комплексов с катионами металлов, увеличением вязкости геля субмикрористаллов гидратов. ТПФН в количестве 0,35 % снижает скорость кристаллизации гидратных фаз и удлиняет время конца схватывания пасты на 18 мин и на 38 мин по сравнению с пастой, содержащей 0,3 % и 0,4 % ТПФН, что способствует более длительному сохранению реологических свойств бетона (см. рис. 1, кр. 3).

Результаты определения предела прочности при сжатии бетона на ранних стадиях твердения (рис. 2) свидетельствуют об ускоряющем действии добавки ТПФН на процессы твердения и увеличения структурной прочности бетона.

Низкая прочность бетона без добавки дефлокулянта – пределах 7,9–19,1 Н/мм<sup>2</sup> обусловлена неудовлетворительной текучестью массы (см. рис. 1, кр. 1) и длительными сроками твердения бетона (см. табл. 1).

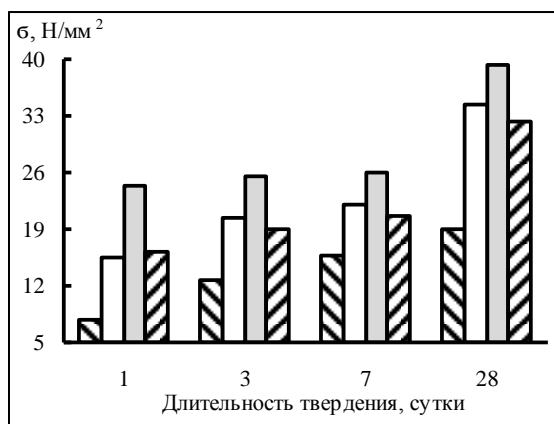


Рис. 2 – Влияние количества ТПФН на механическую прочность бетона: ■ – 0 %; □ – 0,3 %; ▨ – 0,35 %; ▩ – 0,4 %.

С точки зрения взаимосвязи реологических характеристик бетонной массы, степени ее уплотнения при виброформовании и упрочнения бетона при твердении, добавка триполифосфата натрия в количестве 0,35 % является оптимальным, который удовлетворяет необходимому сочетанию текучести и удобоукладываемости бетона.

Для установления влияния добавки лимонной кислоты на свойства периклазового бетона использовали бетонные смеси с содержанием 0,35 % ТПФН. Результаты определения индекса растекания бетона (рис. 3), показали, что увеличение количества лимонной кислоты с 0,05 % до 0,02 % приводит к ухудшению текучести бетонных масс и снижению индекса растекания с 98 % до 86 %.

Отмечено, что уменьшение величины индекса растекания бетона во времени тем больше, чем больше количество  $C_6H_8O_7$  в бетонной массе. Сопоставительный анализ изменения индекса растекания бетона с добавкой 0,35 % ТПФН (см. рис. 1, кр. 3) и бетона с лимонной кислотой (см. рис. 3), свидетельствует о положительном влиянии  $C_6H_8O_7$  реологические свойства бетона, ввиду образования и низкой растворимости защитной пленки из цитрата магния на частицах периклаза замедляющих скорость гидратации периклаза [9].

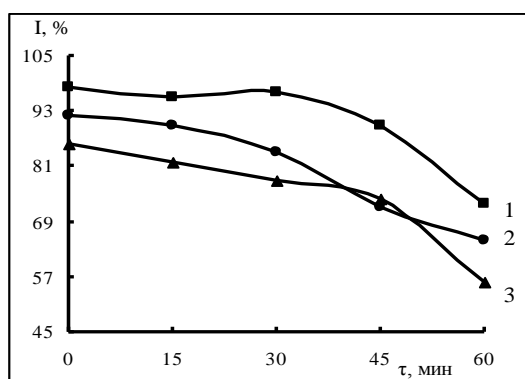


Рис. 3 – Индекс растекания бетона с добавкой лимонной кислоты, %: 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,02.

Неоднозначно влияет количество лимонной кислоты на изменение сроков схватывания бетонной пасты (табл. 2).

Таблица 2 – Сроки схватывания пасты с добавкой  $C_6H_8O_7$

Количество добавки, %	Сроки схватывания, час – мин	
	начало	конец
0,005	0 – 20	2 – 50
0,01	0 – 35	2 – 00
0,02	0 – 25	2 – 00

Так, ее минимальное количество на 50 мин замедляет конец схватывания пасты, но на 15 мин и 5 мин ускоряет начало схватывания по сравнению с пастами, содержащими 0,01 % и 0,02 %  $C_6H_8O_7$ .

Изменение pH бетона (рис. 4), содержащего фиксированное количество ТПФН (0,35 %) и 0,005–0,02 %  $C_6H_8O_7$ , влияет скорость гидратации периклазового и кальций-алюминатного цемента в композиционном вяжущем бетона.

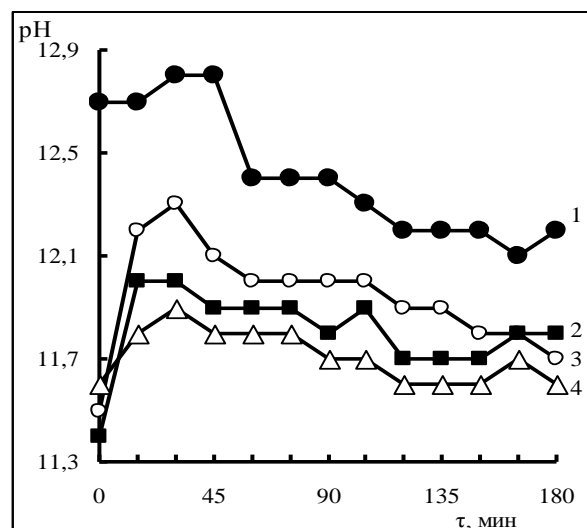


Рис. 4 – pH суспензии бетона с добавкой  $C_6H_8O_7$ , %: 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02.

С увеличением количества  $C_6H_8O_7$  pH суспензии в течение 60 мин и с 60 мин до 180 мин снижается на 1,3–0,4 и 0,3–0,6 по сравнению с суспензией без кислоты. Результаты определения pH суспензий свидетельствуют о том, что на pH среды сложным образом влияет комплексообразующая способность ТПФН, устойчивость фосфат- и цитрат комплексов, а так же присутствие катионов натрия, определяющих сроки схватывания пасты и индекса растекания бетонной массы.

В значительной степени проявляется действие лимонной кислоты на структурное упрочнение бетона при твердении. Результаты определений предела прочности при сжатии на ранних стадиях твердения периклазового бетона с добавкой 0,35 % ТПФН и лимонной кислотой представлены на рис. 5.

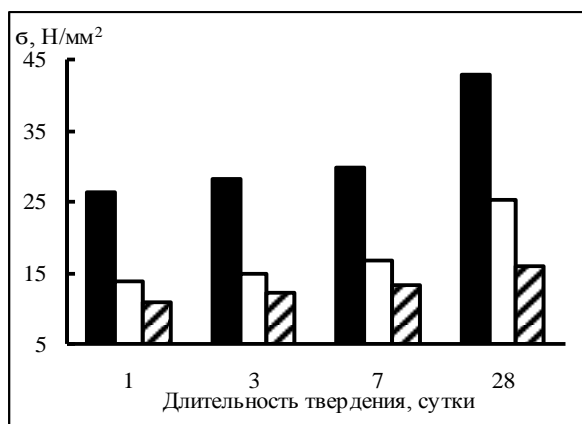


Рис. 5 – Влияние количества  $C_6H_8O_7$  на изменение предела прочности при сжатии периклазового бетона:  
 ■ – 0,005 %; □ – 0,01 %; ▨ – 0,02 %.

Отмечена общая тенденция повышения уровня механической прочности бетона с увеличением длительности твердения на воздухе с 1 до 28 суток. Причем, независимо от количества лимонной кислоты образцы бетона через сутки твердения характеризовались прочностью достаточной для их изъятия из формы. При дальнейшем твердении в возрасте 3 и 7 суток величина предела прочности при сжатии изменялась незначительно – на 1,3–3,4 Н/мм<sup>2</sup>. Увеличение содержания лимонной кислоты более 0,005 % приводит к снижению прочности бетона, что вероятно связано с толщиной слоя цитрат-соединений вокруг частиц вяжущего, влияющего на формирование и упрочнение сростка новообразований при твердении бетона.

Следует также отметить, что введение в состав бетонной смеси 0,35 % ТПФН и 0,005 % лимонной кислоты (см. рис. 5) незначительно повышает механическую прочность бетона – на 1,9–3,6 Н/мм<sup>2</sup> по сравнению с прочностью бетона с добавкой 0,35 % ТПФН (см. рис. 2), но на 18–26 % увеличивает индекс растрескивания бетонной массы (см. рис. 1 и рис. 3), обеспечивая улучшение удобоукладываемости и уплотнения бетона при формировании.

**Выводы.** На основании проведенных исследований установлено, что введение в состав периклазового бетона, содержащего композиционное вяжущее, 0,35 % триполифосфата натрия и 0,005 % лимонной кислоты позволяет улучшить реотехнологические свойства бетонной массы и достичь необходимой прочности бетона на ранних стадиях твердения.

#### Список литературы

1. Пивинский Ю. Е. Неформованные огнеупоры: справоч. изд. в 2 т. Т. 1. Книга 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. – М. : Теплоэнергетик, 2005. – 448 с.
2. Хорошавин Л. Б. Магнезиальные огнеупоры: справоч. изд. / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. – М. : Интермет Инжиниринг, 2001. – 576 с.
3. Salomao R. A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castable / R. Salomao, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli // *Ceramics International*. – 2007, № 33. – P. 803–810.

4. Salomao P. Влияние гидравлических вяжущих на гидратацию спеченного магнезита в огнеупорных бетонах / P. Salomao, В. К. Пандолфелли, Л. Р. Биттенкурт // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2011, № 4–5. – С. 59–63.
5. Salomao R. Microsilika addition as on antihydration technique for magnesia-containing refractory castables / R. Salomao, V. C. Pandolfelli // *American Ceramic Society Bulletin*. – 2007, № 86. – P. 9301–9306.
6. Arruda C. C. Hydrocalcite ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ ): a potentially useful raw material for refractories / C. C. Arruda, P. H. L. Cardoso, I. M. M. Dias, R. Salomao // *Interceram – Refractories Manual*. – 2013, № 1. – P. 187–191.
7. Писчанська В. В., Алексєєнко І. А. Вплив механоактивації матричного компоненту на властивості периклазового бетону / В. В. Писчанська, І. А. Алексєєнко // *Вісник НТУ «ХПІ»*. – 2014. – № 52 (1094). – С. 85–92.
8. Писчанська В. В., Алексєєнко І. А. Вплив тривалості механічної обробки на кінетику тужавлення композиційного в'язучого / В. В. Писчанська, І. А. Алексєєнко // *Зб. наук. пр. ПАТ «УкрНДІВогнетривів імені А. С. Бережного»*. – 2016. – № 116. – С. 154–161.
9. Salomao R. Citric acid as anti-hydration additive for magnesia containing refractory castables / R. Salomao, V. C. Pandolfelli // *Ceramics International*. – 2011, № 37. – P. 1839–1842.
10. Хоммер Х. Применение поликарбоксилатных эфиров в качестве дефлокулянтов в огнеупорных бетонах / Х. Хоммер, К. Вутц, Й. Зайерль // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2007. – № 12. – С. 43–47.
11. Кащеев И. Д. Регуляторы реологических свойств неформованных огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // *Новые огнеупоры*. – 2005. № 9. – С. 44–48.
12. Писчанська В. В., Алексєєнко І. А. Оптимізація гранулометричного складу периклазового бетону / В. В. Писчанська, І. А. Алексєєнко // *Технологічний аудит та резерви виробництва*. – 2015. № 4/4 (24). – С. 19–25.
13. ГОСТ Р 52541–2006. Бетоны огнеупорные. Подготовка образцов для испытаний. – М. : Стандартинформ, 2006. – 11 с.
14. Гоберис С., Пундене И., Антонович В. Исследование влияния триполифосфата натрия на свойства среднецемментного жаростойкого бетона на цементе Gorkal-40 / С. Гоберис, И. Пундене, В. Антонович // *Новые огнеупоры*. – 2005. № 11. – С. 32–36.

#### References (transliterated)

1. Pivinskii YU. E. *Neformovannyye ogneupory: spravoch. izd. v 2 t. T. 1. Kniga 1. Obshchie voprosy tekhnologii* [Unshaped refractories: reference edition in 2 volumes. Volume.1. Book 1. Shared technology issues]. Moscow, Teplotekhnika, 1, 2005, 448 p.
2. Khoroshavin L. B., Perepelitsyn V. A., Kononov V. A. *Magnezialnye ogneupory* [Magnesia refractories: reference edition]. Moscow, Intermet Inzhiniring, 2001, 576 p.
3. Salomao R., Bittencourt L. R. M., Pandolfelli V. C. A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castable. *Ceramics International*. 2007, no. 33, pp. 803–810.
4. Salomao R., Pandolfelli V., Bittencourt L. Vliyanie gidravlicheskih vyazhushchikh na gidratatsiyu spechenogo magnezita v ogneupornykh betonakh [The impact of hydraulic binders on the hydration of sintered magnesite in refractory castables]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2011, no. 4–5, pp. 59–63.
5. Salomao R., Pandolfelli V. Microsilika addition as on antihydration technique for magnesia-containing refractory castables. *American Ceramic Society Bulletin*. – 2007, no. 86, pp. 9301–9306.
6. Arruda C. C., Cardoso P. H. L., Dias I. M. M., Salomao R. Hydrocalcite ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ ): a potentially useful raw material for refractories. *Interceram – Refractories Manual*. – 2013, no 1, pp. 187–191.
7. Peschanskaya V. V., Aliksieienko I. A. Vplyv mexanoaktyvatsiyi matrychnogo komponentu na vlasty vosti peryklazovogo betonu [Mechanoactivated the effect of matrix on properties of periclase castables]. *Visnyk NTU «KhPI»* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2014, no. 52 (1094), pp. 85–92.
8. Peschanskaya V. V., Aliksieienko I. A. Vplyv tryvalosti mekhanichnoyi obrobky na kinytyku tuzhavlennya kompozitsiyonoho v'yazhuchoho [The duration effect of mechanical processing on the kinetics of hardening of composite binder]. *Zb.*

- nauk. pr. PAT «UkrNDIVohnetryviv imeni A. S. Berezhnoho».* Kharkov, 2016, no. 116, pp. 154–161.
9. Salomao R., Pandolfelli V. Citric acid as anti-hydration additive for magnesia containing refractory castables. *Ceramics International*. 2011, no. 37, pp. 1839–1842.
  10. Hommer H., Vutts K., Zayerl J. Primenenie polikarboksilatnykh efirov v kachestve deflokulyantov v ognepornykh betonakh. [The use of polycarboxylate ethers as defloculants in refractory castables]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2007, no. 12, pp. 43–47.
  11. Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G. Regulatory reologicheskikh svoystv neformovannykh ogneporov. [Regulators of rheological properties of unshaped refractories]. *Novye ognepory*. 2005, no. 9, pp. 44–48.
  12. Peschanskaya V. V., Aliksieienko I. A. Optymizatsiya hranulometrychnoho skladu peryklazovoho betonu. [Optimization of granulometric composition of periclase castable]. *Tekhnolohichnyy audyt ta rezervy vyrobnytstva*. 2015, no. 4/4 (24), pp. 19–25.
  13. GOST R 52541–2006. *Betony ognepornyye. Podgotovka obraztsov dlya ispytaniy*. [State Standard R 52541–2006. The refractory castables. Preparation of samples for testing]. Moscow, Standartinform Publ., 2006. 11 p.
  14. Goberis. S., Pundene I., Antonovich V. Issledovanie vliyaniya tripolifosfata natriya na svoystva srednetsementnogo zharostoykogo betona na tsemente Gorkal-40. [Study of the effect of sodium tripolyphosphate on the properties of the medium refractories castable on cement Gorkal-40]. *Novye ognepory*. 2005, no. 11, pp. 32–36.

Поступила (received) 29.06.16

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Роль функциональных добавок при формировании и твердении периклазового бетона / И. А. Алексеев, В. В. Песчанская** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х. : НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 5–9. – Бібліогр.: 14 назв. – ISSN 2079-0821.

**Роль функціональних добавок при формуванні та твердінні периклазового бетону / І. А. Алексєєв, В. В. Пісчанська** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х. : НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 5–9. – Бібліогр.: 14 назв. – ISSN 2079-0821.

**The role of functional additives by shaping and hardening of the periclase concrete / I. A. Aliksieienko, V. V. Peschanskaya** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. – № 22. – P.5-9 – Bibliogr.: 14. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Алексєєв Інна Анатоліївна** – Національна металургійна академія України, здобувач; тел.: (066) 232-55-72; e-mail: alekseenko.inna25@gmail.com.

**Алексєєв Інна Анатольєвна** – Национальная металлургическая академия Украины, соискатель; тел.: (066) 232-55-72; e-mail: alekseenko.inna25@gmail.com.

**Аліксєєв Інна Анатоліївна** – National Metallurgical Academy of Ukraine, applicant; tel.: (066) 232-55-72; e-mail: alekseenko.inna25@gmail.com.

**Пісчанська Вікторія Вікторівна** – кандидат технічних наук, доцент, Національна металургійна академія України, доцент кафедри металургійного палива та вогнетривів; тел.: (095) 752-57-41; e-mail: v\_peschanska@mail.ru.

**Песчанская Виктория Викторовна** – кандидат технических наук, доцент, Национальная металлургическая академия Украины, доцент кафедры металлургического топлива и огнеупоров; тел.: (095) 752-57-41; e-mail: v\_peschanska@mail.ru.

**Peschanskaya Victoria Victorovna** – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Docent, National Metallurgical Academy of Ukraine, Docent at the department of metallurgical fuel and refractories; tel.: (095) 752-57-41; e-mail: v\_peschanska@mail.ru.

УДК 666.942

АТАБАЕВ Ф.Б.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЦЕМЕНТЫ С ДОБАВКАМИ ИЗ ВТОРИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тенденція розвитку цементної галузі Узбекистану орієнтована на зниження витрат паливно-енергетичних ресурсів на одиницю продукції і збільшення обсягу виробництва цементу шляхом максимального залучення в виробничий процес місцевих сировинних матеріалів природного та техногенного походження, не погіршують якість цементу. Для цього цементні заводи республіки проводять цілеспрямовану політику щодо прийняття відповідних заходів в області пошуку нових перспективних джерел місцевих цементних сировинних матеріалів. В цьому аспекті важливим є також питання пошуку нових джерел мінеральних добавок та добавки - наповнювачі до цементу, що забезпечують максимальну економію клінкерної складової з одночасним поліпшенням фізико-механічних і будівельно-технічних властивостей додаткових цементів

**Ключові слова:** флотоотходи збагачення руд, вторинна сировина, добавка в цемент, додатковий портландцемент, фізико-хімічні властивості, структуроутворення, твердіння, формування штучного конгломерату.

Тенденция развития цементной отрасли Узбекистана ориентирована на снижение затрат топливно-энергетических ресурсов на единицу продукции и увеличение объема производства цемента путем максимального вовлечения в производственный процесс местных сырьевых материалов природного и техногенного происхождения, не ухудшающих качество цемента. Для этого цементные заводы республики проводят целенаправленную политику по принятию соответствующих мер в области изыскания новых перспективных источников местных цементных сырьевых материалов. В этом аспекте важнейшим является также вопрос изыскания новых источников минеральных добавок и добавок - наполнителей к цементу, обеспечивающих максимальную экономию клинкерной составляющей с одновременным улучшением физико-механических и строительно-технических свойств добавочных цементов

**Ключевые слова:** флотоотходы обогащения руд, вторичное сырье, добавка в цемент, добавочный портландцемент, физико-химические свойства, структурообразование, твердение, формирование искусственного конгломерата

The tendency of development of a cement industry of Uzbekistan is oriented to cost reduction of fuel and energy resources per unit of products and increase in production volume of cement by the maximum involvement in production process of the local raw materials of a natural and technogenic origin which are not worsening quality of cement. For this purpose cement works of the republic pursue purposeful policy on acceptance of adequate measures in the field of research of new perspective sources of local cement raw materials. In this aspect the major is also the question of research of new sources of mineral additives and additives - the fillers to cement providing the maximum economy of a brick component with simultaneous improvement of physicochemical and construction and technical properties of additional cements

**Keywords:** using waste flotation of enrichment of ores, secondary raw materials, an additive in cement, an additional portlandtsement, physical and chemical properties, structurization, curing, formation of an artificial conglomerate.

**Введение.** В связи с тем, что флотоотходы обогащения вольфрамовых (ФОВР) и флюоритовых руд (ФОФР) представлены алюмосиликатными минералами с примесями различных оксидов, они могут быть применены в качестве добавок к цементу. Для этого необходимо комплексно изучить их свойства с целью установить возможность использования в качестве добавки при получении добавочных цементов с оптимизацией их содержания в составе добавочных цементов и определить физико-механические свойства и соответствие полученных данных требованиям ГОСТ 10178-85. При этом, разработка и применение технологии получения добавочных цементов с использованием флотоотходов горно-обогатительных фабрик является не только технологически целесообразным вариантом энерго- и ресурсосбережения при производстве добавочного цемента, по качественным показателям не уступающего бездобавочному цементу и физико-механическим свойствам соответствующего требованиям на цементы с минеральными добавками марки ПЦ 400 Д20, но и актуальным решением проблемы охраны окружающей среды.

**Экспериментальная часть.** При проведении экспериментальных исследований в качестве исходных материалов использованы клинкеры АО «Кизилкумцент» и АО «Ахангаранцемент», гипсовый камень, флотоотходы обогащения вольфрамовых руд Ингичинского месторождения и

флюоритовых руд (Месторождение Агата - Чибиргата). Исследования проведены в аккредитованной лаборатории Научно-исследовательского и испытательного Центра «Стром» Института общей и неорганической химии Академии наук Узбекистана, которая оборудована необходимыми приборами и оборудованием для выполнения химического анализа, и физико-химических и физико-механических исходного сырья и цемента (аналитическая лаборатория, ДТА, ИКС, рентгеновский аппарат, электронный микроскоп). Определение активности хвостов обогащения флюоритовых и вольфрамовых руд с целью установления возможности их применения в качестве активной минеральной или добавки наполнителя к портландцементу, проводилось в результате определения их прочности на сжатие и, затем расчетным путем - по критерию Стьюдента в соответствии с методикой ГОСТ 25094.

**Результаты и их обсуждение.** Установлено, что наиболее важными особенностями химического состава хвостов обогащения вольфрамовых руд является высокое содержание СаО и кремния, низкое содержание алюминия и присутствие 1,28 % серы и 0,11% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (табл.1). Минеральный состав хвостов определен по данным минералогического анализа усредненной пробы. Для минералогического анализа пробу предварительно подвергали гравитационно-магнитному фракционированию. Затем из каждой

© Ф.Б. Атабаев, 2016



фракции изготавливали монтированные выполнялась точная диагностика минералов и прозрачные шлифы, в которых под микроскопом подсчитывались их количественные соотношения.

Таблица 1 – Химический состав хвостов обогащения вольфрамовых руд

Элементы и оксиды	Содержание, %	Элементы и оксиды	Содержание, %
SiO <sub>2</sub>	48,55	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11
Fe (общ)	14,7	MnO	1,4
K <sub>2</sub> O	0,8	H <sub>2</sub> O	0,18
Na <sub>2</sub> O	1,2	CO <sub>2</sub>	6,64
CaO	18,95	S общ.	1,28
MgO	2,21	Cu	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,96	Zn	0,001
TiO <sub>2</sub>	0,14	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11
Сумма	100,12		

Минеральный состав этих хвостов определен по данным минералогического анализа усредненной пробы. Для минералогического анализа пробу предварительно подвергали гравитационно-магнитному фракционированию. Затем из каждой фракции изготавливали монтированные прозрачные шлифы, в которых под микроскопом выполнялась точная диагностика минералов и подсчитывались их количественные соотношения. Краткое описание рудных минералов сделано на основании исследования брикетов в оптическом и сканирующем электронном микроскопах (табл. 2).

Таблица 2– Результаты гравитационно-магнитного фракционирования и минеральный состав фракций

Минеральный состав хвостов			
Фракция	Вес,	Минеральный состав	Выход, %
<b>Хвостохранилище №1. Скв.21 на профиле IV, интервал 0-5 м</b>			
<2,9 г/см <sup>3</sup>	12,80	Кварц, плагиоклаз, слюда	41,75
2,9-3,3 г/см <sup>3</sup>	12,00	Слюда, кальцит, волластонит	39,15
3,3-4,0 г/см <sup>3</sup>	2,00	Уралит, геденбергит, гранат	6,52
>4,0 г/см <sup>3</sup> магн.	1,00	Пирротин (преобладает), магнетит	3,26
>4,0 г/см с. э-м.	2,00	Пирротин, пирит	6,52
>4,0 г/см сл.э-магн.	0,20	Сульфиды, геденбергит	0,65
>4,0 г/см <sup>3</sup> не э-магн.	0,40	Сульфиды (90%), шеелит	1,30
>6,0 г/см <sup>3</sup> не магн.	0,26	Шеелит, сульфиды, висмут самородный, золото самородное (сульфидов)	0,85
Всего	30,66		100,0
<b>Средняя проба из хвостохранилища №2</b>			
<2,9 г/см <sup>3</sup>	15,38	Кварц, плагиоклаз, слюда	39,16
2,9-3,3 г/см <sup>3</sup>	15,94	Слюда, кальцит, волластонит	40,59
3,3-4,0 г/см <sup>3</sup>	2,07	Уралит, геденбергит, гранат	5,27
>4,0 г/см <sup>3</sup> магн.	2,68	Пирротин (преобладает), магнетит	6,84
>4,0 г/см <sup>3</sup> с. э-м.	2,04	Пирротин, пирит	5,19
>4,0 г/см <sup>3</sup> сл.э-магн.	0,38	Сульфиды, геденбергит	0,97
>4,0 г/см не э-магн.	0,48	Сульфиды (90%), шеелит	1,22
>6,0 г/см <sup>3</sup> не магн.	0,29	Шеелит, сульфиды, висмут самородный, золото самородное (сульфидов)	0,76
Всего	39,27		100,0

Определение химического состава проб преимущественным содержанием оксидов кремния, флотоотхода обогащения флюоритовых руд показало, присутствуют оксиды кальция, алюминия, железа, что его химический состав представлен магния. Величина потери массы при прокаливании, а

также наличие оксида кальция и серного ангидрида указывает на наличие в пробах флотоотхода карбонатных и сульфатных соединений (табл.3). Для получения добавочных цементов использован отход вторичного обогащения хвостов вольфрамовых руд. Состав усредненной их пробы характеризуется наличием оксидов: кремния  $\text{SiO}_2$ ; алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; кальция  $\text{CaO}$  и магнезия  $\text{MgO}$ . Исходя из химического состава сделано прогнозное заключение о возможности использования этих отходов в качестве добавки-наполнителя для производства цемента.

Известно, что основным критерием, определяющим возможность использования той или иной добавки, является показатели ее активности, определяемые по способности ее поглощать  $\text{CaO}$  из

насыщенного раствора извести или по прочности на сжатие, определяемой по критерию Стьюдента [1, 2].

В результате проведенных испытаний и математических преобразований полученных результатов по методике ГОСТ 25094 установлено, что значение критерия Стьюдента для флотоотхода обогащения флюоритовых руд составило  $t = 4,18$ , а для флотоотхода вторичного обогащения вольфрамовых руд -  $t = 4,54$ , что больше его нормативного значения  $t > 2,07$ . Следовательно, оба флотоотхода считаются выдержавшими испытание на активность по прочности и в соответствии с Оз DSt 901-98 (п.4.2) они могут использоваться в качестве добавок для цементов.

Таблица 3 – Химический состав исходных компонентов

Материал	Содержание массовой доли оксидов, %								
	п.п.п	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	Пр.	$\Sigma$
Клинкер	0,75	20,54	5,19	3,56	62,04	3,60	0,62	3,7	100,0
Камень гипсовый	при 400° С 19,10	1,52	0,13	0,14	33,04	0,20	43,46	2,41	100,0
ФОВР	4,89	46,17	5,28	14,90	21,71	2,22	Сл.	4,83	100,0
ФОФР	2,81	88,89	1,89	1,60	2,90	0,52	1,02	0,37	100,0

Для применения того или иного вида минеральной добавки к цементу необходимо определить эффективность его использования в соответствии с требованиями по ГОСТ 25094 и установить оптимальную дозировку добавки в цементе. Для этого, проведено исследование по выбору оптимальной дозировки флотоотходов вольфрамовых и флюоритовых руд в цементе и оптимального состава портландцемента с добавкой этих отходов. Для этого совместный помол клинкера и добавки усредненной пробы флотоотходов обогащения флюоритовых и вольфрамовых руд в присутствии 5% гипсового камня осуществляли в лабораторной шаровой мельнице. Количество вводимой добавки составляло (10, 15, 20)% от массы клинкера. В качестве базы для сравнения использовали бездобавочный цемент, изготовленный путем совместного помола клинкера с 5 % гипсового камня. Полученные результаты показывают, что введение до 15% флотоотходов обогащения флюоритовых и вольфрамовых руд не снижает прочность бездобавочного цемента (табл.4). Увеличение содержания флотоотходов снижает прочность цемента на одну марку [3-5] .

**Выводы.** Установлена возможность использования до 15 % минеральных техногенных отходов - флотоотходов обогащения вольфрамовых и флюоритовых руд в качестве добавки-наполнителя при производстве общестроительных портландцементов без снижения их марочной прочности. Флотоотходы горно-обогатительных фабрик, согласно ГОСТ 24640-91 «Добавки для

цементов. Классификация», по характеру основного воздействия на свойства цемента, можно отнести к компонентам вещественного состава цемента. Основным эффектом воздействия такого вида добавок является экономия клинкера, а основным критерием оценки свойств добавок – большее снижение доли клинкера, чем снижение активности цемента. Использование указанных добавок способствует снижению затрат энергоносителей на помол клинкера, увеличению объема производства и снижению себестоимости цемента и за счет масштабной утилизации флотоотходов - улучшению экологической обстановки в районах горно-обогатительных фабрик.

Таблиця 4– Результати испытаний добавочных портландцементов, содержащих флотоотходы обогащения флюоритовых и вольфрамовых руд

Обозначение цементов	Сроки схватывания, час – мин.		Расплав конуса, мм	Предел прочности через 28 сут (kgf/cm <sup>2</sup> ):		
	начало	конец		при изгибе	при сжатии	Рост (+) или спад (-) прочности
Добавочные цементы с флотоотходом обогащения флюоритовых руд						
ПЦ Д0	2-18	3-34	115	67,0	413	-
ПЦ Д10	2-35	3-44	114	65,7	406	+7,0
ПЦ Д15	2-48	3-52	115	64,1	403	+10,0
ПЦ Д20	3-10	4-14	114	60,5	376	-27,0
Добавочные цементы с флотоотходом обогащения вольфрамовых руд						
ПЦ Д0	2-15	3-30	114	68,2	402	-
ПЦ Д10	2-55	3-40	114	76,1	410	+8,0
ПЦ Д15	2-45	3-35	116	75,4	418	+16,0
ПЦ Д20	2-55	4-00	115	59,6	367	-35,0

## Список литературы

## References (transliterated)

1. Oz DSt 901-98 «Добавки для цементов. Активные минеральные добавки и добавки-наполнители. Технические условия». Введен в действие приказом Государственного Комитета Республики Узбекистан по архитектуре и строительству № 44 от 5 июня 1998 г.
2. ГОСТ 25094 - 94 «Добавки активные минеральные для цементов. Методы испытания». Межгосударственный стандарт. Введен в действие с 1 января 1996 г. Москва. 1996 г.
3. F.B. Atabayev. *Development of the production technology of portlandcement clinker with use of waste of enrichment of tungsten ores* //The Abstracts of the International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition PPM 2015. 15-18 September 2015. Cesme Izmir-TURKEY. – P.515-519.
4. Хабиров Р.С., Мирхамидова Ф.З., Алехина Г.Б., Искадарова М., Атабаев Ф.Б. и др. «Хвосты» обогащения вольфрамовых руд – комплексное сырье для производства // Экологический вестник. № 4, 2015 г. –С. 11-14.
5. Искадарова М., Атабаев Ф.Б., Миронюк Н.А., Кадырова Ф.Д. Новое технологическое решение вопроса получения клинкера и добавочных цементов с комплексным использованием техногенных минеральных ингредиентов //Materials of international scientific practical conference. Bukhara, 10-12 November 2015. – P.255-258.
1. Oz DSt (State standard of the Republic of Uzbekistan) 901-98 "Additives for cements. The active mineral additives and additives-fillers. Technical conditions". Promulgated by order of the State Committee of the Republic of Uzbekistan for architecture and construction No. 44 dated June 5, 1998.
2. GOST (State standard) 25094 - 94 "Additives active mineral for cements. Test methods". Interstate standard. Introduced with effect from January 1, 1996, Moscow. 1996
3. F.B. Atabayev. *Development of the production technology of portlandcement clinker with use of waste of enrichment of tungsten ores* //The Abstracts of the International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition PPM 2015. 15-18 September 2015. Cesme Izmir-TURKEY. – P.515-519.
4. Khabirov R. S., F. Z. Mirhamidova, Alekhina G. B., M. Iskandarova, F. Atabayev B. and others, "Tails" enrichment of tungsten ores – complex raw materials for production // Ecological Bulletin. No. 4, 2015, P. 11-14.
5. M. Iskandarova, F. Atabayev B., Mironyuk N. A. Kadyrov F. D. *New technological solution to the problem of producing clinker and the additive cements with a complex manmade mineral ingredients* //Materials of international scientific practical conference. Bukhara, On 10-12 November 2015. – P. 255-258.conference. Bukhara, On 10-12 November 2015. – P. 255-258. of international scientific practical conference. Bukhara, 10-12 November 2015. – P.255-258.

Поступила (received) 30.06.16

## Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

«Хвосты» збагачення вольфрамових руд – комплексне сировина для виробництва / Р. С. Хабіров, Ф. З. Мирхамидова, Р. Б. Алехіна, М. Искадарова, Ф. Б. Атабаєв та ін // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х. : НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 10–14. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

«Хвосты» обогащения вольфрамовых руд – комплексное сырье для производства / Р.С. Хабиров, Ф.З. Мирхамидова, Р.Б. Алехина, М. Искадарова, Ф.Б. Атабаев и др. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х. : НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 10–14. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

«Tails» enrichment of tungsten ores – complex raw materials for production / **R. S. Khabirov, F. Z. Mirhamidova, G. B. Alekhina, M. Iskandarova, F. B. Atabaev and others** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.10-14. – Bibliogr.: 5. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Атабаєв Фаррух Бахтиярович** – кандидат технічних наук, Інститут загальної та неорганічної хімії Академії наук Республіки Узбекистан, старший науковий співробітник-дослідник науково-дослідного випробувального центру «Стром»; тел: +99871 269-02-69; +99890 999-07-21; e mail: atabaev\_farruh@mail.ru; farruh1414@rambler.ru

**Атабаєв Фаррух Бахтиярович** – кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, старший научный сотрудник-исследователь научно-исследовательского и испытательного центра «Стром»; тел: +99871 269-02-69; +99890 999-07-21; e-mail: atabaev\_farruh@mail.ru; farruh1414@rambler.ru

**Atabaev Farrukh Bakhtiyarovich** – Doctor of Technical Sciences (Ph. D.), Institute of General and inorganic chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, senior scientific employee-researcher in the research and test center "Strom"; tel: +99871 269-02-69; +99890 999-07-21; e-mail: atabaev\_farruh@mail.ru; farruh1414@rambler.ru

О. В. БАБІЧ

## ВИСОКОМІЦНА НЕФЕЛІНОВА СКЛОКЕРАМІКА З НИЗЬКОЮ ТЕМПЕРАТУРОЮ ФОРМУВАННЯ

Розглянута актуальна проблема створення надійного технологічного матеріалу для засобів індивідуального захисту, який забезпечить підвищений рівень бронестійкості. Обґрунтовано вибір натрійалюмосилікатної системи та синтезовано склади модельних стекел. Визначено вплив термічної обробки на фазовий склад, структуру та функціональні властивості одержаних скломатеріалів, що обумовлюють механічну міцність. Одержані результати є перспективними при подальших дослідженнях, спрямованих на розробку міцної нефелінової склокераміки зі зниженою вагою як складової композиції бронеелементів.

**Ключові слова:** натрійалюмосилікатні стекла, нефелін, термічна обробка, елементи індивідуального бронезахисту, механічна міцність

Рассмотрена актуальная проблема создания надежного технологического материала для средств индивидуальной защиты, который обеспечит повышенный уровень бронестойкости. Обоснован выбор натрийалюмосиликатной системы и синтезированы скłady модельных стекел. Определено влияние термической обработки на фазовый состав, структуру и функциональные свойства полученных скломатериалов, обуславливающих механическую прочность. Полученные результаты являются перспективными при дальнейших исследованиях, направленных на разработку прочной нефелинового стеклокерамики с пониженным весом как составляющей композиции бронеелементов.

**Ключевые слова:** натрийалюмосиликатни стекла, нефелин, термическая обработка, элементы индивидуального броне защиты, механическая прочность

The important problem of developing a reliable and processible material for the means of personal armor protection which will provide a high level of ballistic resistance is reviewed. Choice of sodium aluminosilicate system  $R_2O - LiF - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$  has been substantiated and compositions of model glasses have been synthesized. Influence of thermal treatment on the phase composition, structure and functional properties, which provide mechanical strength of the obtained glass materials have been determined. As a result of performed investigations, a fine glass-ceramic structure containing nepheline phase in the amount of up to 80 vol. %, which is a prerequisite of their high strength, was formed in conditions of two-stage thermal treatment. High strength nepheline glass-ceramic materials with  $H = 5780-7220$  MPa,  $K_{IC} = 2,1-2,5$  MPa·m<sup>1/2</sup>,  $HV = 5460-7100$  MPa and low mass, which allows their use in conditions of significant stresses, have been developed. Obtained results are perspective in further researches aimed at the development of high-strength nepheline glass-ceramics and low mass as a constituent of the composite armor.

**Keywords:** sodium aluminosilicate glasses, thermal treatment, elements of personal protection, mechanical strength

**Вступ.** Серед актуальних проблем підвищення обороноздатності України розглядається проблема розвитку новітніх технологій військового призначення, а також простежується тенденція до полегшення та спрощення матеріалів для бронезахисту. Але на жаль на даний момент не існує броні, яка б надійно захищала від всіх типів куль. Україна має серйозні науково-технічні і виробничі можливості зі створення і виготовлення бронетехніки та бронематеріалів, які використовуються недостатньо ефективно. Для виготовлення елементів бронезахисту використовуються різні матеріали та композити, але поряд з їх функціональною ефективністю вони мають і значні недоліки, а саме високу вартість, значну вагу та складну технологію виробництва. Перспективними матеріалами вказаного призначення є склокристалічні матеріали завдяки їх високим фізико-хімічним властивостям та експлуатаційним характеристикам, у тому числі механічної міцності.

Тому розробка вітчизняного технологічного високоміцного матеріалу із зниженою вагою дозволить підвищити конкурентну спроможність та суттєво знизити імпортозалежність країни в даній галузі.

**Аналіз основних досягнень і літератури.** На даний час для виготовлення елементів бронезахисту використовуються металеві сплави, керамічні матеріали, полімерні композити, які мають ряд недоліків [1, 2, 3]. Метали вирізняються високою стійкістю, і можуть витримувати багатократні

влучання, але маса бронезилета досягає 8–10 кг. Крім того металоеlementи не рятують від заперешкодної дії кулі, а саме від надпотужнішого удару кулі, пошкоджуючи тканини й органи, що може викликати у кращому випадку тяжке поранення з повною втратою боєздатності. На теперішній час конструкторами ведуться активні та успішні роботи по винайденню нових технологій обробки металів, які дозволяють виготовляти полегшені сорти сталі та її сплавів, які поєднують в собі легкість та міцність. На відміну від металевих бронеелементів, кілька шарів балістичної тканини ефективно нейтралізують заброньову дію кулі. Тканинні бронезилети мають прийнятну масу (3–4 кг), але не тримають кулі штурмових гвинтівок і досить дорогі у виробництві. Ще одним матеріалом для виготовлення бронеелементів бронезилета є керамічні матеріали. Керамічна броня є дуже міцною. Але має ряд недоліків: або характеризуються високою щільністю при відносно невисокій вартості (корундова кераміка  $Al_2O_3$  20–40 \$ США/1 кг при щільності 3,85–3,95 г/см<sup>3</sup>), або високою вартістю при низькій щільності (кераміка на основі  $V_4C$  вартістю більше 150 \$ США/1 кг при щільності 2,40–2,50 г/см<sup>3</sup>). Вона трохи легша за металеві, але важча за тканинні бронееlementи. Керамічні бронееlementи мають один принциповий недолік – низьку живучість. Після двох-трьох влучань кераміка розлітається на друзки й практично не забезпечує захисту. А уламки броні при влучанні кулі завдають додаткових поранень.

© О. В. Бабіч, 2016

Серед нових та перспективних поліфункціональних матеріалів для індивідуального бронезахисту особливе місце займає високоміцна полегшена склокераміка, завдяки високим експлуатаційним властивостям. Наявність еластичної скломатриці забезпечує релаксацію напруг та розсіювання енергії удару.

Відомо, що високоміцні склокристалічні матеріали одержують на основі сподуменових і кордієритових ситалів ( $(\text{TKLP} (4-57) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ ) з міцністю на вигин 120–260 МПа [4]. Однак, дані ситали характеризуються достатньо високими показниками щільності ( $\rho = 2,55-2,61 \text{ г/см}^3$ ) та мають високі температури термообробки, що не дозволяє отримати на їх основі склокераміку зі зниженою вагою [5]. А також одержання сподуменових ситалів пов'язано з використанням вартісної сировини. Рішенням цієї проблеми є створення нефелінових склокристалічних матеріалів, які мають невелику щільність ( $2,3-2,6 \text{ г/см}^3$ ) та досить низьку вартість, прийнятні показники термомеханічних навантажень [6].

Досягнення високих значень міцності та в'язкості руйнування при одночасно низьких значеннях щільності склокераміки може бути забезпечене шляхом проектування необхідного складу вихідних стекел та формування в них в процесі низькотемпературної термообробки нано- та мікроструктури кристалічної фази нефеліну для забезпечення щільноупакованої однорідної високоміцної структури. В цілому утворюється значна кількість дрібних кристалів, які частково зростаються один з одним. Руйнування такої склокераміки відбувається з утворенням радіальних тріщин, що забезпечує стійкість шару матеріалу до удару.

Найбільш відомі вітчизняні та зарубіжні розробники матеріалів для бронезахисту наступні: склокристалічні матеріали, функціональні градієнтні матеріали (Cannitto V., Lusvarghi L., Manfredini T. – Італія); корундова бронекераміка та зверхвисокомолекулярний поліетилен (А. Б. Синани, Г. С. Пугачев, В. С. Нешпор, Зайцев Г. П. та А. Л. Майстренко – РФ). Більшість відомих розробок матеріалів для бронезахисту та конструкційних бронелементів належать закордонним фірмам – США, Німеччина, Росія та ін [7, 8]. На сьогодні в Україні розробками елементів бронезахисту займаються: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» (армовані керамічні та металокерамічні матеріали та композиційна броня із надтвердих надміцних керамічних матеріалів); Український державний університет залізничного транспорту разом з Інститутом надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАНУ (керамічний матеріал на основі нанодисперсного оксиду алюмінію); Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (кераміко-полімерні композиційні бронееlementи) [9]. Незважаючи на значні досягнення зі створення та застосування різних видів броньованих матеріалів перспективи удосконалення та розробки принципово

нових матеріалів для бронезахисту та технології їх одержання є актуальними.

Постановка мети та методика дослідження.

Метою даної роботи є розробка модельних стекел для одержання нефелінових склокристалічних матеріалів та дослідження впливу термічної обробки на їх механічні властивості.

Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3М». Характер та кількість кристалічної фази в стеклах та матеріалах встановлено петрографічним методом на оптичному мікроскопі МІ-2е зі збільшенням 25–1200 раз. Термогравіметричні дослідження – на дериватографі системи Paulic-Paulic-Erdey. Мікротвердість Н, твердість за Віккерсом HV та показник тріщиностійкості  $K_{1C}$  визначали шляхом вдавлення алмазної піраміди Віккерса з використанням приладів ПМТ-3 і ТП-2. Модуль пружності визначали на приладі, заснованому на принципі визначення стріли прогину.

#### Експериментальна частина

Для встановлення області існування стекел як основи для синтезу натрійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів було обрано систему  $\text{R}_2\text{O} - \text{LiF} - \text{RO} - \text{RO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ , де  $\text{R}_2\text{O}_3 - \sum(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3)$ ;  $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{RO} - \sum(\text{CaO}, \text{MgO}, \text{ZnO})$ ;  $\text{RO}_2 - \sum(\text{TiO}_2, \text{MnO}_2, \text{ZrO}_2)$  (рис. 1). В дослідній системі було обмежено область та синтезовано склади модельних стекел серії НФ як основи для одержання нефелінових склокристалічних матеріалів. Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при 1250–1450  $^\circ\text{C}$  в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі.

Одним з основних вимог енергозберігаючої технології одержання склокристалічних матеріалів для елементів бронезахисту є зниження температури варки модельних стекел та термічної обробки скломатеріалів, що може бути здійснено введенням до складу оксиду  $\text{Na}_2\text{O}$ .

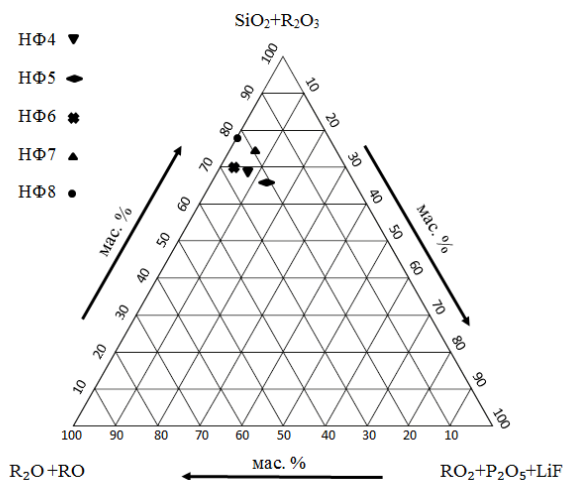


Рис. 1 – Область синтезованих складів стекел в системі  $\text{R}_2\text{O} - \text{LiF} - \text{RO} - \text{RO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$

Наявність  $\text{B}_2\text{O}_3$  у складі стекел дозволить знизити температуру плавлення і в'язкість, теплове

розширення, щільність, збільшити термостійкість, хімічну стійкість, механічні властивості. Оксид  $MnO_2$  у складі також дозволить знизити щільність. Наявність  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$  та  $CaO$  у складі дозволить покращити механічні властивості та схильність до кристалізації, знизити температуру плавлення. Для одержання зміцненої щільноупакованої об'ємноакристалізованої структури обрано каталізатори кристалізації  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ .

Склокристалічні матеріали на основі стекел були одержані за скляною технологією одностадійною термічною обробкою впродовж 6 годин в градієнтній печі в області температур 450–1050 °C та двостадійною термічною обробкою в силітовій печі впродовж 4 годин на кожній стадії: 1-а стадія – 820 °C; 2-а – 1000 °C.

Температури нагрівання обирались у відповідності з видом термограм до, в межах та після екзотермічного максимуму, який відповідає низькотемпературній кристалізації.

За даними рентгенофазового аналізу модельні стекла НФ-4, НФ-5 після варки містять кристалічні фази  $\beta-LiAlSi_2O_6$ ,  $\beta-Li_2Al_2Si_3O_{10}$  та  $Ca_5(PO_4)_3F$  відповідно (рис. 2). Модельні стекла НФ-6, НФ-7, НФ-8 після варки є рентгеноаморфними.

Петрографічний аналіз даних стекел показав, що у складі скломаси відмічаються кристаліти, розміри яких дуже малі, чим і пояснюється напівпрозорість маси, і свідчить про присутність неоднорідностей флукуаційного характеру. Це дозволяє зробити висновок про те, що в процесі термічної обробки матеріалів на основі даних стекел буде формуватися тонкодисперсна структура. Після термообробки

800–850 °C дослідні скломатеріали НФ-7, НФ-8 характеризуються кристалічною фазою нефеліну, що підтверджуються дифрактограмами (рис. 2).

Дослідження мікроструктури та фазових перетворень в модельних стеклах після витримки в градієнтній печі при температурах 450–1050 °C дозволило встановити зміну характеру їх кристалізації. За даними градієнтно – термічного аналізу скло НФ-7 при низьких температурах характеризується рентгеноаморфною структурою, яка лише при температурах 800–950 °C змінюється на склокристалічну з вмістом нефеліну та флюориту.

Для модельних стекел НФ-7 та НФ-8 в зоні температур 750–850 спостерігається опалесценція, а при підвищенні температури до 1050 °C спостерігається кристалізація фази нефеліну у кількості 40–60 об. %. Наявність фторидів для модельного скла НФ-7 є передумовою протікання в ньому фазового розподілення з наступним формуванням ситалізованої структури в умовах термічної обробки.

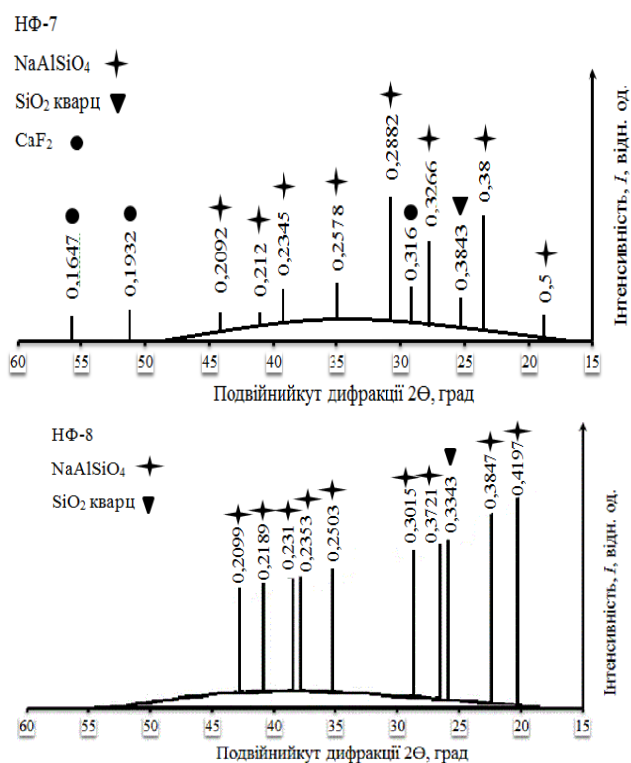


Рис. 2 – Дифрактограми дослідних стекел після термообробки 800-850 °C

За даними ДТА була встановлена тенденція до виділення кристалічної фази при термічній обробці в залежності від термічної передісторії дослідних скло матеріалів. Для дослідних скломатеріалів температури та інтервал склування  $T_g$ – $T_f$  визначається їх плавкісними властивостями та складає 430–620 °C (рис. 3). Ендоефект, який спостерігається для даних стекел при температурах 300–380 °C пов'язаний з видаленням залишкових напруг. В цілому модельні стекла НФ-7 та НФ-8 характеризуються кривими ДТА типовими для ситалізованих матеріалів.

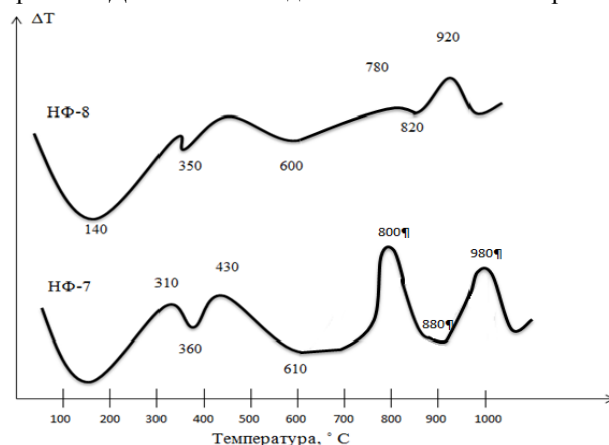


Рис. 3 – Термограма дослідних скломатеріалів

Наявність екзо ефекту на термограмах скломатеріалів НФ-7 та НФ-8 в межах температур 800–1000 °C свідчить про можливу кристалізацію нефеліну.

За даними петрографічного аналізу встановлено, що для дослідних скломатеріалів після одностадійної термічної обробки спостерігається об'ємна тонкодисперсна кристалізація нефеліну до 60 об. % з розміром кристалів до 1 мкм, а після двостадійної – до 80 об. %, що свідчить про одержання міцної ситалізованої структури.

Мікротвердість дослідних склокристалічних матеріалів є наближеною до даного показнику для високоміцних матеріалів як при одностадійній так і при двостадійній термічних обробках, що дозволяє використовувати дослідні матеріали в умовах значних навантажень. Значення твердості за Віккерсом  $HV$  після двостадійної термічної обробки (табл. 1) для дослідних матеріалів знаходяться в межах значень  $HV$  для бронематеріалу, що є важливим для збереженні цілісності конструкції. Тріщиностійкість  $K_{IC}$  дослідних матеріалів знаходиться в межах (2,4–2,5) МПа·м<sup>1/2</sup> і є найвищою для матеріалу НФ-7, що визначає експлуатаційну живучість матеріалу при ударі.

Таблиця 1 – Механічні властивості

Матеріал	H, МПа	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	HV, МПа	$\rho$ , кг/см <sup>3</sup>
Після одностадійної термічної обробки				
НФ-7	5780	2,3	5750	2,350
НФ-8	5520	2,1	5460	2,290
Після двостадійної термічної обробки				
НФ-8	7120	2,4	7050	2,43
НФ-7	7220	2,5	7100	2,35

Таким чином визначення механічних властивостей дозволило встановити можливість одержання високоміцних склокристалічних матеріалів зі зниженою вагою при низькій термічній обробці до 1000 °С, а також перспективність їх використання як елементів індивідуального бронезахисту.

**Висновки досліджень і перспективність подальшого розвитку у даному напрямку.** Обґрунтовано перспективність використання нефелінової склокераміки при одержанні бронеелементів. Досліджено взаємозв'язок механізму фазоутворення в матеріалах при одностадійному та двостадійному режимах термічної обробки з їх механічними властивостями. За результатами проведених досліджень в умовах двохстадійної термічної обробки була сформована ситалізована структура матеріалів з вмістом нефеліну до 80 об. %, що є запорукою забезпечення їх високої міцності. Розроблено високоміцні нефелінові склокристалічні матеріали з  $H = 5780\text{--}7220$  МПа,  $K_{IC} = 2,1\text{--}2,5$  МПа·м<sup>1/2</sup>,  $HV = 5460\text{--}7100$  МПа) зі зниженою вагою, що дозволяє їх експлуатувати в умовах значних навантажень. Результати проведених досліджень є перспективними при подальших дослідженнях, спрямованих на розробку міцної нефелінової склокераміки зі зниженою вагою як складової композиції бронеелементів за енергозберігаючою технологією.

## Список літератури

1. Григорян, В. А. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования [Текст] / В. А. Григорян, И. Ф. Кобылкин, В. М. Маринина, Е. Н. Чистяков. – М.: Изд. РадиоСофт, 2008. – 406 с.
2. Lasalvia, Jerry C. Advances In Ceramics Armor X [Текст] / Jerry C. Lasalvia // Ceramic Engineering and science Proceedings. – 2014. – Vol. 35, Issue 4. – P. 157.
3. Cannitto, V. Glass-ceramic functionally graded materials produced with different methods [Text] / V. Cannitto // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 27, № 2–3. – P. 1293–1298.
4. Саркисов, П. Д. Стеклокристаллические материалы в структуре современного материаловедения [Текст] // П. Д. Саркисов, Н. Ю. Михайленко, Л. А. Орлова // Стекло и керамика. – 2003. – № 3. – С. 8–13.
5. Саркисов, П. Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов [Текст] / П. Д. Саркисов. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997. – 218 с.
6. Коренева, В. Н. Фторидные гранитные и нефелиносиенитовые расплавы и концентрирование редких элементов [Текст] / В. Н. Коренева, Е. Н. Граменицкий, Т. И. Щекина, Г. П. Зарайский // Щелочной магматизм Земли – М.: ГЕОХИ РАН – 2001.
7. Пат. 2169712 Российская Федерация, МПК C03C10/12. Высокопрочный ситалл и способ его получения / заявители и патентообладатели [Текст] / Халилев В. Д., Андроханов А. А., Меркулов Ю. Ю., Королева М. В. – № 2000126801/03; заявл. 26.10.2000; опубл. 27.06.2001, Бюл. № 34.
8. Pat. US 2010/0263525 A1 F41H 5/02 C03C 10/10 C03C 10/12. Glass ceramic armor material [Text] / Friedrich Siebers, Hans-Juergen Lemke, Kurt Schaupt, Thilo Zachau. – № 12/451794; filled 4.12.2008; date of patent 21.10.2010. – 9 p.
9. Перспективи науково-технологічного забезпечення оборонно-промислового комплексу України: Інформаційно-комунікативний захід (Київ, 22-23 вересня 2015) [Текст] / відп. ред. В. С.Шовкалюк. – К.: ТОВ «Міжнародний виставковий центр» – 2015. – 247с.

## References (transliterated)

1. Григорян, В. А. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования [Текст] / В. А. Григорян, И. Ф. Кобылкин, В. М. Маринина, Е. Н. Чистяков. – М.: Izd. RadioSoft, 2008. – 406 p.
2. Lasalvia, Jerry C. Advances In Ceramics Armor X [Text] / Jerry C. Lasalvia // Ceramic Engineering and science Proceedings. – 2014. – Vol. 35, Issue 4. – P. 157.
3. Cannitto, V. Glass-ceramic functionally graded materials produced with different methods [Text] / V. Cannitto // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 27, № 2–3. – P. 1293–1298.
4. Sarkisov, P. D. Steklókristallicheskie materialy v strukture sovremennogo materialovedeniya [Text] // P. D. Sarkisov, N. Ju. Mihajlenko, L. A. Orlova // Steklo i keramika. – 2003. – № 3. – P. 8–13.
5. Sarkisov, P. D. Napravlenaja kristallizacija stekla – osnova poluchenija mnogofunkcional'nyh steklokristallicheskih materialov [Text] / P. D. Sarkisov. – Moscow: RHTU im. D.I.Mendeleeva, 1997. – 218 p.
6. Koreneva, V. N. Ftoridnye granitnye i nefelinosienitovyje rasplavy i koncentrirovaniye redkih jelementov [Text] / V. N. Koreneva, E. N. Gramenickij, T. I. Shhekina, G. P. Zарajskij // Shhelochnoj magmatizm Zemli – M.: GEOHI RAN – 2001.
7. Pat. 2169712 Rossijskaja Federacija, MPK C03C10/12. Vysokoprochnyj sitall i sposob ego poluchenija / javaviteli i patentoobladateli [Text] / Halilev V. D., Androhanov A. A., Merkulov Ju. Ju., Koroleva M. V. – № 2000126801/03; javavl. 26.10.2000; opubl. 27.06.2001, Bjul. № 34.
8. Pat. US 2010/0263525 A1 F41H 5/02 C03C 10/10 C03C 10/12. Glass ceramic armor material [Text] / Friedrich Siebers, Hans-



Juergen Lemke, Kurt Schaupt, Thilo Zachau. – № 12/451794; filled 4.12.2008; date of patent 21.10.2010. – 9 p.

/vidp. red. V. S.Shovkalyuk. – Kiev: TOV «Mizhnarodnyy vystavkovyy tsentr» – 2015. – 247 p.

9. Perspektyvy naukovo-tehnolohichnoho zabezpechennya oboronno-promyslovoho kompleksu Ukrainy: Informatsiyno-komunikatyvnyy zakhid (Kyiv, 22-23 veresnya 2015) [Tekst]

Надійшла (received) 15.06.16

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Високоміцна нефелінова склокераміка з низькою температурою формування / О. В. Бабіч** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 15-19. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

**Високопрочная нефелиновая стеклокерамика с низкой температурой формирования / Е. В. Бабич** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 15-19. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

**High-strength nepheline glass-ceramic with low formation temperature / O. V. Babich** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. – № 22. – P.15-19. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Бабіч Олена Вікторівна** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: lenysjababich@ukr.net

**Babich Olena** – Candidate of engineering science (Ph. D), National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Assistant the Department of the ceramics, refractories, glass and enamel technology; tel.: (057) 707-68-78; e-mail: lenysjababich@ukr.net

УДК 666.942

**БЕГЖАНОВА Г.Б.****ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ «ФОСФОЗОЛ» НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

Особливості процесу гідратації і твердіння портландцементу в присутності штучно синтезованих добавок " Fosfozol " ( "фосфогіпс - зольних" ) на фізико - хімічних властивостей цементу, утворює композиційного матеріалу .

**Ключові слова:** техногенний сировину , фосфогіпс , золошлаків , мінеральна композиція , автоклавирование , активна мінеральна добавка « Фосфозол » , композиційний цемент , економія клінкеру , зниження собівартості , поліпшення екології .

Особенности процесса гидратации и твердения портландцемента в присутствии искусственно синтезированных добавок " Fosfozol " ("фосфогипс - зольных") на физико - химических свойств цемента, образующего композиционного материала.

**Ключевые слова:** техногенное сырье, фосфогипс, золошлак, минеральная композиция, автоклавирование, активная минеральная добавка «Фосфозол», композиционный цемент, экономия клинкера, снижение себестоимости, улучшение экологии.

The features of the hydration process and hardening of Portland cement in the presence of an artificially synthesized additives "Fosfozol" ("phosphogypsum-ash") on the physico-chemical properties of the cement forming the composite.

**Keywords:** technogenic raw materials, phosphogypsum, ash, mineral composition, autoclaving, active mineral additive "Fosfozol" composite cement clinker savings, cost savings, environmental improvement

**Введение.** В Узбекистане организован выпуск нового вида активной минеральной добавки «Фосфозол», получаемой путем гидротермальной обработки в автоклаве смеси фосфогипса с золошлаком. Предполагается, что при введении добавки «Фосфозол», присутствующие в его составе гидратные минералы служат «кристаллической затравкой», способствующей ускорению процесса гидролиза и гидратации клинкерных минералов, формированию структуры и набора прочности цементного камня. Для научного обоснования механизма влияния добавки «Фосфозол» на физико-механические свойства цемента, необходимо проведение комплексных физико-химических исследований и изучить кинетику гидратации добавочных цементов с новой добавкой.

Исследования физико-химических свойств цементов, содержащих добавку «Фосфозол», позволят раскрыть механизм действия этой добавки на процессы гидратации и твердения с последующим определением возможного состава образующихся комплексных соединений и гидратных новообразований, и выявлением условий формирования прочной структуры затвердевшего цементного камня. Изучение гидратации цементного камня во времени, дают возможность определить

устойчивость, возникающих новообразований, и, в случае применения этих цементов для изготовления бетонов, прогнозировать их основные свойства (плотности, прочности, атмосферостойкости, морозостойкости, др.), которые в условиях эксплуатации определяют долговечность бетона.

**Экспериментальная часть.** В исследованиях использованы методы химико-аналитического, физико-механического (по методикам ГОСТ 310.1–310.4), рентгенофазового (на установке «ДРОН-2») и дифференциально-термический (на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей) анализов. Для получения цементов с добавкой «Фосфозол», в качестве матрицы использован портландцементный клинкер. Показатели прочности добавочных цементов сравнивались с прочностью бездобавочного цемента ПЦ 400 Д0.

**Результаты и обсуждение.** Дифрактограмма «Фосфозол» представлена широким спектром четких аналитических линий продуктов химического взаимодействия минералов золошлака и фосфогипса: минералов гипса (двуводные, полуводные сульфаты кальция), так и гидратных новообразований гидросульфатоалюминатных и гидросиликатных структур (рис.1).

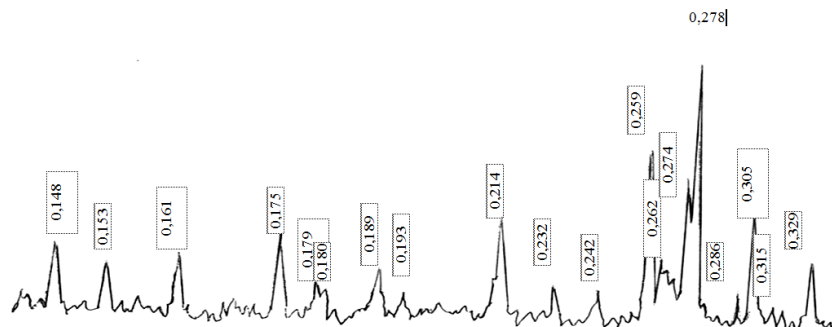


Рис.1 – Дифрактограмма добавки «Фосфозол»

По химической активности добавка «Фосфозол» относится к группе искусственных (техногенных) алюмосиликатных кислых гидравлических добавок, которые повышают структурную плотность и антикоррозионные свойства цементного камня.

Химические составы добавочных цементов, содержащих от 15 до 35% добавки «Фосфозол» приведены в табл.1, а результаты определения их сроков схватывания – в табл.2.

Таблица 1 – Химический состав опытных цементов

Условное обозначение цементов	Содержание массовой доли оксидов, %							
	П.п.п	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
ПЦ-Д0	1,66	20,62	5,00	4,52	60,84	3,77	3,22	-
ПЦ-Ф15	1,66	24,54	7,00	4,33	54,68	3,44	2,33	0,25
ПЦ-Ф20	3,00	25,20	7,40	4,17	50,24	3,28	2,69	0,33
ПЦ-Ф25	2,71	27,23	8,16	4,01	49,63	3,10	3,06	0,41
ПЦ-Ф30	3,26	27,46	8,67	3,85	47,38	2,98	3,43	0,50
ПЦ-Ф35	3,67	29,67	8,92	3,69	43,47	2,75	3,80	0,57

Таблица 2 – Результаты определения сроков схватывания цементов с добавкой «Фосфозол»

Условное обозначение цементов	Проход через сито с сеткой № 008, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, h-min		Интервал от начала до конца схватывания, min	Равномерность изменения объема
			Начало	Конец		
ПЦ-Д0	90	25,15	2-45	4-25	90	Выдержал
ПЦ- Ф15	98	26,85	3-15	6-15	150	Выдержал
ПЦ- Ф20	97	28,00	3-10	5-00	110	Выдержал
ПЦ- Ф25	94	27,43	3-00	7-35	280	Выдержал
ПЦ-Ф30	96	28,00	2-30	6-15	165	Выдержал
ПЦ-Ф35	95	29,15	2-20	6-05	165	Выдержал

Данные табл.2 показывают, что введение (15-35)% «Фосфозол» в портландцемент, повышает водопотребность цементного теста нормальной густоты от 26,15 % до 29,15. Увеличение водопотребности цементного теста добавочных цементов объясняется повышенным содержанием в них алюминатных фаз и более тонкой степенью измельчения по сравнению с цементом ПЦ-Д0. Так, содержание оксидов алюминия в цементах с Фосфозолом составляет (7,00 -8,92) %, а в бездобавочном цементе – 5,00 % по массе (табл. 4.3). Сравнительный (с цементом ПЦ-Д0) анализ определения сроков схватывания исследуемых цементов показал, что скорости начальных реакций с водой цементов с добавкой «Фосфозол», мало отличаются от скорости реакций бездобавочного цемента. Процесс начала схватывания цементов ПЦ-Ф15, ПЦ-Ф20, ПЦ-Ф 25 удлиняется на (15-30) min. Очевидно, это связано с тем, что продуктами гидратации гипсосодержащего вяжущего (ПЦ-Д0) являются соединения более труднорастворимыми

(ТГСАК-гидросульфалоюминат кальция трехсульфатной формы), которые кристаллизуются быстрее, а в цементах (ПЦ-Ф-15, ПЦ-20, ПЦ-Ф25), в составе которых присутствуют гидросульфолюминаты как трехсульфатной (ТГСАК), так и низкосульфатной (ГСАК) форм в оптимальном соотношении, схватываются медленнее. В цементах, содержащих 30, 35 % добавки, схватывание наступающее на (15-20)min быстрее, объясняется более высоким содержанием в них гидросульфалоюминатных фаз.

Отличительная особенность цементов с добавкой «Фосфозол» проявилась при определении конца схватывания, максимальная продолжительность которого составила более 7 часов, по сравнению с цементом ПЦ-Д0, имеющим конец схватывания - 4 часа 25 минут. Однако, следует отметить, что все цементы с добавкой «Фосфозол» по срокам схватывания соответствуют требованиям ГОСТ 10178 и, следовательно, могут использоваться для дальнейших испытаний по определению прочностных

показателей, кинетике набора прочности во времени и долговечности.

На рисунке 2, показана кинетика набора прочности цементов с введением (15-35) % добавки «Фосфозол» при твердении до 28 сут, а на рисунках 3 и 4 - в возрасте от 28 до 360 сут. Скорость твердения цементов ПЦ-Д0, ПЦ-Ф15, ПЦ-Ф20 во времени практически одинаковая. Так, к 28 сут. твердения прочность этих цементов соответствует марке 400, а в возрасте 360 сут - 600. Рост прочности цементов с добавкой (25-35) % «Фосфозол» носит несколько замедленный характер (рис. 3 и 4). Прочность цемента ПЦ-Ф25 к 28 сут. составила 38,2 МПа. Однако, в период от 28 до 360 сут этот цемент набрал прочность (59,8 МПа), что соответствует марке 600. Интенсивный набор прочности цементов с добавкой (30-35) % «Фосфозол» наблюдается в период от 28 до

90 сут (рис.4). При этом, прочность цементов в возрасте 90 сут. составила 43,0 МПа и 41,8 МПа соответственно для ПЦ-Ф30, ПЦ-35. К 180 сут. твердения прочность цементов резко снижается до 33,5 МПа и 37,5 МПа, что, возможно, связано с фазовым превращением комплексных соединений, образующихся при гидратации и твердении цемента с повышенным содержанием добавки. В дальнейшем процесс фазовых превращений сопровождается уплотнением и упрочнением структуры цементного камня, что приводит к интенсивному повышению прочности цементов ПЦ-Ф30, ПЦ-35. Поэтому исследуемый цемент, содержащий 35 % добавки «Фосфозол» (ПЦ-Ф35), в возрасте 360 сут. приобретает прочность 58,2 МПа.

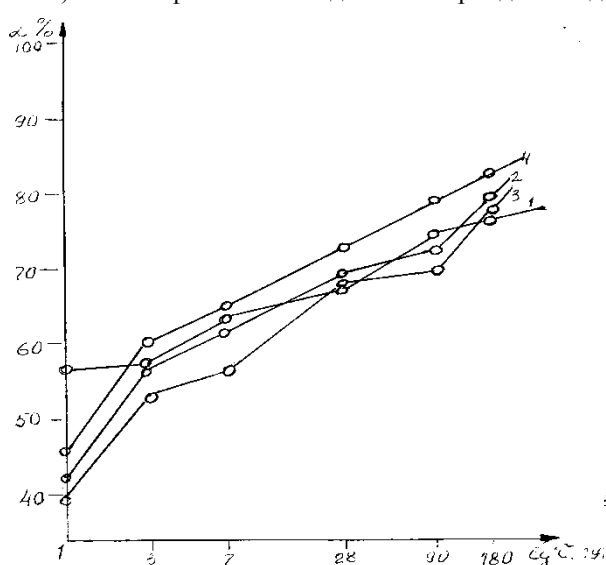


Рис. 3. – Кинетика набора прочности цементов при твердении до 28 суток:  
1-ПЦ-Д0; 2- ПЦ-Ф15; 3- ПЦ-Ф20; 4-ПЦ-Ф25; 5-ПЦ-Ф30;  
6-ПЦ-Ф-35

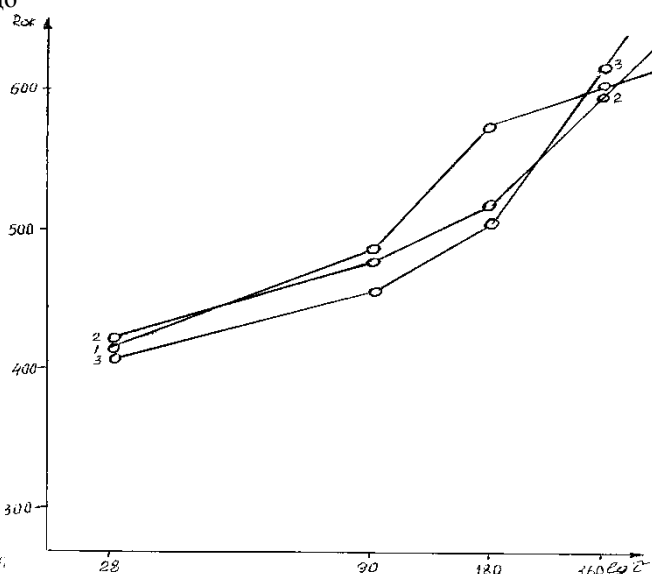


Рис. 4. – Кинетика набора прочности цементов с (15-20) % добавкой «Фосфозол» от 28 до 360 суток:  
1-ПЦ-Д0; 2- ПЦ-Ф15; 3- ПЦ-Ф20

Степень гидратации цементов с добавкой «Фосфозол» в сравнении с бездобавочным цементом ниже только до 28 сут твердения. В более поздние сроки (от 28 до 90сут) она практически не отличается от цемента ПЦ 400 Д0. Наибольшую гидратационную активность показал цемент с добавкой 25% «Фосфозол». Его степень гидратации после 3-х суток твердения выше, чем у всех остальных цементов (рис 6). Однако, на кривой набора прочности этого цемента в период от 90 до 180 сут твердения отмечено снижение прочности до 38,1 МПа, а затем интенсивное ее повышение, достигающее к 360 суткам твердения 59,8 МПа. На дифрактограммах образца ПЦ-Ф20 во все сроки гидратации наблюдается линия с дифракционным отражением 0,329 nm, которую

можно отнести к гидросиликатам кальция тоберморитовой группы типа  $(C_5S_6H)$ . Плохо закристаллизованные гидросиликаты  $(C-S-H)$  с отражениями  $d/n=(0,252; 0,215; 0,192; 0,176; 0,161)$  nm, отмечены в начальные сроки гидратации. В более поздние сроки (7, 28 суток) почти все линии продуктов гидратации и клинкерных минералов представлены размытыми максимумами или совсем отсутствуют, что характерно для образующейся гелеобразной массы. На кривой ДТА цементного камня ПЦ-Ф20, обнаружены множество экзотермических эффектов при 238,327, 342, 406, 418, 429, 438, 542, 584, 665°C, которые можно отнести к образованию разного рода силикатов кальция после потери воды тоберморитовым гелем.

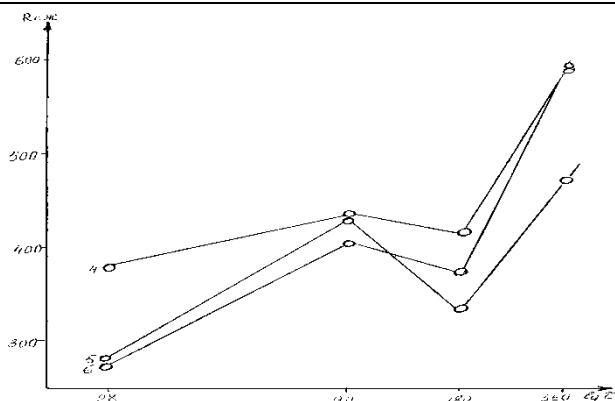


Рис. 5. – Кинетика набора прочности цементов с добавкой (25-35) % «Фосфозол» при твердении от 28 до 360 сут.  
1-ПЦ-Д0; 2- ПЦ-Ф25; 3- ПЦ-Ф30; 4-ПЦ-Ф35

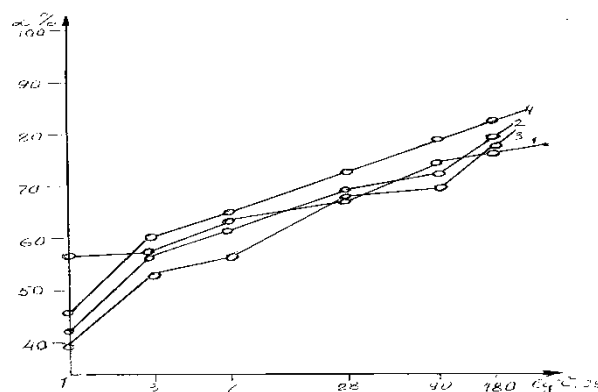


Рис.6. – Степень гидратации цементов в возрасте до 180 суток:  
1-ПЦ-Д0; 2-ПЦ-Ф15; 3-ПЦ-Ф20; ПЦ-Ф25

В более поздние сроки уплотнение геля и значительная прочность негидратированных зерен ( $C_2S$ ), прочно вошедших в состав кристаллического каркаса цементного камня, обеспечивает высокую прочность цемента, что хорошо согласуется с результатами В.В. Тимашева, отметившего замедляющего влияния минерала  $C_2S$  на процесс твердения портландцемента, тем в большей степени, чем выше его содержание. При этом нарастание прочности системы такой структуры, должно происходить непрерывно и более интенсивно, чем цементного камня без добавок [2]. Действительно, нарастание прочности цементов с оптимальным содержанием добавки (15-20) % в поздние сроки происходит непрерывно и более интенсивно, чем цемента ПЦ 400 Д0. Эндозффекты при  $(420-520)^\circ C$  указывают на потерю массы высокоосновными гидросиликатами, а при  $(520-760)^\circ C$  – на дегидратацию различных модификаций гидросиликатов.

Наблюдаемые на кривой ДТА экзотермические эффекты при  $273^\circ C$  и  $451^\circ C$ , возможно обусловлены фазовыми превращениями дегидратированных минералов с кристаллизацией новых соединений. Общая убыль массы в диапазоне температур на кривой ТГ составила 17,52 %.

На дифференциально - термических кривых нагревания гидратированного образца цемента ПЦ-Ф20, обнаружены множество экзотермических эффектов при 238, 327, 342, 406, 418, 429, 438, 542, 584,  $665^\circ C$ , которые можно отнести к формированию разного рода силикатов кальция после потери воды тоберморитовым гелем и других гидросиликатных соединений. Как известно, тоберморитовый гель образуется в цементном тесте при нормальной температуре в процессе гидратации высокоосновных ( $C_3S$ ) и низкоосновных ( $C_2S$ ) силикатов кальция. Дегидратация геля происходит при температуре более  $300^\circ C$ , о чем свидетельствуют, наблюдаемые на кривой ДТА довольно большие пики эндотермических эффектов в области от 360 до  $520^\circ C$ . Образование повышенного количества геля, по сравнению с цементом ПЦ-Д0, очевидно связано с

введением в состав цемента добавки «Фосфозол, который содержит в своем составе низкоосновные силикаты и гидросиликаты кальция.

Таким образом, проведенными физико - химическими исследованиями установлено, что фазовый состав продуктов гидратации цемента с добавкой «Фосфозол» не отличается от состава продуктов гидратации бездобавочного цемента. Каких-либо новых продуктов гидратации при твердении исследуемого цемента не обнаружено. В отличие от контрольного цемента, при гидратации цемента с добавкой «Фосфозол» наблюдается образование гелеобразных продуктов гидратации - низкоосновных гидросиликатов кальция уже в начальные сроки твердения. Степень гидратации цементов, содержащих (15-20) % с добавки «Фосфозол» в сравнении с бездобавочным цементом, ниже только в начальный период твердения. В сроки (от 28 до 90 суток) степень гидратации цементов с добавкой не отличается от бездобавочного цемента ПЦ-Д0).

Полученные данные хорошо согласуются с научными трудами В.В. Тимашева, который описал влияние различных добавок на гидратацию портландцемента. Изучая влияние добавок, вводимых в состав портландцемента, В.В. Тимашев пришел к выводу, что введение в состав портландцемента минерала  $C_2S$  приводит к замедлению твердения системы, в тем большей степени, чем выше содержание добавки. Отрицательное влияние этой добавки на активность цемента сказывается лишь в течение начальных сроков твердения (1-7) суток; к 28 сут. прочность цементов, содержащих  $C_2S$  в количестве (3-10) %, превышает значение прочности исходного портландцемента на (5-12)%. Продуктами гидратации добавки в цементе (также как и в исходном цементе) является гелеобразная масса. Влияние добавки  $C_2S$  в процессе гидратации и твердения, состоит в том, что гелеобразные продукты гидратации минерала адсорбируют ионы  $Ca^{2+}$  из пересыщенного раствора и способствуют тем самым сохранению активности взаимодействия с водой других клинкерных минералов в течение

продолжительного времени. В последующем же уплотнение геля и значительная прочность негидратированных зерен  $C_2S$ , прочно вошедших в состав кристаллического каркаса цементного камня, наряду с остальными соединениями, обеспечивает высокое сопротивление сжимающим усилиям. Как предполагает В.В.Тимашев, нарастание прочности системы такой структуры, должно происходить непрерывно и более интенсивно, чем цементного камня без добавок.

Следовательно, принимая во внимание исследования В.В. Тимашева можно утверждать, что содержащиеся в составе исследуемой добавки «Фосфозол», низкоосновные силикаты и гидросиликаты кальция, определяют протекание процессов гидратации в твердеющей системе цементной дисперсии, выполняя роль центров кристаллизации. Так как, добавка «Фосфозол» состоит из сульфатсодержащих минералов (двуводных, полуводных сульфатов кальция), а также содержит гидратные новообразования гидросульфатоалюминатных и гидросиликатных структур, то в зависимости от количества введения в цемент добавки, содержание указанных новообразований цемента составляет в пределах (14,0-16,5) %.

**Выводы.** Фазовый состав продуктов гидратации цемента с добавкой «Фосфозол» не отличается от состава продуктов гидратации бездобавочного цемента. При гидратации цемента с добавкой «Фосфозол» уже в начальные сроки твердения образуются кристаллические и гелеобразные продукты, представленные гидросульфатоалюмина-тами и низкоосновными гидросиликатами кальция. Степень гидратации цементов с добавкой «Фосфозол», в сравнении с

бездобавочным цементом, ниже только в начальный период твердения. В более поздние сроки степень гидратации цементов с добавкой и без добавки, почти не отличается. Содержащиеся в «Фосфозол» продукты автоклавной обработки, выполняя роль центров кристаллизации, определяют протекание процессов гидролиза и гидратации твердеющей цементной дисперсии. В связи с тем, что добавка «Фосфозол» состоит из сульфатсодержащих минералов, а также содержит гидратные новообразования гидросульфатоалюминатных и гидросиликатных структур, то при его использовании для регулирования сроков схватывания в цемент гипсовый камень не вводится.

#### Список литературы

1. F.B. Atabaev, N.A. Mironyuk, M.I. Iskandarova. Технология производства модифицированного фосфогипса и его применение при производстве портландцемента // PPM -2015 Интернациональные пористые порошковые материалы.. 15-18 сентябрь 2015г. Измир - Турция-С- 326-330.
2. Тимашев В.В. Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов.-М. «Наука», 1986 г.

#### References (transliterated)

1. F.B. Atabaev, N.A. Mironyuk, M.I. Iskandarova. *The production technology of the modified phosphite and its application by production of portlandcements* // PPM-2015. International POROUS POWDER MATERIALS. CESME – IZMIR /TURKEY. 15-18 September, 2015. P-326-330
2. Timashev VV Selected works. *Synthesis and hydration binders materialov*. -Moscow . "Science" , 1986

Поступила (received) 05.06.2016

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Фізико - хімічні властивості портландцементів, що містять «фосфозол» - новий вид композиційної гідралічної добавки техногенного походження / Г.Б.Бегжанова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 20-25. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Физико-химические свойства портландцементов, которые содержат «фосфозол» – новый вид композиционной гидравлической добавки техногенного происхождения / Г.Б.Бегжанова// Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 20-25. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Physico-chemical properties of portland cement, which contain "fosfozol" – a new kind of composite additives hydraulic technogenic origin /G. B. Begzhanova // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.20-25. – Bibliogr.: 2. – ISSN 2079-0821.**

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Бегжанова Гулрух Бахтияровна** - кандидат технических наук. Институт Общей Неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан, старший научный сотрудник Научно Исследовательский и Испытательный Центр «Стром», тел: (93) 5621606, e-mail: gulrukh-begzhanova@rambler.ru

**Бегжанова Гулрух Бахтияровна** - кандидат технічних наук . Інститут загальної Неорганічної хімії Академії Наук Республіки Узбекистан , старший науковий співробітник Науково Дослідницький і Випробувальний Центр « Стром » , тел : (93) 5621606 , e mail : gulrukh-begzhanova@rambler.ru

**Begzhanova Gulruh Bahtiyarovna** - Candidate of Technical Sciences . Institute of General Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan , a senior fellow at the Scientific Research and Test Center " Strom ", tel : (93) 5621606 , e mail: gulrukh-begzhanova@rambler.ru

Л. Л. БРАГИНА, Н. А. КУРЯКИН

## ГАРМОНИЗАЦИЯ ЕВРОПЕЙСКИХ СТАНДАРТОВ ПО ЭМАЛИРОВАННОЙ ПРОДУКЦИИ, КОНТАКТИРУЮЩЕЙ С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ И ПИТЬЕВОЙ ВОДОЙ

В даній статті наведений огляд головних результатів роботи, яка ведеться в державах Європейського союзу, з гармонізації норм та стандартів за методиками тестування виходу іонів з призначених для контакту з харчовими продуктами склоемалевих покриттів і границь міграції цих іонів в розчині. Вказані найбільш передові вимоги, розроблені Європейським керівництвом емалювання European Enamel Authority

**Ключові слова:** склоемалеві покриття, міграція іонів, матеріали в контакт з харчами, європейський стандарт

В данной статье приведен обзор основных результатов работы, которая проводится в странах Европейского союза, по гармонизации норм и стандартов по методикам тестирования выхода ионов из предназначенных для контакта с пищевыми продуктами стеклоэмалевых покрытий и пределов миграции данных ионов в растворы. Указаны наиболее передовые требования, разработанные Европейским управлением эмалирования European Enamel Authority

**Ключевые слова:** стеклоэмалевые покрытия, миграция ионов, материалы в контакте с пищей, европейский стандарт.

A review of the main results of the work carried out in the countries of European Union aimed at harmonization of the norms and standards of testing methods of ion migration from the food-contact vitreous-enamel coatings and migration limits of these ions into solutions. Background of the issue is given, as well as the most up-to-date requirements developed by European Enamel Authority organization, including the data on acceptable migration limits for potentially toxic elements that may be present in the vitreous enamel compositions, preparation of testing solution and testing conditions.

**Keywords:** vitreous enamel coatings, migration of ions, food contact materials, European norm

**Вступ.** Стеклоэмалевые покрытия характеризуются исключительной универсальностью благодаря сочетанию защитных, эстетико-декоративных и санитарно-гигиенических характеристик. Это обуславливает широкое применение таких эмалированных изделий, как различные виды бытовой техники, хозяйственная посуда, химическое, фармацевтическое и медицинское оборудование, архитектурно-строительные панели и др. [1].

Однако в составе стеклоэмалей, представляющих собой разновидность многокомпонентных относительно легкоплавких неорганических стекол, содержатся потенциально опасные для человеческого организма элементы. Так, например, как следует из таблицы 1 [2], в составах эмалей для защиты внутренних баков водонагревателей, контактирующих с питьевой водой, могут присутствовать бор, никель, кобальт, барий, медь, марганец, фтор. То же относится и к посудным эмалям, находящимся в контакте с пищей [3 – 5].

Возможность использования конкретных составов эмалевых покрытий различного назначения регламентируется соответствующей нормативной документацией, в которой приведены значения предельно допустимых концентраций опасных ионов, переходящих в растворы.

**Анализ данных.** В настоящее время пересматривается и обновляется большинство существующих европейских норм и стандартов, предусмотренных техническими регламентами Европейского Союза и Совета Европы 1935/2004 и 2023/2006 относительно материалов и изделий, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами.

Принцип, лежащий в основе регламента 1935/2004, заключается в том, что все материалы,

предназначенные для как для прямого, так и для опосредованного контакта с пищевыми продуктами, должны обладать определенной степенью инертности, достаточной для предотвращения перехода компонентов в пищу в количествах, которые могут представлять опасность для здоровья людей или приводить к недопустимым изменениям состава пищи либо к ухудшению ее органолептических свойств [6]. Технический регламент 2023/2006 обявляет производителей изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, придерживаться принципов "Good Manufacturing Practice" (GMP), или надлежащей производственной практики, предусматривающих, в частности, соответствие применяемым нормам и стандартам, относящимся к выпускаемой продукции [7].

Однако ни один из указанных технических регламентов не оговаривает методы тестирования и пределы миграции для стеклоэмалевых покрытий, которые настоящее время различны в странах Европейского Союза. Ранее стеклоэмали ("vitreous enamels" и "porcelain enamels") всегда включались в группу материалов, называемую «керамика». Об этом свидетельствуют существующие стандарты ISO (например, ISO 4531-1/2) и CEN (EN 1388-1/2) по выходу катионов свинца и кадмия из различных типов «керамики».

В последние годы, однако, наблюдаются разногласия относительно тестирования стеклоэмалей. Зачастую изделия с покрытиями из них оценивают как пластиковые или металлические. Эта путаница связана с использованием термина «эмаль» применительно к органическим покрытиям, не имеющим ничего общего со стеклоэмалевыми покрытиями, а также с тем, что из-за нанесения последних на металлы и сплавы их иногда тестируют, как металлические поверхности. Но стеклоэмалевое покрытие,



представляя собой непроницаемый и абразивостойкий осуществляют трехкратную миграцию ионов, т.е. в

Таблица 1. – Перечень оксидных составов стеклоэмалей

Компонент	Содержание, масс. %		Компонент	Содержание, масс. %		Компонент	Содержание, масс. %	
	Мин.	Макс.		Мин.	Макс.		г	Мин.
SiO <sub>2</sub>	40	80	MgO	0	2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	15	CeO <sub>2</sub>	0	15	MoO <sub>3</sub>	0	3
Na <sub>2</sub> O	5	20	ZnO	0	10	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	5
K <sub>2</sub> O	0	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	5	SnO <sub>2</sub>	0	5
Li <sub>2</sub> O	0	10	CoO	0	3	TiO <sub>2</sub>	0	10
CaO	0	10	NiO	0	3	ZrO <sub>2</sub>	0	20
BaO	0	5	CuO	0	2	F	0	5
SrO	0	5	MnO <sub>2</sub>	0	3			

силикатный слой между пищей и металлом, не является ни металлическим, ни пластиковым. Поэтому использование норм и правил для указанных материалов применительно к к эмалированным изделиям является некорректным

European Enamel Authority (Европейское управление эмалирования, ЕЕА), в состав которого входят национальные ассоциации эмальеров 11 европейских стран и США в качестве ассоциированного члена, занимается отстаиванием вопросов, связанных со стеклоэмалированием. С этой целью ЕЕА, входя в состав Cerame Unie – Европейской ассоциации керамической промышленности, осуществляет активную работу в области создания гармонизированных методик определения метода тестирования и пределов миграции.

процессе тестирования дважды менять раствор на свежеприготовленный.

Однако впоследствии на основании мнения большинства ведомств и институтов о том, что температура 70 °С не может быть приемлемой для тестирования посуды и более правильными являются условия кипения воды, ЕЕА была предложена температура 95 °С с учетом зависимости температуры кипения воды от высоты над уровнем моря. Кроме того, имелось в виду, что на воспроизводимость получаемых результатов может влиять протекание кипения при различных количествах передаваемой теплоты. В качестве образцов предложено использовать эмалированные пластинки, которые в соответствии с EN ISO 28764 можно получать из готовых изделий или путем обычного технологического процесса эмалирования. Форма

Таблица 2. – Удельные пределы миграции (УПМ) для критических элементов

Элемент	УПМ для стеклоэмалей, определяемые при 70 °С/2 ч (мг/кг)	Источник
Al	8,57	The EFSA Journal (2008) 754, 1-34
Ba	4,5	
Co	0,336	DG SANTE
Cr	0,25	EFSA Journal 2010;C8(12):1882
Cu	1	DG SANTE SCF/CS/NUT/UPPLEV/57 Final, 2003
Fe	48	COMMISSION REGULATION (EU) No 10/2011 of 14 January 2011
Li	0,6	The EFSA Journal (2006) 316 to 318, 1-10
Mn	0,6	COMMISSION REGULATION (EU) No 10/2011 of 14 January 2011
Sb	0,04	The EFSA Journal (2004) 24, 1-13
Zn	7	DG SANTE SCF/CS/NUT/UPPLEV/62 Final 2003
Pb	0,038	EFSA Journal 2010; 8(4):1570
Cd	0,021	EFSA Journal 2011;9(2):1975
Sn	100	The EFSA Journal (2005) 254, 1-25
Mo	0,1	DG SANTE SCF/CS/NUT/UPPLEV/22 Final 2000
Ni	0,168	EFSA Journal 2015;13(4):4074

В сентябре 2015 года ЕЕА был предложен проект документа, регламентирующего метод тестирования и пределы миграции, учитывающего все результаты проделанных в данном направлении работ.

Согласно этому проекту, предлагается использовать ту же модельную пищевую среду, которая применялась в Европе в последние 30 лет, – 4 %-ную уксусную кислоту. Данный метод тестирования, предусматривающий выдержку покрытия в течение 2 ч при 70 °С, отличается простотой, незначительными затратами времени и хорошей воспроизводимостью. При этом необходимо

пластинок может быть круглой или квадратной, с диаметром или длиной стороны 105 ± 5 мм

Важным условием также является использование определенного постоянного отношения объем/площадь поверхности: 1 л на 2,5 дм<sup>2</sup>. Это соответствует кастрюле диаметром 22 см, заполненной водой на 14 см, а также куску мяса массой 1 кг с площадью контакта 20×12,5 см (200 мл тестового раствора / тестируемая площадь диаметром 8 см)

В таблице 2 приведены данные об удельных пределах миграции для критических элементов согласно

требованиям регуляторных органов и опубликованным оценкам рисков относительно пищевых продуктов.

Первые методические инструкции ЕЕА по определению миграции из эмалированной посуды были опубликованы в апреле 2016 г. Помимо описания методики тестирования, они содержат допустимые пределы миграции для стеклоэмалевых покрытий, полученные в результате проведения оценки рисков в отношении элементов, используемых в стеклоэмалях, предназначенных для контакта с пищей – таблица 3.

Таблица 3. – Требования по выходу ионов согласно методическим инструкциям ЕЕА

Элемент	Допустимый предел миграции, мкг/л
Ba	1200
Cd	5
Co	250
Cr	250
Cu	1000
Li	600
Mn	600
Mo	120
Ni	140
Pb	10
Sb	40
Zn	7000

**Выводы.** Таким образом, в настоящее время ведутся активные действия, направленные на создание гармонизированных стандартов и норм, которые позволят унифицировать требования по миграции потенциально опасных ионов из стеклоэмалевых покрытий.

Эти требования будут основываться на объективных данных по выщелачиванию и предельно допустимым концентрациям элементов в продуктах питания и питьевой воде и предусматривать использование стандартизированных методик тестирования, которые соответствуют области их применения.

#### Список литературы

1. Pagliuca S. Porcelain (Vitreous) Enamel / S. Pagliuca, W. Faust – Mantova: Tipografia Commerciale srl. – 2011. – 870 p.
2. Pagliuca S. EAS - European Acceptance Scheme for Construction Products in contact with Drinking Water // Technical Papers of 21st International Enamellers Congress. – Shanghai: CEIA, 2008. – P. 41 – 52
3. Технология эмали и защитных покрытий: Учеб. пособие / Брагина Л.Л., Зубехин А.П., Белый Я.И. и др. – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
4. Pemco Enamel Manual / ed. Lips K. – [2nd ed.] – Bruges: Pemco Brugge. – 2008. – 274 p.
5. Брагина Л.Л. Эмалирование металлов и проблемы экологии / Л.Л. Брагина // Фундаментальные и прикладные аспекты создания биосферосовместимых систем: Междунар. науч.-техн. интернет-конф., 1–15 декабря 2012 г.: материалы. – Орел, 2013. – С. 135 – 139
6. Regulation (Ec) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council [Electronic resource]. – Mode of access: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004R1935&from=EN>
7. Commission Regulation (EC) No 2023/2006 [Electronic resource]. – Mode of access: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006R2023&from=EN>

#### References (transliterated)

1. Pagliuca S. *Porcelain (Vitreous) Enamel* / S. Pagliuca, W. Faust – Mantova: Tipografia Commerciale srl. – 2011. – 870 p.
2. Pagliuca S. EAS - European Acceptance Scheme for Construction Products in contact with Drinking Water // *Technical Papers of 21st International Enamellers Congress*. – Shanghai: CEIA, 2008. – P. 41 – 52
3. Bragina L.L., Zubekhin A.G., Bely Ya. I. et al. *Tehnologiya emali i zashhitnyh pokrytiy: Ucheb. Posobie* [Technology of enamel and protective coatings] – Kharkov: NTU KhPI; Novocherkassk: YuRGU (NPI), 2003. – 484 p.
4. Pemco Enamel Manual / ed. Lips K. – [2nd ed.] – Bruges: Pemco Brugge. – 2008. – 274 p.
5. Bragina L.L. *Emalirovanie metallov i problemy* // Fundamental and applied aspects of creating biosphere-compatible systems: International scientific conference, December 1-15, 2012: materials. – Oryol, 2013. – P. 135 – 139
6. Regulation (Ec) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council [Electronic resource]. – Mode of access: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004R1935&from=EN>
7. Commission Regulation (EC) No 2023/2006 [Electronic resource]. – Mode of access: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006R2023&from=EN>

Поступила (received) 10.07.16

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Гармонізація європейських стандартів з емальованої продукції, яка контактує з харчовими продуктами та питною водою / Л.Л. Брагіна, М.О. Курякін // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 26-29. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Гармонизация европейских стандартов по эмалированной продукции, контактирующей с пищевыми продуктами и питьевой водой / Л.Л. Брагина, Н.А. Курякин // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 26-29. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

**Harmonization of European standards on enamelled products in contacts with food and drinking water / L.L. Bragina, M.O. Kuriakin** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.26-29. Bibliogr.: 7. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Брагіна Людмила Лазарівна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: +38 (057) 707-68-78; e-mail: bragina\_l@ukr.net.

**Брагіна Людмила Лазарівна** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: +38 (057) 707-68-78; e-mail: bragina\_l@ukr.net.

**Bragina Liudmyla Lazarivna** – Doctor of Technical Sciences, Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Professor of the Department of the Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology; tel.: +38 (057) 707-68-78; e-mail: bragina\_l@ukr.net.

**Курякін Микола Олександрович** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: +38 (057) 707-68-78; e-mail: kuriakin@ukr.net.

**Курякин Николай Александрович** – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», младший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: +38 (057) 707-68-78; e-mail: kuriakin@ukr.net.

**Kuriakin Mykola Oleksandrovich** – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, junior research associate at the Department of the Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology; tel.: +38 (057) 707-68-78; e-mail: kuriakin@ukr.net.

УДК 666.3

Д.А. БРАЖНИК

## НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНЕ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ АЛЮМОМАГНЕЗІАЛЬНОЇ ШПІНЕЛІ

У даній статті наведено дані стану кристалічної структури шпінелі, що синтезована в різних умовах. Встановлено, що проведення синтезу в відновних умовах або введення летючого компонента активізує процес формування її дрібнокристалічної структури при випалі до 1273 К.

**Ключові слова:** шпінель, відновне середовище, «прискорений синтез», структура.

В данной статье приведены данные состояния структуры шпинели, синтезированной в различных условиях. Установлено, что проведение синтеза в восстановительных условиях или введение летучего компонента активизирует процесс образования ее мелкокристаллической структуры при обжиге до 1273 К.

**Ключевые слова:** шпинель, восстановительная среда, «ускоренный синтез», структура.

This paper presents data of the states crystal structures of spinel which was obtained under different conditions. It's synthesis in the reductive conditions or the introduction of volatile component are found to do active process of formation of fine crystalline structure by firing at 1273 K.

**Keywords:** spinel, reducing environment, "accelerated synthesis", structure.

**Вступ.**

Алюмомагнезіальна шпінель є представником низки сполук з загальною хімічною формулою  $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ , що кристалізуються в кубічній сингонії [1]. Вона характеризується високою температурою плавлення – 2408 К [2], великим негативним значенням термодинамічного потенціалу, що складає при температурі 1773 К -133,044 і -306,56 кДж/моль, відповідно [3] при синтезі шпінелі із бьоміту та гібситу. Шпінель має велику хімічну стійкість до впливу кислот [4], а також до розплавлених шлаків, вона відрізняється металостійкістю, добре зберігає великі пружномеханічні властивості до 1873 К [5].

Синтезують шпінель із корунду і електроплавленого периклазу або із глинозему та спеченого периклазу [5]. Найнижча температура появи перших кристалів шпінелі зафіксована [6] при використанні  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 973 К, а при використанні  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 1193 К.

Процес утворення нової твердої фази неодмінно проходить через стадію дифузійного руху реагентів незалежно від способу прикладання зовнішніх сил – градієнту температур, опромінювання нейтронами або частками великих енергій [7]. Збільшити швидкість підведення іонів до межі розподілу фаз звичайно вдається шляхом підвищення дефектності структури. При цьому використовують різні способи – механохімічну обробку, введення мінералізуючих або летючих добавок. У випадку введення добавок ефект полягає в поляризуючій дії іонів просторових ґраток, і, в тих її частках, де скупчено сторонні дуже поляризовані іони, йде нерівномірне викривлення ґраток системи, внаслідок чого деформовані частки ґраток мають знижену енергію активації та є більш реакційноздатними. Спосіб підвищення дефектності структури за рахунок випарювання більш легких компонентів базується на утворенні вакансії в кристалічній структурі твердого тіла [8]. Умова появи та зникнення вакансій у більшості випадків здійснюється на межі рідкого або газоподібного включення [7]. Тому дослідити процеси формування шпінелі в залежності від способів ініціювання дефектності структури вихідних інгредієнтів для її

синтезу представляє інтерес.

**Ціль роботи** – дослідити вплив введення летючого компонента до складу реагентів і зміни газового середовища на особливості структуроутворення  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Як вихідні компоненти використовували глинозем марки ГОО, спечений периклаз марки ППІМ-90, а також  $\text{MgCl}_2$  (х/ч).

**Методика проведення досліджень.**

Вихідні компоненти подрібнювали у кульових млинах до переважних розмірів периклазу 1 – 2 мкм, глинозему – 5 мкм. У вихідні шихтові суміші, що містять оксиди за розрахунками на стехіометричну шпінель, вводили водорозчинну сіль магнію ( $\text{MgCl}_2$ ). Проби піддавали первісній термообробці при 383 К протягом 2 годин і наступній у силітовій печі при 1173 К протягом 4 годин (зі швидкістю 5 град/хв) в повітряному та маловідновному середовищі, а також у повітряному середовищі до температури 1273 К зі швидкістю підняття температури 10 град/хв, названий «прискореним синтезом».

Петрографічний аналіз порошків проводили імерсійним методом у прохідному світлі на мікроскопі МІН-8. Фазовий та структурний аналізи виконували на дифрактометрі ДРОН – 3М. Термогравіметричний аналіз виконувався на дериватографі системи «Паулік, Паулік та Ердей» (МОН, Угорщина) при температурах від 293 до 1273 К у повітряному середовищі з середньою швидкістю підвищення температури 10 град/хв. Дифрактограми розшифровували за картотекою PDF JCPDS. Параметри структури аналізували за методикою [9].

**Отримані результати та їх обговорення**

Для тонкодисперсної проби механічної суміші глинозему та периклазу з добавкою  $\text{MgCl}_2$  на кривій ДТА спостерігалось два ендоефекти, що вказано на рис.1. Перший (при 433 – 443 К) відповідає видаленню фізичної води, другий (при 683 К) є характерним для дегідратації бруситу. Екзоэффект при 1123 – 1143 К відповідає утворенню шпінелі.

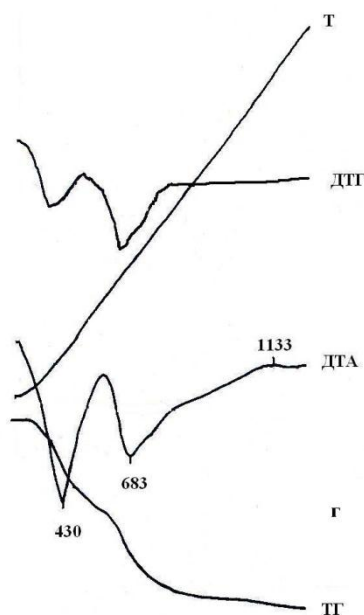


Рис. 1 – Результати термогравіметричного аналізу механічної суміші глинозема та периклаза с домішкою  $MgCl_2$

Рентгенографічні дослідження проби після «прискороного синтезу» (рис. 2, а) показали наявність фаз  $MgO$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ , а також зафіксували присутність рефлексів, характеристики яких наведено у табл. 1 та табл. 2, і ідентифіковано нами як відповідні до шпінелі. Рентгенофазовий аналіз порошкової проби сумішей, випалених при 1173 К в повітряному та відновному середовищах, показав наявність фаз  $MgAl_2O_4$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $MgO$  в відновному середовищі (рис. 2, б), (табл. 1),  $MgO$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  – в повітряному середовищі (рис. 2, в). Незначні характеристичні піки перехідних форм глинозему зафіксовано на рентгенограмах проб, що випалено на повітрі за різними режимами термообробки та при «прискороному синтезі».

Петрографічний аналіз проб, які випалено при 1173 К у повітряному середовищі і після «прискороного синтезу» показав їх значну аналогію, оскільки обидві проби практично являють собою механічну суміш глинозему (різних перехідних форм) і периклазу. Найбільший розмір агрегатів суміші 40 мкм, поодинокі досягають 60 мкм, переважний розмір 4 – 26 мкм. Основна маса (80 – 85 об. %) агрегатів має показник світлозаломлення 1,685 – 1,714. Максимальні розміри скупчень периклазу досягають 40 мкм, поодинокі – 50 мкм, переважні складають 8 – 20 мкм. Дрібнодисперсність синтезованих кристалів впливає на швидкість зміни в значеннях показника світлозаломлення (1,705 – 1,734), які близькі за значенням до показника заломлення шпінелі.

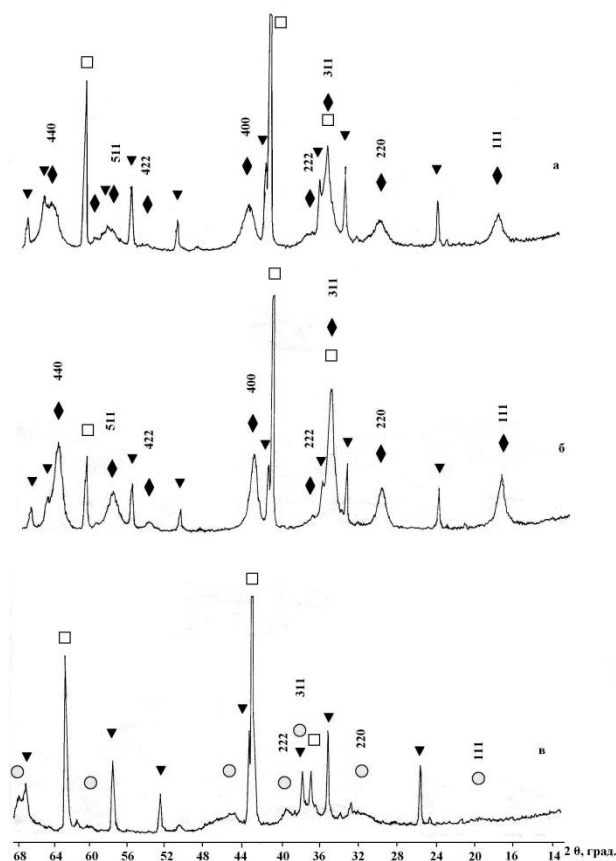


Рис. 2 – Рентгенограми проб: а – після «прискороного синтезу»; б – після випалу у відновних умовах; в – після випалу у повітряному середовищі:  
□ –  $MgO$ , ◇ –  $MgAl_2O_4$ , ○ –  $\gamma-Al_2O_3$ , ▽ –  $\alpha-Al_2O_3$

Таблиця 1 – Структурні параметри шпінелі, що синтезована після «прискороного синтезу» (а), та після синтезу у відновних умовах (б)

№ рефлексу	Атомні площини	Міжплощинні відстані, $\times 10$ нм		Зміни міжплощинної відстані, $\times 10$ нм	
		а	б	а	б
1	111	4,6306	4,6547	0,0294	0,0053
2	220	2,8359	2,8500	0,0221	0,0080
3	311	2,4326	2,4345	0,0044	0,0025
4	222	2,2990	2,3253	0,0362	0,0097
5	400	2,0095	2,0196	0,0105	0,0004
6	422	1,6502	1,6494	-0,0002	0,0006
7	511	1,5523	1,5546	0,0031	0,0008
8	440	1,4190	1,4277	0,0099	0,0012

Макроскопічні дослідження проб порошоків, що термооброблено при 1173 К в відновленому середовищі, показали їх білу забарвленість у порівнянні з вищеописаними пробами, які мають кремовий відтінок. Зерна присутні у вигляді уламків та їх зростків з переважними розмірами до 25 мкм. Глинозем спостерігається у вигляді агрегатів, що складені із дрібнокристалічних (менш 2 мкм) зерен закруглено-полігональної або правильної гексагональної форми. Агрегати зерен знебарвленого периклазу та глинозему, які взаємно зрослися, досягають розмірів 4 – 6 мкм. Глинозем представлено переважно  $\alpha-Al_2O_3$ . Світлозаломлення швидко

змінюється і досягає значень 1,748, які характерні шпінелі.

Таблиця 2 – Дисперсія параметрів кристалічної структури шпінелі, що синтезована після «прискороного синтезу» (а), та після синтезу у відновних умовах (б)

№ рефлексу	Дисперсія параметрів кристалічної структури, $\times 10^{-4}$	
	а	б
1	62,90	11,31
2	77,33	27,98
3	18,18	10,34
4	54,22	41,17
5	50,50	2,06
6	1,04	3,94
7	20,20	4,95
8	69,15	8,37

Проведений рентгеноструктурний аналіз проби зразків після «прискороного синтезу» за серією ліній кристалографічних площин 111, 220, 311, 222, 400, 420, 422, 511, 440 (табл. 1) показав закономірну особливість математичних співвідношень для відбиваючих площин, що характерні для гранецентрованої кубічної структури [11], а розрахункові показники міжплощинних відстаней є близькими до даних шпінелі за PDF JCPDS. В табл. 1 та табл. 2 представлено аналогічні результати розрахунків за дифрактограмою проби, що синтезована у відновних умовах при 1173 К.

З наведених даних в табл.1, відносні зміни міжплощинних відстаней для всіх рефлексів, за виключенням рефлексу № 6, характеризуються односпрямованістю, а також розширенням їх профілю (рис. 1), що дозволяє визначити мікродеформації кристалічної структури шпінелі, яка формується. Утворені кристаліти і області когерентного розсіяння (розмірами менш ніж 100 нм), що фіксуються за рентгенографічними методами, але знаходяться за межами роздільної здатності світлового мікроскопу, викликають ефект розмиття ліній на рентгенограмі. Зсування дифракційного максимуму рефлексу № 6 у протилежний бік, зокрема від рефлексів для атомних площин №№ 1 і 4, 2 і 8, свідчить про наявність локального мікрвикривлення, що утворюється за допомогою точечного дефекту. Різниця у відносному зсуванні відбитого рефлексу № 6 на кілька порядків нижче у порівнянні з іншими рефlekсами. Згідно з авторами [8], якщо формування нової фази, як правило, відбувається за вакансійним механізмом дифузії атомів, то поява точечного локального дефекту структури, можливо пов'язано з утворенням вакансії в атомній площині 422.

Піки дифракційних максимумів  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  для проб порошоків, що термооброблено при 1173 К в повітряному середовищі, є невисокими і мають розмитий характер, що підтверджено дисперсіями розрахункових структурних параметрів елементарної комірки, які складають для площин 111; 220; 222 і 311 відповідно 0,00256; 0,00501; 0,00268 і 0,00040, та

свідчать про незавершене перетворення структури  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в структуру  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Розкид в значеннях змін міжплощинних відстаней структури шпінелі, що синтезується в порошковій пробі після «прискороного синтезу» (табл. 1) є більш великим у порівнянні з показниками шпінелі, що синтезована у відновних умовах. Петрографічні дослідження цих проб показують велику близькість морфологічних особливостей форм, розмірів відокремлених зерен, а також близькість значень їх показників світлозаломлення, у т. ч. до показника світлозаломлення шпінелі. У сукупності наведені результати свідчать про перебіг топохімічної реакції синтезу шпінелі при взаємодії периклазу з глиноземом за участю водорозчинної солі магнію ( $\text{MgCl}_2$ ) при «прискороному синтезу» і в відновному середовищі.

На нашу думку, введення компонента  $\text{MgCl}_2$ , що випарюється при підвищенні температури, а також проведення термообробки в відновному середовищі, сприяє появі нових вакансій. Генерація вакансій активує дифузійну зону взаємодії вихідних реагентів і розширяє її за рахунок деформування додаткових ділянок їх елементарних комірок, що знижують енергію кристалічних структур і в цілому, сприяють формуванню структури шпінелі.

#### Висновки.

Таким чином, встановлено, що проведення синтезу алюмомагнезійної шпінелі із периклазу і глинозему у відновленому середовищі при температурі 1173 К, активує перебіг топохімічної реакції її утворення і формування дрібнокристалічної структури. Створення кристалічної структури шпінелі відбувається шляхом розширення дифузійної зони взаємодії глинозему і периклазу за рахунок утворення додаткових точечних дефектів. Введення летючого компонента, що ініціює деформування кристалічної структури, також сприяє фазоутворенню шпінелі при температурі 1273 К.

#### Список літератури

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика / Балкевич В.Л. – М. : Стройиздат, 1984. – 256 с.
2. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / [Бережной А.С., Пятак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П.]. – К. : УМК ВО, 1992. – 192 с.
3. Термодинамика реакций фазообразования шпинели из бокситов / Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко, А.А. Бондаренко, [и др.] // 36. наук. праць ВАТ «УкрНДШВогнетривів імені А.С. Бережного». – 2008. – С. 138 – 141.
4. Горшков В.С. Вяжущие, керамика, и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства / Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. – М. : Стройиздат, 1994. – 584 с.
5. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, И.Д. Кашеев. – М. : Металлургия, 1996. – 608 с.
6. Будников П.П. К синтезу магнезійної шпинели / П.П. Будников, К.М. Злочевская // Огнеупоры. – 1958. – № 3. – С. 111–118.
7. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Третьяков Ю.Д. – М. : Химия, 1978. – 360 с.
8. Новиков Н.Н. Структура и структурно-чувствительные свойства реальных кристаллов / Новиков Н.Н. – К. : Вища школа, 1983. – 264 с.

9. Кнотько А.В. Химия твердого тела / Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. – М. : Издат. центр «Академия», 2006. – 304 с.

#### References (transliterated)

1. Balkevich V.L. *Tekhnicheskaja keramika* / Balkevich V.L. – Moscow : Strojizdat, 1984. – 256 p.
2. *Fiziko-himicheskie sistemy tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnyh materialov* / [Bereznoj A.S., Pitak Ja.N., Ponomarenko A.D., Sobol' N.P.]. – Kiev : UMK VO, 1992. – 192 p.
3. *Termodinamika reakcij fazoobrazovanija shpineli iz boksitov* / D.A. Brazhnik, G.D. Semchenko, A.A. Bondarenko, [i dr.] // Zb. nauk. prac' VAT «UkrNDIIVognetriviv imeni A.S. Berezhnogo». – 2008. – P. 138 – 141.
4. Gorshkov V.S. *Vjazhushhie, keramika, i steklokristallicheskie materialy. Struktura i svojstva* / Gorshkov V.S., Savel'ev V.G., Abakumov A.V. – Moscow : Strojizdat, 1994. – 584 p.

5. Strel'ov K.K. *Teoreticheskie osnovy tehnologii ogneupornyh materialov* / K.K. Strel'ov, I.D. Kashheev. – Moscow : Metalurgija, 1996. – 608 p.
6. Budnikov P.P. *K sintezu magnezial'noj shpineli* / P.P. Budnikov, K.M. Zlochevskaja // *Ogneupory*. – 1958. – № 3. – S. 111–118.
7. Tret'jakov Ju.D. *Tverdogaznye reakcii* / Tret'jakov Ju.D. – Moscow : Himija, 1978. – 360 p.
8. Novikov N.N. *Struktura i strukturno-chuvstvitel'nye svojstva real'nyh kristallov* / Novikov N.N. – Kiev : Vishha shkola, 1983. – 264 p.
9. Knot'ko A.V. *Himija tverdogo tela* / Knot'ko A.V., Presnjakov I.A., Tret'jakov Ju.D. – Moscow : Izdat. centr «Akademija», 2006. – 304 p.

Надійшла (received) 24.05.2016

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Низькотемпературне формування структури алюмомagneзіальної шпінелі / Д.А. Бражнік // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 30-33. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Низкотемпературное формирование структуры алюмомagneзіальной шпинели / Д.А. Бражнік // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 30-33. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Low temperature formation of alumina-magnesia-spinele structure / D.A. Brazhnik // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.30-33. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.**

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Бражнік Діна Анатоліївна** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057)707-64-33; e-mail: dina-brazhnik@ukr.net

**Бражнік Діна Анатольевна** – кандидат технических наук, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057)707-64-33; e-mail: dina-brazhnik@ukr.net.

**Brazhnik Dina Anatolyevna** – candidate of Engineering Sciences (Ph. D), National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, researcher at the Department of technology of ceramics, refractories, glass and enamels; tel.: (057)707-64-33; e-mail: dina-brazhnik@ukr.net

**А.И. ВЕЗЕНЦЕВ, О.А. ВОРОНЦОВА, Л.Ю. САХНОВА, В.Д. БУХАНОВ**

## ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Исследованы зависимости физико-химических свойств от состава композиций защитно-декоративных покрытий на основе жидкого калиевого и калий-натриевого стекла с добавлением акрилового латекса. Защитно-декоративное покрытие на основе жидкого стекла является бактериостатическим, а микродобавка пиритиона цинка позволяет получать биоцидные покрытия. Покрытия являются влаго- и морозостойким, пожаро- и взрывобезопасным, устойчивым к воздействию агрессивных сред (кислотных дождей). Кривые термического анализа имеют выраженный эндотермический минимум в температурном интервале 360-385°C и экзотермический эффект в интервале 440-525°C, последний менее выраженный для образцов с большим содержанием жидкого стекла.

**Ключові слова:** . фізико-хімічні власності, захисно-декоративне покриття, рідке скло.

Исследованы зависимости физико-химических свойств от состава композиций защитно-декоративных покрытий на основе жидкого калиевого и калий-натриевого стекла с добавлением акрилового латекса. Защитно-декоративное покрытие на основе жидкого стекла является бактериостатическим, а микродобавка пиритиона цинка позволяет получать биоцидные покрытия. Покрытия являются влаго- и морозостойким, пожаро- и взрывобезопасным, устойчивым к воздействию агрессивных сред (кислотных дождей). Кривые термического анализа имеют выраженный эндотермический минимум в температурном интервале 360-385°C и экзотермический эффект в интервале 440-525°C, последний менее выраженный для образцов с большим содержанием жидкого стекла.

**Ключевые слова:** физико-химические свойства, защитно-декоративное покрытие, жидкое стекло.

This study presents research dependents physical-chemical properties on compound protective-decorative coating base on potassium or potassium-sodium silicate water glass with additive acrylic latex. Protective-decorative coating base on liquid glass are bacteriostatic, micro additives Zinc Pyrithione does biocide coating. Protective-decorative coatings base on liquid glass are water-resistance and resistance to aggressive acidomedium, fire-explosion safety, frostproof. DSC curves have well-defined endothermic minimum at 360-385°C and exothermic effect at 440-525°C. Exothermic effects are less for simples with more liquid glass containing.

**Keywords:** characterizations, protective-decorative coating, liquid glass

### Введение.

В лакокрасочные материалы (ЛКМ) входят два вида основных компонентов — жидкая фаза, представленная пленкообразующими и твердая фаза, которая представлена пигментами, наполнителями и др. Пленкообразующие вещества ЛКМ предназначены для связывания частиц пигмента и наполнителя и создания на окрашиваемой подложке материала хорошо сцепляющегося с поверхностью покрытия, которое должно быть достаточно твердым, прочным и атмосферостойчивым.

Что касается водно-дисперсионных красок, связующими в которых является полимер, в первую очередь латексных и силикатных красок, они имеют невысокую устойчивость к истиранию, их не рекомендуют применять для металлических поверхностей. Еще один существенный недостаток чисто силикатных красок — его двухупаковочность, то есть пигменты, а наполнитель необходимо смешивать с пленкообразующим связующим непосредственно перед нанесением. Краска после смешения должна быть использована в течение небольшого промежутка времени, указанного производителем. Компоненты краски смешивают в течение 30–40 мин в шаровой мельнице вместе с требуемым количеством жидкого стекла. Готовую краску процеживают через сито, разливают в металлические бидоны и доставляют на объекты, где используют в течение 12–24 ч [1].

Одной из важнейших задач в современном строительстве и отделке зданий и сооружений является разработка рецептуры для защитно-декоративных покрытий различного назначения — покрытие кровли, стен, фасадов, интерьера, выполненных из различных материалов

(асбестоцементные изделия, бетонные блоки, кирпич, керамическая неглазурованная плитка, штукатурка). Покрытия, в которых используется неорганический пленкообразователь на основе жидкого калиевого или натриевого стекла, являются экологически чистыми, обладают высокими эксплуатационными качествами, пожаро- и взрывобезопасны, имеют более низкую стоимость в сравнении с красками на основе органических пленкообразующих материалов. В коллоидно-дисперсные силикатные краски нового поколения вводят различные дисперсии полимеров, функциональных добавок, наполнителей и пигментов, однако не все краски являются морозостойкими, хотя этот показатель очень важен для климатических условиях стран центральной и северной Европы.

К эксплуатационным свойствам покрытий относятся: стойкость к мойке, истиранию, перепадам температур, наличию испарений, светостойкость, химическая и биологическая стойкость (стойкость к воздействию микроорганизмов), пожаро- и взрывобезопасность и другие.

### Методика проведения эксперимента.

Разрабатываемые композиции защитно-декоративного назначения представлены пленкообразователем состоящим из неорганической и органической части: в качестве неорганической части использовали жидкое калиевое стекло или смесь калиевого и натриевого стекол (1,2г/см<sup>3</sup>, силикатный модуль 3,48-3,5); органическая часть представлена латексом Новопол110 (ООО «Группа «ХОМА»), который является дисперсией сополимеров эфиров акриловых и метакриловых кислот и стирола, не содержащий пластификаторов, стабилизированный анионогенными и неионогенными ПАВ. Данная дисперсия рекомендована для производства



универсального связующего для ЛКМ строительного назначения, в которых требуется повышенная водостойкость и стойкость к щелочам.

Были составлены 5 рядов композиций пленкообразователя защитно-декоративного покрытия, содержащие 40 масс.% жидкого стекла, калиевого (40К) или калий-натриевого (40KNaX), 60 масс.% жидкого стекла (60К и 60KNaX), 80 масс.% жидкого стекла (80К и 80KNaX), 90 масс.% жидкого стекла (90К и 90KNaX) и 95 масс.% жидкого стекла (95К и 95KNaX). Цифра «X» отвечает массовой доле калиевого жидкого стекла замененного на натриевое жидкое стекло.

При установлении морозостойкости, влагостойкости, устойчивости к воздействию кислотных дождей и атмосферных явлений, пожаро- и взрывобезопасности в состав композиций вводили микрокальцит, оксид цинка и мел (МГД-2). Полученные композиции защитно-декоративного назначения обладают белым цветом.

При определении чувствительности бактерий *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* использовали микробиологический метод [2]: подавление роста тест-микробов осуществлялось за счёт диффузии исследуемых компонентов или их сочетаний в мясопептонный агар (МПА) с рН 7,0-7,2. В предварительно расплавленный и охлажденный до 48-50°C МПА, вносили взвесь соответствующего тест-микроба из расчёта  $3 \cdot 10^7$  КОЕ (Колониеобразующих единиц) на 1 мл. Затем питательную среду разливали по 15 мл в стерильные чашки Петри одинакового диаметра с ровным и плоским дном, установленные на горизонтальной поверхности. Далее на поверхность застывшего агара каждой чашки расставляли по 6 стерильных цилиндров из нержавеющей стали (высота 10 мм, внутренний диаметр 6 мм). Цилиндрики устанавливали под углом 60° друг от друга. В цилиндрики каждой чашки с помощью специальной капельницы вносили по 0,2 мл используемых компонентов. Подготовленные таким образом к инкубированию чашки на 16-18 часов помещали в термостат. Исследование каждого ингредиента проводили на двух чашках. По завершении культивирования измеряли диаметры зон задержки роста тест микробов и, для каждого состава, высчитывали средний диаметр задержки роста.

Методика определения пожаро- и взрывобезопасности: образцы стали и силикатного кирпича с нанесенным и отвержденным покрытием были подвергнуты нагреванию в муфельной печи с доступом воздуха до температуры 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C. Образцы визуально осматривали в печи при нагревании через каждые 30 минут. Затем образцы охлаждали до комнатной температуры.

Методика определения морозостойкости неотвержденной композиции защитно-декоративного покрытия: пластиковую тару до половины заполняли неотвержденной композицией и помещали в морозильную камеру на 6 часов при температуре минус 18°C, после чего оставляли на 18 часов при комнатной температуре (+20°C).

Методика определения морозостойкости отвержденной композиции: окрашенные высушенные хризотил-цементные плитки помещали в водопроводную воду и подвергали нескольким циклам замораживания-оттаивания. После 5, 10 и 20 циклов визуально оценивали внешний вид покрытия: процент износа (отслоения) покрытия.

Методика определения влагостойкости: хризотил-цементные пластинки и силикатный кирпич окрашивали композицией, высушивали, а затем подвергали действию воды: опускали в водопроводную воду (минерализации до 8мг/л). Время экспозиции 24 часа.

Методика определения устойчивости композиции защитно-декоративного покрытия к воздействию агрессивных сред: для имитации кислотных осадков водопроводная вода была подкислена раствором серной кислоты до рН=3. Испытания проводили на подложке из силикатного кирпича и шифера, который окрашивали композицией, высушивали, а затем подвергали орошению, имитирующему кислотный дождь. Образцы сушили без промывки и через сутки вновь орошали водой, имитирующей кислотные осадки. Испытания проводили на открытом воздухе (в уличных условиях в период март-апрель) с дополнительным воздействием солнечной радиации и атмосферных явлений.

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ выполнены на дериватографе Q-1500D. Нагревание образца осуществляли на воздухе со скоростью 10 градусов в минуту.

#### Результаты эксперимента и их обсуждения.

Наличие или отсутствие зон задержки роста бактериальных тест-культур позволяло судить о микробиологической активности разрабатываемых покрытий. Бактериологическое исследование выявило, что композиция содержащая 10масс.% латекса и 90масс.% калиевого жидкого стекла оказывает на *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* слабое бактериостатическое действие. Высокую чувствительность эшерихии и стафилококки проявляют к композициям, содержащим 1,0масс.% пиритиона цинка [3].

Исследование композиции на пожаровзрывобезопасность: в течении всего времени нагревания не было замечено визуальных признаков горения, тления, задымления или возгорания, после остывания поверхность образцов не покрывалась трещинами, кратерами, не изменяла своего цвета. После охлаждения был повышен уровень меления покрытия. Данное испытание позволяет сделать следующие выводы: согласно ФЗ-123 РФ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности", разработанное защитно-декоративное покрытие характеризуется минимальным классом пожарной опасности строительных материалов - КМ0 [4].

Краска признается морозостойкой, если после пяти циклов замораживания-размораживания в тонком слое краски не появились твердые комочки.

После 5 циклов замораживания-размораживания композиционный материал был тщательно перемешан и нанесен на контрастную по цвету подложку, композиционный материал, не подвергавшийся испытанию, также был нанесен на контрольную подложку. Визуально была определена устойчивость композиции к коагуляции: после 5 циклов замораживания-размораживания композиционный материал не изменил свою текстуру и укрывную способность. Неотвержденный композиционный материал защитно-декоративного назначения выдерживает 5 циклов замораживания-размораживания без потери эксплуатационных характеристик, и по этому параметру является морозостойким и удовлетворяет техническим требованиям, предъявляемым к водно-дисперсионным краскам.

Испытания морозостойкости отвержденного покрытия на хризотил-цементных подложках в толще водной среды, показало, что процент износа (отслоения)

составляет около 7% после 10 циклов замораживания-размораживания, и 15-20% после 20 циклов [5].

Покрытие является водостойким: после 24 часов выдерживания в воде визуально был оценен износ покрытия, отслоение не наблюдается на всей поверхности пластин, однако общая интенсивность цвета несколько уменьшилась.

Неотвержденная композиция хорошо реагирует с растворами кислот, так как содержит реакционно-способные соединения: карбонат кальция (в виде мела и кальцита), оксид цинка. Однако при высыхании образуется плотная пленка, которая не позволяет раствору кислоты реагировать с отдельными наполнителями. После 10 циклов орошений, имитирующих дождь с высокой кислотностью, никаких видимых изменений поверхности окрашиваемой поверхности не наблюдалось. Во время орошения также отсутствовали признаки протекания химической реакции [6].

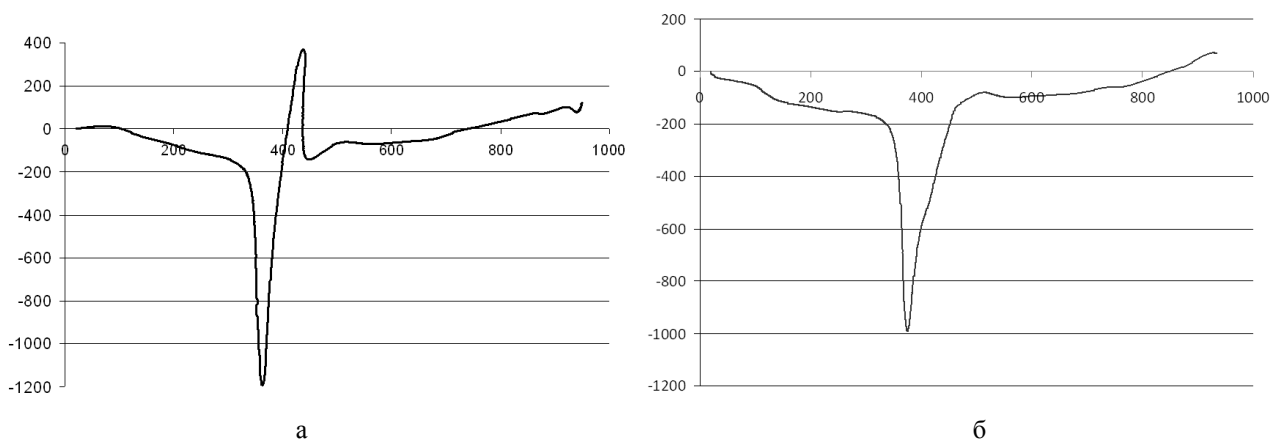


Рис. 1 – Кривые ДТА образцов пленкообразователя защитно-декоративного покрытия: а – 40KNa5, б – 60KNa20

Кривые дифференциального термического анализа имеют хорошо выраженный эндотермический минимум в температурном интервале 360-385°C. В интервале 440-525°C наблюдается экзотермический эффект, менее выраженный для образцов с большим содержанием жидкого стекла (60KNa20, 60KNa10, 60KNa5). Термический анализ позволяет определить температурный интервал устойчивости защитно-декоративного покрытия: покрытия являются устойчивыми при температуре до 300-350°C.

**Выводы.** Составы покрытия защитно-декоративного назначения на основе калий-натриевого жидкого стекла с добавлением до 20 масс.% латекса Новопол110 обладают наилучшими эксплуатационными характеристиками. Рыночная стоимость натриевого жидкого стекла в 2,5-3 раза ниже калиевого, добавка до 20 масс.% натриевого жидкого стекла к калиевому позволит снизить себестоимость готового лакокрасочного материала на 12-13%, без ухудшения эксплуатационных свойств покрытия.

#### Список литературы

1. Климанова Е. А. Силикатные краски. / Е. А. Климанова, Ю. А. Барцевский, И. Я. Жилкин. - М.: Стройиздат, 1968. - 88 с.
2. Навашин С. М., Методы определения концентрации антибиотиков в биологических жидкостях и тканях. Рациональная антибиотикотерапия (справочник) / С. М. Навашин, И. П. Фомина. - М.: Медицина, 1982. - 496 с.
3. Богданов В. Н. Бактерицидное действие экспериментального композиционного материала защитно-декоративного назначения / В. Н. Богданов, В. Д. Буханов, А. И. Везенцев, О. А. Воронцова // Бутлеровские сообщения. - 2013. - Т. 34. - № 5. С. 100-105.
4. Богданов В. Н. Разработка пожаровзрывобезопасного защитно-декоративного покрытия / В. Н. Богданов, Л. Ю. Сахнова, О. А. Воронцова // Materialy X Mezinarnodni vedecko-prakticka konference «Moderni vymozenosti vedy – 2014». Dil 31. Chemie a chemicka technologie. Zemepis a geologie.: Praha. 27.01-05.02.2014. - С. 9-12.
5. Сахнова Л. Ю. Морозостойкость неотвержденной и отвержденной композиции защитно-декоративного покрытия / Л. Ю. Сахнова, О. А. Воронцова, А. И. Везенцев // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. - 2015. - Т. 32. - № 15 (212). - С. 141-144.
6. Сахнова Л. Ю. Влагостойкость и устойчивость отвержденной композиции защитно-декоративного назначения к воздействию агрессивных сред / Л. Ю. Сахнова, О. А. Воронцова //

Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире. – 2015. – Т. 10-1. С. 35-38.

## References (transliterated)

1. Klimanova E. A., Barshevskiy Yu. A., Zhilkin I. Ya. *Silikatnye kraski* [Silicate paints] / E. A. Klimanova. Moscow, Stroyizdat, 1968, 88 p.
2. Navashin S. M., Fomina I. P. Metody opredeleniya koncentracii antibiotikov v biologicheskikh zhidkostyakh I tkanyah. Racionalnaya antibiotikoterapiya (spravochnik) [Methods of determination of concentration of antibiotics in biological fluids and tissues. Rational antibiotic therapy (reference)] / Moscow, Medicine, 1982, 496 p.
3. Bogdanov V. N., Buhanov V. D., Vesentsev A. I., Vorontsova O. A. The bactericidal action of experimental composite material of protective and decorative purposes // *Butlerov Communications*. 2013. V.34. № 5. P.100.
4. Bogdanov V. N., Sakhnova L. Y., Vorontsova O. A. *Razrabotka pozharovzryvobezopasnogo zaschitni-dekorativnogo pokrytiya* [Development of fire-explosion safety protective-decorative coating]. Materials X International scientific-practical conference «Modern conveniences science». T. 31. Chemistry and Chemical Technology. Geography and Geology: Praha. 27.01-05.02.2014. – P. 9-12.
5. Sakhnova L. Y., Vorontsova O. A., Vesentsev A. I. *Morozostoykost neotverzhdennoy I otverzhdennoy kompozicii zaschitni-dekorativnogo pokrytiya* [Freezing test of uncured and cured composition of protective-decorative coating] // *Belgorod State University Scientific Bulletin. Natural sciences*. 2015. V. 32. № 15 (212). P. 141-144.
6. Sakhnova L. Y., Vorontsova O. A. *Vlagostoykost I ustoychivost otverzhdennoy kompozicii zaschitni-dekorativnogo naznacheniya k vozdeystviyu agreseivnyh sred* [Water-resistance and resistance to aggressive acidomedium of the cured composition protective-decorative coating] / *Fundamental and applied research in the modern world*. 2015. V. 10. № 1. P. 35-38.

Поступила (received) 10.07.16

## Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Защитно-декоративные покрытия на основе жидкого стекла / А. И. Везенцев, Л. Ю. Сахнова, О. А. Воронцова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 34-38. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

**Защитно-декоративные покрытия на основе жидкого стекла / А. И. Везенцев, Л. Ю. Сахнова, О. А. Воронцова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 34-38. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

**Protect-decorative coating base on liquid glass / A. I. Vesentsev, L. Yu. Sakhnova, O. A. Vorontsova** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.34-38. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Везенцев Александр Иванович** – доктор технічних наук, професор, Белгородський державний національний дослідний університет «НДУ БелДУ», завідувач кафедри загальної хімії; тел.: (+74722) 30-11-50; e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru .

**Везенцев Александр Иванович** – доктор технических наук, профессор, Белгородский государственный национальный исследовательский университет «НИУ БелГУ», заведующий кафедрой общей химии; тел.: (+74722) 30-11-50; e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru .

**Vesentsev Alexander Ivanovich** – Doctor of Technical Sciences, professor, Belgorod State National Research University «NRU BelSU», Head of General Chemistry Department; tel.: (+74722) 30-11-50; e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru .

**Воронцова Ольга Александрівна** – кандидат хімічних наук, Белгородський державний національний дослідний університет «НДУ БелДУ», доцент кафедри загальної хімії; тел.: (+7910) 324-09-98; e-mail: vorontsova@bsu.edu.ru .

**Воронцова Ольга Александровна** – кандидат химических наук, Белгородский государственный национальный исследовательский университет «НИУ БелГУ», доцент кафедры общей химии; тел.: (+7910) 324-09-98; e-mail: vorontsova@bsu.edu.ru .

**Vorontsova Olga Alexandrovna** – Candidate of Chemical Sciences, Belgorod State National Research University «NRU BelSU»; associate professor at the Department of the General Chemistry; tel.: (+7910) 324-09-98; e-mail: vorontsova@bsu.edu.ru .

**Сахнова Любовь Юрьевна** – аспірант, Белгородський державний національний дослідний університет «НДУ БелДУ»; старший викладач, Белгородський державний аграрний університет імені В.Я. Горина; e-mail: zamelchukl@yandex.ru .

**Сахнова Любовь Юрьевна** – аспирант, Белгородский государственный национальный исследовательский университет «НИУ БелГУ»; старший преподаватель, Белгородский государственный аграрный университет имени В.Я. Горина; e-mail: zamelchukl@yandex.ru .

**Sakhnova Lubov Yurevna** – Ph.D. student, Belgorod State National Research University «NRU BelSU»; lecturer, Belgorod State Agricultural University named after V. Gorin; e-mail: zamelchukl@yandex.ru .

**Буханов Владимир Дмитриевич** – кандидат ветеринарных наук доцент, Белгородский державний національний дослідний університет «НДУ БелДУ», доцент кафедры медико-биологических основ физической культуры; тел.: (+74722) 30-18-35; e-mail: buhanov@bsu.edu.ru.

**Буханов Владимир Дмитриевич** – кандидат ветеринарных наук, доцент, Белгородский государственный национальный исследовательский университет «НИУ БелГУ», доцент кафедры медико-биологических основ физической культуры; тел.: (+74722) 30-18-35; e-mail: buhanov@bsu.edu.ru.

**Buhanov Vladimir Dmitrievich** – Candidate of Vet Sciences, Associate professor, Belgorod State National Research University «NRU BelSU», Associate professor at the Department of Medical and Biological bases of physical training; tel.: (+74722) 30-18-35; e-mail: buhanov@bsu.edu.ru

Э. С. ГЕВОРКЯН, В. А. ЧИШКАЛА, О. М. МЕЛЬНИК, М. В. КИСЛИЦА

## ВЛИЯНИЕ НАНОДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОКОНСОЛИДАЦИИ

Зроблено огляд деяких можливих методів поліпшення пресування SiC-керамік. Описано метод рідиннофазного спікання, як спосіб підвищення фізико-механічних властивостей і зниження енергоємності процесу пресування. Наводиться приклад використання рідиннофазного спікання кераміки на основі карбиду кремнію методом гарячому пресуванню прямим пропусканням струму з введенням невеликої кількості оксидних добавок. Наведено механічні властивості отриманих керамік.

**Ключові слова:** карбід кремнію, кераміка, гаряче пресування, електроконсолідація, рідиннофазне спікання, SiC, нанопорошки.

Сделан обзор некоторых возможных методов улучшения прессования SiC-керамик. Описан метод жидкофазного спекания, как способ повышения физико-механических свойств и понижения энергоёмкости процесса прессования. Приводится пример использования жидкофазного спекания керамики на основе карбида кремния методом горячем прессовании прямым пропусканьем тока с введением небольшого количества оксидных добавок. Приведены механические свойства полученных керамик.

**Ключевые слова:** карбид кремния, керамика, горячее прессование, электроконсолидация, жидкофазное спекание, SiC, нанопорошки.

In the article considered some of the possible methods to improve compression of SiC-ceramics, in particular – using of a modifier addition of nanopowders of various oxides. Described the method of liquid phase sintering, as a method of increasing the physical and mechanical properties and reducing power consumption of the pressing process. Apply a hot-pressing method of direct passing of current (electroconsolidation) for nonporous materials. Also, using of electroconsolidation to reduce the sintering time and obtaining the minimum grain size. An example of using of liquid-phase sintering of ceramics based on silicon carbide during the hot pressing right by passing a current with the introduction of a small amount of oxide additives. Shows the mechanical properties of the ceramics.

**Keywords:** silicon carbide, ceramics, hot pressing, electroconsolidation, liquid-phase sintering, SiC, nanopowders.

**Введение.** Керамика на основе SiC обладает значительной механической прочностью при высоких температурах и износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, сопротивлением окислению при температурах до 1500 °С, химической инертностью, биосовместимостью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, хорошими показателями твердости и теплопроводности [1–3].

Но, к сожалению, синтез керамики на основе карбида кремния требует высоких температур, и спекание без добавок при 2150–2200 °С не позволяет получать беспористые изделия как из-за низких коэффициентов диффузии, так и из-за высокой летучести SiC при этих температурах.

Несмотря на существование широкой гаммы керамических материалов различного назначения, разработанных на основе карбида кремния, высокая энерго- и ресурсоемкость их изготовления, а также растущие требования научно-технического прогресса заставляют осуществлять поиск путей создания новых видов материалов, обладающих высоким уровнем физико-механических характеристик, но более низкой температурой спекания. Одним из основных путей решения поставленных задач является использование в качестве модификаторов различных нанопорошков. другой стороны применение горячего прессования при пропусканнии высокоамперного тока через графитовую пресс-форму (электроконсолидация), позволяет быстро нагревать керамическую смесь, что препятствует росту зерен и активизирует процесс спекания [4].

**Анализ последних достижений.** Экспериментально установлено, что скорости консолидации порошка как в случае электроспекания,

так и в случае микроволнового спекания существенно возрастают по сравнению с традиционным спеканием. Причем для высокоинтенсивных процессов с высокими скоростями нагрева скорости консолидации могут вырасти на несколько порядков. Это приводит к полному уплотнению порошков за очень короткое время с сохранением наноразмерной внутренней структуры. Электроспекание позволяет получать консолидированные керамические материалы, такие как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiC, WC без примесей и с минимальным ростом зерна за время порядка 10 минут, тогда когда традиционное спекание требует нескольких часов и специальных добавок, ухудшающих свойства материала. При этом электроспекание используется с одинаково высоким успехом как для электропроводящих, так и непроводящих порошков (путем применения электропроводящих графитовых пресс-форм), а микроволновое спекание успешно используется как для спекания керамики, так и металлов. Это подтверждает острую необходимость фундаментальных исследований активированной электромагнитным полем консолидации наноструктурных тел, прежде всего, за счет теоретического анализа и модельных экспериментов, что довольно редко используется сейчас в этой области материаловедения.

**Основная часть исследования.** В качестве исходных порошков использовали субмикронный порошок SiC (0,1–0,3 мкм), полученный методом СВЧ (см. рис. 1), а также нанопорошки оксида алюминия с размером зерна 30–50 нм (Германия). Для подготовки порошковых смесей применялась уникальная высокоэнергетическая мельница «Активатор 2S» [5].

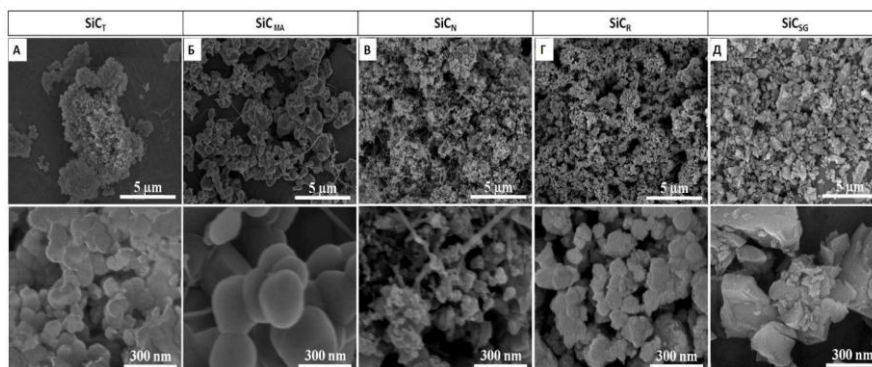


Рис. 1 – Мікроструктура порошків SiC, отриманих різними способами активації СВЧ [6]

Размеры и массу всех образцов измеряли до и после спекания для расчета линейной усадки и потерь массы. На спеченных образцах определяли плотность, твердость по Виккерсу при нагрузке 100 Н, трещиностойкость по отпечатку при вдавливании индентора. Микроструктуру изучали методом сканирующей электронной микроскопии (см. рис. 2, 3). Съемку рентгеновских спектров выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4.0-07 с излучением Co-K $\alpha$  и Cu-K $\alpha$ . Съемка велась в режиме шагового сканирования в интервале углов 20°–120°, шаг съемки составлял 0.1°, экспозиция – 4 с.

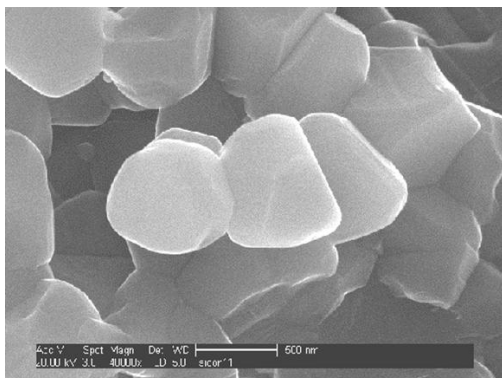
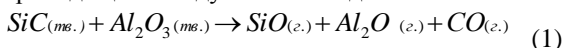


Рис. 2. – Структура SiC-керамики, отриманої електроконсолідацією нанопорошків при температурі 1800 °C і тисненні 30 МПа.

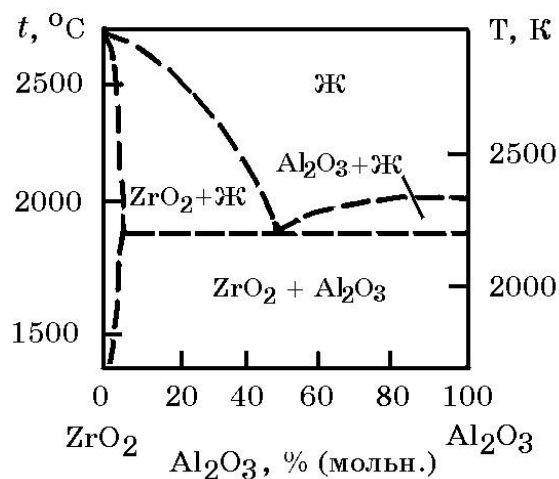
Рис. 3 – Структура горяче-прессованного SiC + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 % мас.) при температурі 1600 °C, тисненні 30 МПа і часі 4 мин.

Карбид кремния относится к соединениям, обладающим сильными ковалентными связями, что затрудняет массоперенос при спекании без применения активирующих добавок и приложения внешнего давления. Для получения плотной SiC-керамики обычно используют метод жидкофазного спекания с применением оксидных добавок. Важнейшими условиями такого метода является снижение температуры появления жидкой фазы при условии ее минимальной вязкости и хорошая смачиваемость поверхности частиц карбида кремния [7, 8]. Высокие показатели плотности были получены уже при содержании оксидных добавок 10 %, а максимальная усадка образцов наблюдалась при 20 % [9].

Это можно объяснить, рассмотрев реакции, проходящие между SiC и оксидами:



В качестве таких добавок были использованы порошки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>, которые при соотношении 60% и 40% соответственно образуют жидкую фазу и имеют температуру плавления 1860 °C (см. рис. 4) [10].

Рис. 4 – Діаграма фазових состояний системи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>



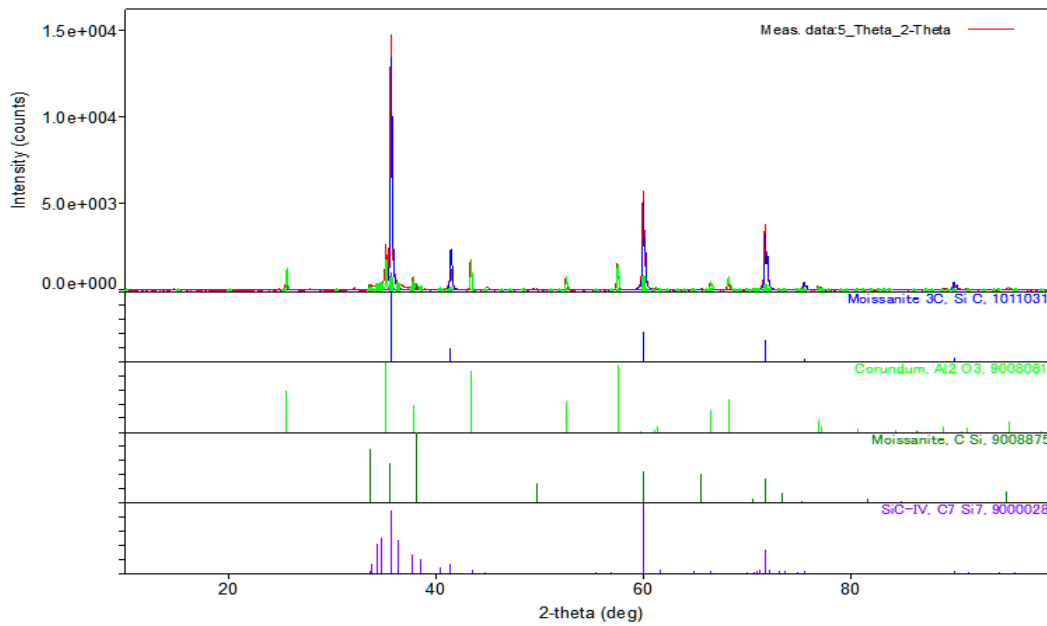


Рис. 5 – Результати рентгенофазового аналізу кераміки SiC + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 % мас.), спеченої при температурі 1600 °С, тисненні 30 МПа і часі 4 мин.

Таблиця 1 – Фізическіє свойства образців

№	SiC, % мас.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % мас.	ZrO <sub>2</sub> , % мас.	T <sub>спек.</sub> , °С	ρ <sub>теор.</sub> г/см <sup>3</sup>	ρ <sub>реал.</sub> г/см <sup>3</sup>	ρ <sub>р</sub> /ρ <sub>т</sub> %	Эл. пров.	Откр. поры
1	10		90	1520	5,27			-	-
2	50	50		1600	3,54	3	85	+	+
3	30	70		1500	3,68	2,83	77	+	+
4	10	90		1500	3,85	3,4	88	-	-
5	80	20		1600	3,34	2,1	63	1 грань	-
6	60	40		1600	3,5	2,6	74	+	+
7	80,6		19,4	1600	3,3			++	+
8	80	12	8	1860	3,4			+++	-
9	50	50		1700	3,54			-	+
10	20	80		1700	3,68				
11	80	20		1790	3,34			++	-
12	80	12	8	1700	3,4			+++	-

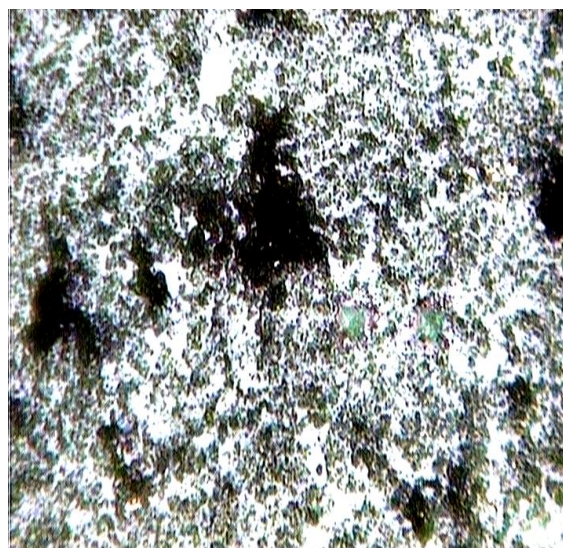


Рис. 6 – Структура горяче-прессованного 80 % мас. SiC + 20 % мас. (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub>)<sub>ж.д.ф.</sub> при температурі 1860 °С, тисненні 30 МПа і часі 4 мин.

**Выводы.** Таким образом, при исследовании физико-механических свойств материалов на основе SiC, полученных методом жидкофазного спекания с двумя активирующими добавками из нанопорошков оксида алюминия, установлено, что оптимальным количеством активирующей добавки является 25–30 %. При меньшем ее содержании происходит неполное смачивание оксидами поверхности SiC и, как следствие, снижается уровень механических свойств. При увеличении ее содержания до 50 %, снижается твердость материала. При этом при температуре 1700 °С получается плотность 3,4 г/см<sup>3</sup>.

Образцы изделий из SiC-материала с добавкой нанопорошков оксида алюминия имели следующие максимальные механические свойства:

$$\sigma_{\text{изг}} = 560 \pm 10 \text{ МПа};$$

$$H_V = 22,3 \pm 0,2 \text{ ГПа};$$

$$K_{Ic} = 5,5 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}.$$

Физические свойства образцов вынесены в табл. 1. Результаты рентгенофазового анализа одного из образцов (№ 5) SiC-керамики представлен на рис. 5.

Кермика, созданная с применением жидкофазного прессования (см. рис. 6) обладает следующими физико-механическими свойствами:

предел прочности на изгиб – 800–1000 МПа;

трещиностойкость – 6–8 МПа·м<sup>1/2</sup>

твердость – 91–94 HRA;

коэффициент теплопроводности 18–24 Вт/м·К;

предельная температура – 2000 °С.

Изделия из предлагаемого материала могут быть использованы для изготовления теплонапряженных деталей, работающих при температурах до 2000 °С, в условиях, которые требуют высокой прочности, твердости и окислительной стойкости, а также в условиях термоудара, например чехлов для термодар, непрерывного контроля температуры расплавов металлов, металлообрабатывающей промышленности для изготовления режущего инструмента, в нефте- и газодобывающей промышленности (клапанные устройства и уплотнительные кольца насосов), наконечники мундштуков для сварки, сопловые насадки для пескоструйных аппаратов и распылителей химических растворов.

#### Список литературы

1. Abraham T. Powder Market Update: Nanoceramic Applications Emerge // Am. Cer. Soc. Bull. 2004. V. 83. N. 8. P. 23.
2. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
3. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков и др.; Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ Стройматериалы, 2011. 496 с.
4. Gevorkyan, E. S., et al. Device for hot-pressing of powders by direct transmission of electric current. Utility Patent No.72841 Ukraine [in Ukrainian]. IPC, 2012.01 B22F 3/00, No. u 2012 03031, Appl. 15.03.2012, Publish. 27.08.2012, Bull. No. 16.
5. Rogachev A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushev A.N., Sviridova T.A., Vadchenko S.G., Rogachev S.A., Mukasyan A.S., Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures, Powder Technology, 274, 2015, p. 44–52.
6. Московских Д. О. Получение субмикронного порошка карбида кремния и наноструктурированной керамики на его основе, автореферат диссертации, МИСиС, 2015, с. 28.
7. Орданьян С. С., Арцутанов Н. Ю., Чупов В. Д. Активированное спекание керамики на основе SiC и ее механические свойства // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – N 11. – С. 8–11.
8. Liquid phase sintering of SiC with additions of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>/ E. Gomez, J. Echeberr ia, I. Iturriza, F. J. Castro // J. Eur. Ceram. Soc. – 2004. – V. 24, № 9. – p. 2895–2903.
9. Перевыслов С. Н., Чупов В. Д., Томкович М. В. Влияние активирующих добавок алюмоитриевого граната и магнезиальной шпинели на механические свойства SiC-керамики. Вопросы материаловедения, 2011, № 1(65) с.123-128
10. Гасик М.И., Лякишев М.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов М.: Металлургия, 1988. - 784 с.

#### References (transliterated)

1. Abraham T. Powder Market Update: Nanoceramic Applications Emerge // Am. Cer. Soc. Bull. 2004. V. 83. N. 8. P. 23.
2. Mett'yuz F., Rolings R. *Kompozitsionnye materialy. Mekhanika i tekhnologiya*. Per. s angl. M.: Tekhnosfera, 2004. 408 p.
3. *Khimicheskaya tekhnologiya keramiki: ucheb. posobie dlya vuzov /* N.T. Andrianov, V.L. Balkevich, A.V. Belyakov i dr.; Pod red. I.Ya. Guzman. M.: ООО RIF Stroymaterialy, 2011. 496 p.
4. Gevorkyan, E. S., et al. *Device for hot-pressing of powders by direct transmission of electric current*. Utility Patent No.72841 Ukraine [in Ukrainian]. IPC, 2012.01 B22F 3/00, No. u 2012 03031, Appl. 15.03.2012, Publish. 27.08.2012, Bull. No. 16.
5. Rogachev A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushev A.N., Sviridova T.A., Vadchenko S.G., Rogachev S.A., Mukasyan A.S., *Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures*, Powder Technology, 274, 2015, p. 44–52.
6. Moskovskikh D. O. *Poluchenie submikronnogo poroshka karbida kremniya i nanostrukturirovannoy keramiki na ego osnove*, avtoreferat dissertatsii, MISiS, 2015, p. 28.
7. Ordanyan S. S., Artsutanov N. Yu., Chupov V. D. *Aktivirovannoe spekanie keramiki na osnove SiC i ee mekhanicheskie svoystva //* Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. – 2000. – N 11. – S. 8–11.
8. *Liquid phase sintering of SiC with additions of Y2O3, Al2O3 and SiO2/* E. Gomez, J. Echeberr ia, I. Iturriza, F. J. Castro // J. Eur. Ceram. Soc. – 2004. – V. 24, № 9. – p. 2895–2903.
9. S. N. Perevyslov, V. D. Chupov, M. V. Tomkovich *Vliyanie aktiviruyushchikh dobavok alyumoitrievogo granata i magnezial'noy shpineli na mekhanicheskie svoystva SiC-keramiki*. Voprosy materialovedeniya, 2011, № 1(65) p.123-128
10. Gasik M.I., Lyakishev M.P., Emlin B.I. *Teoriya i tekhnologiya*

Поступила (received) 15.06.2016

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Влияние нанодобавок на структуру и свойства карбида кремния при электроконсолидации / Э. С. Геворкян, В. А. Чишкала, О. М. Мельник, М. В. Кислица // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 39-43. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821..**



**Вплив нанодобавок на структуру і властивості карбіду кремнію при електроконсолідації / E. S. Gevorkyan, V. A. Chishkala, O. M. Melnik, M. V. Kislitsa // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 39-43. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821..**

**Effect of nano-additives on the structure and properties of silicon carbide during electrokonsolidation / E.S. Gevorkyan, V.A. Chishkala, O.M. Melnik, M.V. Kislitsa // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.39-43. – Bibliogr.: 11. – ISSN 2079-0821.**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Author*

**Геворкян Едвін Спартаківич** – доктор технічних наук, професор кафедри «Якість, стандартизація, сертифікація та технологія виготовлення матеріалів», Український державний університет залізничного транспорту. Тел.: (057)733-11-20. E-mail: edsgev@gmail.com.

**Геворкян Эдвин Спартаківич** – доктор технических наук, профессор кафедры «Качество, стандартизация, сертификация и технология изготовления материалов», Украинский государственный университет железнодорожного транспорта. Тел.: (057)733-11-20. E-mail: edsgev@gmail.com.

**Gevorkyan Edvin Spartakovich** – doctor of technical sciences, professor of the department of "Quality, standardization, certification and manufacturing techniques of materials", Ukrainian State University of Railway Transport. Tel.: (057)733-11-20. E-mail: edsgev@gmail.com.

**Чишкала Володимир Олексійович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри «Матеріали реакторобудування», Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна. Тел.: (057)335-38-00. E-mail: vchishkala@ukr.net.

**Чишкала Владимир Алексеевич** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы реакторостроения», Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина. Тел. : (057) 335-38-00. E-mail: vchishkala@ukr.net.

**Chyshkala Vladimir Alexeyevich** – Candidate of Techn. Sciences, docent oh the department of «Materials of reactor», V. N. Karazin Kharkiv National University. Tel.: (057)335-38-00. E-mail: vchishkala@ukr.net.

**Мельник Ольга Михайлівна** – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри фундаментальних дисциплін, Харківський університет Повітряних Сил ім. І. Кожедуба. E-Mail: melnik\_om@mail.ua.

**Мельник Ольга Михайловна** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры фундаментальных дисциплин, Харьковский университет Воздушных Сил им. И. Кожедуба. E-Mail: melnik\_om@mail.ua.

**Mel'nik Ol'ga Mihajlovna** – Candidate of Techn. Sciences, Sen. Lecturer of department "Fundamental disciplines", Ivan Kozhedub Kharkov Univ. of Air Force. E-Mail: melnik\_om@mail.ua.

**Кислиця Максим Валерійович** – аспірант кафедри «Якість, стандартизація, сертифікація та технологія виготовлення матеріалів», Український державний університет залізничного транспорту. Тел.: (057)733-11-20. E-mail: kis-r@mail.ru.

**Кислиця Максим Валерьевич** – аспирант кафедры «Качество, стандартизация, сертификация и технология изготовления материалов», Украинский государственный университет железнодорожного транспорта. Тел. : (057) 733-11-20. E-mail: kis-r@mail.ru.

**Kislitsa Maksim Valeriyovich** – graduate student of the department of "Quality, standardization, certification and manufacturing techniques of materials", Ukrainian State University of Railway Transport. Tel.: (057)733-11-20. E-mail: kis-r@mail.ru

УДК 691.42

*М.М. ГИВЛЮД, Р.М. СЕМЕНІВ, Я.Й. КОЦІЙ***ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ВОДО- І МОРОЗОСТІЙКІСТЬ КЕРАМІЧНОЇ ЦЕГЛИ**

У статті обґрунтовано та визначено компонентний склад та технологічний режим формування захисного покриття на поверхні керамічної цегли. Визначено технологічні властивості вихідних композицій та фізико-механічні показники покриттів на їх основі. Встановлено вплив складу вихідної композиції на водостійкість та морозостійкість модифікованої керамічної цегли. Підтверджено можливість використання розроблених складів захисних покриттів для підвищення довговічності керамічної цегли та виробів на їх основі для підвищення довговічності будівель, які експлуатуються в умовах підвищеної вологості.

**Ключові слова:** керамічна цегла, водопоглинання, морозостійкість, довговічність, захисне покриття, міцність на стиск.

В статье обосновано и определено компонентный состав и технологический режим формирования защитного покрытия на поверхности керамического кирпича. Определены технологические свойства исходных композиций и физико-механических показателей покрытий на их основе. Установлено влияние состава исходной композиции на водостойкость и морозостойкость модифицированного керамического кирпича. Подтверждено возможность использования разработанных составов защитных покрытий для повышения долговечности керамического кирпича и изделий на их основе для повышения долговечности сооружений, которые эксплуатируются в условиях повышенной влажности.

**Ключевые слова:** керамический кирпич, водопоглощение, морозостойкость, долговечность, защитное покрытие, прочность на сжатие.

In the article there was proved and determined the component structure and technological regime of forming protective covering on the ceramic brick's surface. There was determined the technological properties of initial compositions and physic and mechanical indexes of the covering. There was constituted the structure of initial composition on the water-resistance and frost resistance of the modify ceramic brick. It is defined the possibility of composition covering application for increasing the ceramic brick durability and its production for increasing the durability of buildings, that are exploited in rise humidity conditions.

**Keywords:** ceramic brick, water absorption, frost resistance, durability, protective covering, compression strength.

**Постановка проблеми.** Використання у будівництві виробів із кераміки, а саме керамічних лицьових каменів, забезпечує будівлям довговічність, комфортність та архітектурну виразність. Але для виробництва такої кераміки необхідні високоякісні глини. Діючі на даний час керамічні заводи використовують місцеві суглинкові матеріали, що значно знижує якісні показники керамічної цегли.

Накопичений досвід в області підвищення експлуатаційних властивостей керамічної лицьової цегли, а сама водо- та морозостійкості, вказує на доцільність фізико-хімічної модифікації поверхні матеріалу речовинами поліфункціональної дії для зменшення відкритої пористості. При цьому забезпечується довговічність конструкції із керамічної лицьової цегли в умовах високої вологості та знакомінних температурах.

**Аналіз останніх досліджень а публікацій.** Підвищення довговічності існуючих будівель та зниження витрат на їх ремонт є однією з актуальних проблем.

Однією із самих розповсюджуваних причин руйнування стін будівель є багаторазове замерзання та танення води, яка знаходиться у капілярах будівельного матеріалу [1]. В результаті здатності води збільшуватись в об'ємі при переході з рідкого в твердий стан руйнуються стінки капілярів, утворюються мікротріщини і як наслідок – зовнішні шари будівельного матеріалу стають рихлими та втрачають міцність. Відповідно, такі процеси прямо пропорціональні показнику відкритої пористості. Надлишкове поглинання води стіною призводить до відшарування штукатурки, а також появи на ній висолів [2].

Для запобігання цих явищ необхідно використання захисних матеріалів з високими гідрофобними властивостями, що забезпечило б стіну від проникнення в неї вологи [3]. Гідрофобізуючі речовини розроблені на основі органовмісних сполук та додаткових інгредієнтів здатні знизити поверхневу пористість керамічної цегли, що запобігає проникненню води [4,5].

**Мета роботи** заключається у розробці складу вихідних композицій для захисних покриттів та його впливу на водо- та морозостійкість керамічної лицьової цегли.

**Результати досліджень.** Компонентний склад вихідних композицій для захисних покриттів та їх вплив на захисні властивості визначалися за допомогою методу математичного планування експерименту.

Використано один із методів статистико-математичної обробки результатів – метод ортогонального центрально-композиційного планування (ОЦКП). Такі методи дозволяють скоротити проведення експерименту, впорядкувати пошук оптимальних умов, отримати математичну модель об'єкта дослідження.

Суть планування експериментів із використанням цього методу полягає у встановленні математичної залежності між заданими експлуатаційними властивостями і компонентним складом чи витратою матеріалів.

Метод ОЦКП дає можливість отримати математичний опис процесу рівнянням регресії:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2,$$

де  $x_1, x_2$  – значення факторів, що змінюються.

Основні характеристики плану експерименту та

результати повного двофакторного експерименту наведені в табл. 1.

Таблиця 1 - Матриця планування та результати повного двофакторного експерименту

№ досліду	Матриця планування						Властивості		
	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_1 \cdot x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$	Водопоглинання, W, %	Адгезійна міцність, А МПа	Морозостійкість, F, цикли
1	1	1	1	1	1	1	1,9	6,1	54
2	1	-1	1	-1	1	1	2,0	5,9	52
3	1	1	-1	-1	1	1	2,1	5,7	53
4	1	-1	-1	1	1	1	1,8	6,5	56
5	1	-1	0	0	1	0	2,2	5,6	55
6	1	1	0	0	1	0	2,0	5,9	54
7	1	0	-1	0	0	1	1,9	6,2	58
8	1	0	1	0	0	1	2,1	6,0	57
9	1	0	0	0	0	0	2,0	6,1	54

При плануванні експерименту вибрані наступні контрольні параметри (функції відгуку):

$y_1$  – водопоглинання (мас. %);

$y_2$  – адгезійна міцність (МПа);

$y_3$  – морозостійкість (цикли).

Отримано рівняння регресії, які адекватно описують залежність властивостей керамічної лицьової цегли від компонентного складу композиції для захисного покриття:

$$W = 2,044 - 0,017x_1 + 0,033 \cdot x_2 - 0,1 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,017 \cdot x_1^2 - 0,067 \cdot x_2^2;$$

$$A = 5,967 - 0,05x_1 - 0,067x_2 + 0,25 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,15 \cdot x_1^2 + 0,2x_2^2;$$

$$F = 56,222 + 0,167x_1 - 0,167x_2 + 0,5x_1 \cdot x_2 - 2,833x_1^2 + 0,167x_2^2;$$

де  $x_1$  – вміст плівкоутворювача,  $x_2$  – текучість вихідної композиції.

Визначено оптимальні склади вихідних композицій для захисних покриттів, мас. %: КО-921–30-40,  $Al_2O_3$  – 40-60,  $Fe_2O_3$  ( $Cr_2O_3$ ) – 10-20.

Властивості наповнених композицій визначаються ступенем завершеності процесів взаємодії активних центрів наповнювача та реакційно-здатних груп плівкоутворювача, міцності контактів на межі наповнювач-полімер. Вихідні склади композицій для покриттів обирали, виходячи з умов одержання атмосферостійких захисних покриттів для лицьової цегли. Оксидні та силікатні компоненти термохімічно активізували при температурі 500°C для видалення з них адсорбованої та зв'язаної води. Композиції для захисних покриттів готували методом сумісного помелу компонентів у кульових млинах до досягнення максимального розміру дисперсних частинок не більше 50мкм. Склади вихідних композицій наведені у табл. 2.

Колір отриманого покритого матеріалу залежить від вмісту забарвлюючого оксиду. Вміст заліза оксиду від 10 до 20 мас. % змінює колір покриття від вишневого до темно-коричневого, а хрому оксиду від світло-зеленого до темно-зеленого

Таблиця 2 - Варіанти складів вихідних композицій для захисних покриттів на основі наповненого поліметилфенілсилоксану (КО-08)

Варіант складу композиції	Вміст компонентів, мас. %			
	КО-921	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Cr_2O_3$
1	30	60	10	-
2	35	50	15	-
3	40	40	20	-
4	30	60	-	10
5	35	50	-	15
6	40	40	-	20

З врахуванням результатів досліджень для отримання захисних покриттів досліджено вплив режиму затвердіння на його мікротвердість.

Для цього вибрано наступні режими:

1) 2 години при температурі 353К;

2) 1 година при температурі 423К;

3) 0,5 годин при температурі 473К;

4) 24 години при кімнатній температурі 293К.

Технологічні та фізико-механічні властивості вихідних композицій для захисних покриттів наведені у табл. 3.

Таблиця 3 - Фізико-механічні властивості вихідних композицій та захисних покриттів

Варіант складу композиції	В'язкість за ВЗ-4 при 20°C, с	Сухий залишок, мас. %	Покривна здатність, г/м <sup>2</sup>	Мікротвердість, МПа	Міцність до удару, см	Міцність на згин, мм	Колір
1	30	80	230	243,1	45	2	Темно-коричневий
2	26	78	250	231,5	50	1	Гнила вишня
3	24	76	280	205,3	50	1	Вишневий
4	29	79	260	248,7	45	2	Темно-зелений
5	25	77	270	230,7	50	1	Зелений
6	24	78	275	209,7	50	1	Світло-зелений

Результати досліджень наведено в таблиці 4. Аналіз результатів табл. 4 показує, що найвищі показники мікротвердості захисних покриттів отримано за 2 режимом затвердіння (237,1...241,5) МПа). Його значення в основному залежить від виду наповнювача. Найнижчими показниками мікротвердості володіють покриття, які затвердівали за 4 режимом. Але, із врахуванням технологічних умов затвердіння за вказаними режимами та достатньо високих показників мікротвердості (207,2...214,5МПа).

Таблиця 4 - Залежність мікротвердості захисного покриття від режиму затвердіння

№ складу покриття	Мікротвердість, МПа			
	Режим затвердіння			
	1	2	3	4
1	227,1	241,5	232,7	212,1
2	225,3	239,3	231,5	210,2
3	221,7	237,1	229,5	208,7
4	219,3	238,7	230,3	209,5
5	218,7	232,3	230,1	207,2
6	215,3	235,5	232,5	214,5

Суть нанесення вихідних композицій для захисних покриттів наступна. На попередньо висушену до вологості не вище 3 мас.% цегли, очищену від пилу та відколів, за допомогою пульверизатора наносять шар композиції товщиною 0,6...0,8мм. Кращі результати отримання захисного покриття проходять при пошаровому його нанесенні у 2 або 3 прийоми товщиною шарів відповідно 0,2 та 0,3 мм кожний. Необхідно врахувати, що після кожного нанесення необхідне витримування протягом 4...5 годин. Затвердіння рекомендується проводити після кінцевого нанесення 24 години при температурі 293±5К.

У водонасиченому стані міцність керамічної лицьової цегли частково зменшується за рахунок розклинюючої дії води. Дослідженнями встановлено, що коефіцієнт розм'якшення обробленої керамічної лицьової цегли вищий за 0,8 та знаходиться в межах 0,84-0,93, що підтверджує доцільність використання розроблених складів захисних покриттів.

Не встановлено прямої залежності між водопоглинанням та морозостійкістю, хоча відомо, що зі збільшенням частки закритих пор морозостійкість зростає, а більший діаметр пор кращий, ніж малий. Це пояснюється тим, що крупні пори меншою мірою заповнюються водою, що створює кращі умови для компенсації напружень у матеріалі, які викликані тиском утворених кристалів льоду при збільшенні об'єму води на 9%. При цьому величина напружень здатна досягати 250 МПа.

При експлуатації покритої захисними покриттями лицьової цегли проходить старіння, яке супроводжується незворотними хімічними і фізичними процесами під дією зовнішніх і внутрішніх факторів. Ознаками руйнування покриття є їх розтріскування, відшарування, втрата маси і кольору та інше. При цьому, також змінюються механічні, фізико-хімічні і антикорозійні властивості, що може привести до втрати захисних властивостей.

Випробування розробленого складу захисного покриття до дії факторів зовнішнього агресивного середовища в лабораторних умовах вивчали у найбільш жорстких умовах. Для забезпечення захисту матеріалів з низькою атмосферостійкістю, покриття мають володіти високими і стабільними показниками гігроскопічності, водостійкості, корозійної стійкості і бути довговічними.

Стійкість захисного покриття до дії води вказує на доцільність вибору оксидних наповнювачів.

Водопоглинання розробленого складу покриття зменшується після 30 діб перебування у воді з 9,8 до 1,7 – 2,3мас.% для Новороздільської цегли з 9,7 до 1,6 – 2,2мас.% для Солонської цегли. Варто зазначити, що водопоглинання зразків залежить від виду наповнювача, особливо від вмісту залізо оксиду. Введення останнього при однаковому вмісті алюмінію і хрому оксиду збільшується на 0,2 – 0,4мас.%.

Крайовий кут змочування після 30 діб випробувань зменшується на 2 – 6 градусів, що підтверджується високою водостійкістю покриття і його водовідштовхуючими властивостями. Наповнені силіційорганічні покриття на основі промислових продуктів значно змінюють свої властивості при довготривалій дії мінусових температур ( експозиція 240 годин; T = 243 К; підкладка – цегла ). Крайовий кут змочування при вказаній температурі 88 – 95 градусів, що на 5 – 11 градусів менше порівняно з вихідними. Максимальна гідрофобність спостерігається при захисті покриттям складу 2, 4 і 6. А це означає, що стійкість захисного покриття до дії від'ємних температур залежить від вмісту гідрофобізатора.

Від'ємні температури не значно впливають на гідрофобність захисного покриття. Крайові кути змочування зменшуються на більше як на 5 – 11 градусів і для більшості покриття перевищують 90 градусів, що пояснюється дією мінерального наповнювача, який знижує дифузію води. Поряд з руйнівною дією води при від'ємних температурах можлива також і деструкція самого матеріалу.

Циклічна дія знакозмінних температур значно глибше впливає на гідрофобність. Крайовий кут змочування при експозиції на протязі 24 циклів зменшується на 10 – 18 градусів, а ступінь екранування – на 0,06 – 0,12.

Цегла буде морозостійкою, коли вміст пор розміром 0,5мм складає не менше 60%. Покриття виробів захисними матеріалами збільшує морозостійкість. Критерієм морозостійкості служить зменшення граничної міцності, яке проявляється задовго до виникнення тріщин, або часткове руйнування цегли. Пористість та розмір пор мають значний вплив на морозостійкість виробів. Досліджено вплив захисного покриття на показник морозостійкості лицьової керамічної цегли (табл.5) за втратою маси зразка після попереминого заморожування – відтаювання водонасиченої цегли.

Досліджено вплив захисного покриття на показник морозостійкості лицьової керамічної цегли (табл. 5) за втратою маси зразка після попереминого заморожування – відтаювання водонасиченої цегли. Результати випробувань показують, що морозостійкість покритої керамічної лицьової цегли зростає на 16-22 цикли порівняно з необробленою (для необробленої F 38), що залежить від складу захисного покриття та початкового водопоглинання.

Зміна міцності на стиск та згин обробленої керамічної лицьової цегли у процесі випробувань на морозостійкість (рис. 1) вказує, що попереминое заморожування-відтаювання протягом 20 циклів практично не впливає на її показники.

Таблиця 5 - Дослідження морозостійкості лицьової цегли, обробленої захисними покриттями

Варіант складу композиції	Морозостійкість, цикли							
	Цегла Новороздільського заводу				Цегла Солонського заводу			
	Втрата маси, мас. %, через циклів випробувань			Ф, цикли	Втрата маси, мас. %, через циклів випробувань			Ф, цикли
	40	50	60		40	50	60	
Без покриття	20,9	–	–	37	20,7	–	–	38
1	14,7	19,3	23,2	54	15,1	19,5	23,7	53
2	15,1	18,9	22,3	56	14,9	19,1	23,2	55
3	14,9	17,9	21,9	55	14,7	18,9	22,7	56
4	14,2	17,2	21,2	58	14,3	19,1	22,4	57
5	14,5	18,2	21,5	57	14,4	18,7	22,1	58
6	13,9	17,1	19,9	60	14,1	17,5	20,1	60

Примітка. Ф – марка виробу за морозостійкістю згідно ДСТУ Б В.2.7.-42-97

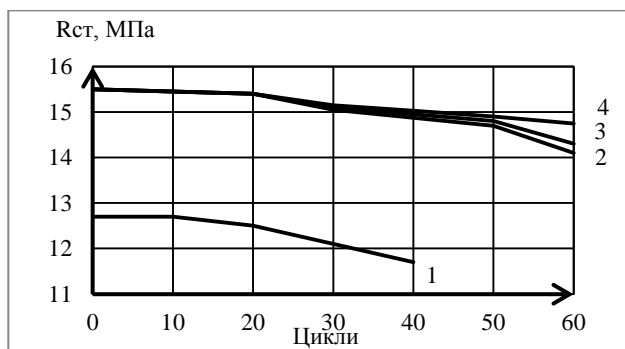


Рис. 1. – Залежність граничної міцності на стиск лицьової цегли Новороздільського заводу від числа циклів поперемінного «заморожування-відтаювання»:

1 – не оброблена цегла; 2 – оброблена покриттями варіанту складу 2; 3 – оброблена покриттями варіанту складу 4; 4 – оброблена покриттями варіанту складу 6.

Подальші випробування до 30 циклів призводять до зменшення міцності на стиск та згин відповідно на 25 і 17 %, що підтверджує руйнування цегли, яке відбувається при дії знакозмінних температур. При цьому втрата показника за морозостійкістю не обробленої цегли спостерігається після 35 циклів «заморожування-відтаювання», а для покритої – після 55 циклів.

Отже, результати випробувань підтверджують ефективність поверхневого оброблення розробленими складами захисних покриттів керамічної лицьової цегли для збільшення її морозостійкості та довговічності.

**Висновок.** Методом математичного планування експерименту з врахуванням водопоглинання, адгезійної міцності та морозостійкості захищеної цегли визначено оптимальні склади вихідних композицій для захисних покриттів, мас. %: KO – 08 – 30 – 40; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 40 – 60; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – 10 – 20.

Вивчено вплив умов нанесення та затвердіння захисного покриття на його мікротвердість. Встановлено можливість підвищення довговічності керамічної лицьової цегли за рахунок збільшення її водостійкості на 6,2-17,5% та морозостійкості на 16-22 цикли.

#### Список літератури

1. *Мачулайтіє Р.В.*, Долговечность керамической облицовки по морозостойкости / *Мачулайтіє Р.В., Нагроцкене Д.И., Китайте А.П.* // Стекло и керамика -2003.-№4.-с.25-28.
2. *Кривоносова Н.Т.*, Повышение качества строительной керамики / *Кривоносова Н.Т.* – К.: Будівельник, 1981.-85с.
3. *Сім'ячко О.І.*, Властивості покриттів на основі модифікованих кремнійорганічних наповнених композицій / *Сім'ячко О.І.* // Хімічна промисловість України.-2002.-№1-с.26-29.
4. *Шилова М.В.*, Кремнійорганіческие гидрофобизаторы – эффективная защита строительных материалов и конструкций / *Шилова М.В.* // Строительные материалы.– 2003.-№12.-с.40-41.
5. *Середницький Я.А.*, Кремнійорганічні лакофарбові композиційні покриття в протикорозійному захисті / *Середницький Я.А., Марухіна В.І., Гулай О.І.* // Хімічна промисловість України - 2001.-№2.-с.17-21.

#### References (transliterated)

1. *Machyulaytie R.V.*, The durability of ceramic tiles for frost / *Machyulaytie R.V., Nagrotskene D.I., Kitsch A.P.*// Glass and ceramics -2003.-№4.-p.25-28
2. *Krivososova N.T.*, Improving the quality of building ceramics / *Krivososova N.T.* – Kiev: Budivelnik, 1981.-85p.
3. *Simyachko O.I.*, The properties of coatings based on modified silicone-filled compositions/ *Simyachko O.I.* // Chemical industry of Ukraine.-2002.-№1-p.26-29.
4. *Shilova M.V.*, Silicone water repellents - effective protection of building materials and constructions / *Shilova M.V.* // Building materials.– 2003.-№12.-p.40-41.
5. *Serednitsky J.A.*, Silicone paint coating composition as corrosion protection / *Serednitsky J.A., Maruhina V.I., Gulaj O.I.* // Chemical industry of Ukraine. -2001.-№2.-p.17-21.

Надійшла (received) 15.06.2016

**Оптимізація складу захисного покриття та його вплив на водо- і морозостійкість керамічної цегли / М.М.Гивлюд, Р.М.Семенів, Я.Й.Коцій** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 44-48. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

**Оптимизация состава защитного покрытия и его влияние на водо- и морозостойкость керамического кирпича / Н.Н.Гивлюд, Р.М.Семенив, Я.Й.Коций** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 44-48. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

**Optimization of the protective coating composition and its influence on water and frost resistance of ceramic bricks / M.M.Gyvlyud, R.M.Semeniv, Y.Y.Kocij** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.44-48. – Bibliogr.: 11. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Гивлюд Микола Миколайович** – доктор технічних наук, професор, Національний університет “Львівська політехніка”, професор кафедри будівельного виробництва; тел. (032)258-25-41.

**Gyvlyud Mykola Mykolajovych** – Doctor of Engineering Sciences, Professor, National University “Lviv Polytechnic”, Professor at the Department of Building Production; tel. (032)258-25-41.

**Семенів Роксолана Михайлівна** – аспірант, Національний університет “Львівська політехніка”; тел. +380950938835.

**Semeniv Roksolana Myhajlivna** - postgraduate student of National University “Lviv Polytechnic”; tel. +380950938835.

**Коцій Ярослав Йосипович** – кандидат технічних наук, доцент, Національний університет “Львівська політехніка”; тел. +380936983687.

**Kocij Yaroslav Yosypovych** - Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Docent, National University “Lviv Polytechnic”; tel. +380936983687

М. М. ГИВЛЮД, В. О. ДУМА, Н. І. СИДОР, Ю. Л. НОВИЦЬКИЙ

## ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ДІЇ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ НА КОРОЗИЙНУ СТІЙКІСТЬ БЕТОНУ

Визначено технологічні властивості вихідних композицій для захисних покриттів, на основі поліметилфенілсилоксану, наповненого алюмінію та цинку оксидами, способи нанесення на поверхню бетону. Досліджено вплив добавок  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  та каолінового волокна на показники водопоглинання, корозійної та біологічної стійкості обробленого бетону. Експериментально підтверджено підвищення корозійної стійкості обробленого бетону до дії іонів  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{SO}_4^{2-}$  відповідно на 20–35 та 18–21 %.

**Ключові слова:** захисні покриття, поліметилфенілсилоксан, алюміній оксид, цинк оксид, бетон, каолінове волокно, корозійна стійкість, водопоглинання.

Определены технологические свойства исходных композиций для защитных покрытий на основе полиметилфенилсилоксана, наполненного алюминий и цинк оксидами, способы нанесения на поверхность бетона. Исследовано влияние добавок  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и каолинового волокна на показатели водопоглощения, коррозионной и биологической стойкости обработанного бетона. Экспериментально подтверждено повышение коррозионной стойкости обработанного бетона до действия ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  соответственно на 20–35 и 18–21 %.

**Ключевые слова:** защитные покрытия, полммтилфенилсилоксан, алюминия оксид, цинка оксид, бетон, каолиновое волокно, коррозионная стойкость, водопогощение.

On the basis of theoretical and experimental studies confirmed the possibility of increasing the corrosion resistance of the concrete surface by treating it with effective protective coatings, which are characterized by improved physical and mechanical properties, adhesion to the substrate, hydrophobicity, which is achieved by modifying polymethylphenylsiloxanes oxide and silicate materials. Experimentally confirmed that the coating increase resistance to concrete ions  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , whereby the corrosion resistance increases correspondingly 20–35 and 18–21 % due to the surface insulation from external aggressions. Complex methods of physical and chemical analysis proved the stability of the phase composition of the outer and inner layers of concrete protected. It was found that the microstructure of a protected fine concrete after the tests in aggressive environments  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgCl}_2$  provided portlandite, hydrosulfoaluminate, calcium low-basidity hydrosilicates, calcium carbonate and etringite. The presence in the surface structure of cement stone protected portlandite confirms the high degree of corrosion protection of concrete.

**Keywords:** protective coating polyphenylmethylsiloxane, aluminium oxide, zinc oxide, cement, kaolin fiber, corrosion resistance, water absorption.

**Постановка проблеми.** Серед загальних вимог до бетонних та залізобетонних конструкцій важливе значення має довговічність, яка, крім наявності вихідних характеристик якості, повинна задовольняти вимогам безпеки й експлуатаційної придатності з належним ступенем надійності протягом заданого терміну служби при різних видах впливу, таких як навантаження, кліматичні й технологічні фактори, поперемінне заморожування і відтавання, агресивний вплив і т.п. Підвищення довговічності будівельних конструкцій та термінів експлуатації споруд є одним з основних принципів стратегії сталого розвитку, що полягає в мінімізації витрати енергії та матеріальних ресурсів у процесі спорудження та експлуатації будівельних конструкцій зі зменшенням негативного впливу на довкілля.

Вплив навколишнього середовища викликає корозію бетону конструкцій будинків і споруд. Особливо значні втрати від корозії на підприємствах хімічної, коксохімічної, металургійної, вугільної і м'ясо-молочної промисловості, для яких характерним є наявність сильно виражених агресивних середовищ. Тому захист конструкцій на основі бетону від корозії є однією з важливих проблем у вирішенні питань забезпечення довговічності будівель та споруд.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Сучасний підхід до оцінки корозійної стійкості бетону базується на забезпеченні високої щільності цементного каменю за рахунок введення модифікаторів структури [1, 2]. Разом з тим, утворення в результаті гідратації цементу портландиту призводить до прискорення корозійних

процесів у бетоні при його експлуатації в агресивних середовищах. Показано доцільність використання наповнених полімерних композицій для підвищення довговічності бетонних конструкцій. Тому використання наповнених полімерних композицій є перспективним напрямом у створенні захисних протикорозійних покриттів, які забезпечать необхідну довговічність будівель та споруд [3].

Розробленню та оптимізації складів наповнених органосилікатних композицій присвячена значна кількість робіт, але питання створення захисних покриттів на основі вітчизняних вихідних матеріалів є досить гострим [4, 5].

Найбільш ефективним для вирішення проблеми підвищення корозійної стійкості бетону є використання композицій на основі наповненого оксидними та силікатними компонентами поліметилфенілсилоксану, які характеризуються необхідними фізико-механічними властивостями при експлуатації в агресивному середовищі.

**Мета роботи.** Підвищення корозійної стійкості бетонної поверхні при дії зовнішніх агресивних чинників шляхом її модифікування захисними покриттями на основі наповненого поліметилфенілсилоксану.

**Результати досліджень.** Властивості покриттів значною мірою залежать від технологічного режиму нанесення на поверхню матеріалу на умов затвердіння.

При нанесенні вихідної композиції на поверхню матеріалу проходить випаровування органічного розчинника, в якому розчиняється

поліметилфенілсилоксанова смола, та проходить повна полімеризація зв'язки з утворенням міцної плівки. Поліметилфенілсилоксан виконує роль матриці, а дисперсним наповнювачем є алюмінію, цинку оксиди та каолінове волокно. Залежно від виду наповнювача та його вмісту у складі покриття, його мікротвердість, як критерій ступеня затвердіння, може змінюватись у широких межах.

Суть нанесення вихідних композицій для захисних покриттів наступна. На попередньо висушену до вологості не вище 3 мас. % поверхню бетону, очищену від пилу та відколів, за допомогою пульверизатора наносять шар композиції товщиною 0,6...0,8 мм. Кращі результати отримання захисного покриття проходить при пошаровому його нанесенні у 2 або 3 прийоми товщиною шарів відповідно 0,2 та 0,3 мм кожний. Необхідно врахувати, що після кожного нанесення необхідне витримування протягом 4...5 годин. Затвердіння рекомендується проводити після кінцевого нанесення 24 години при температурі  $293 \pm 5$  К.

У реальних умовах експлуатації бетонних матеріалів біологічні шкідники діють сумісно із атмосферними чинниками. Тому при вивченні механізму деструкції наповнених неорганічними

компонентами поліметилфенілсилоксанових покриттів необхідно враховувати можливість інтенсифікації корозійних процесів за рахунок їх накладання (підсилення). Однак, це ускладнює оцінювання вагомості вкладу руйнівних чинників, які визначають найбільший вплив та надійність прогнозування захисного ефекту. Тому дослідження стійкості покриттів до вказаних чинників під час випробувань дозволяє виключити сторонній вплив і кількісно оцінити вклад компонентів у процес руйнування матеріалу.

Біологічні випробування захищеного бетону виконано згідно ГОСТ 30548 методом визначення біологічної стійкості матеріалу до дії мікрофлори лісового ґрунту, ураженого культурами грибів роду *Ceratocystus*, *Sporodemia* та *Penicilian*. Задана ступінь захисту становила  $M_{95}$  шляхом порівняльного контролю серії дослідних зразків біозахисеного бетону із зразками необробленого бетону аналогічних розмірів. Тривалість досліджень становила два календарних місяці. Аналіз результатів (рис. 1) показує, що максимальний рівень біоруйнування контрольних зразків без покриття дорівнює близько 14,0 та 13,2 % збільшення маси відповідно для C15/20 та C25/30.

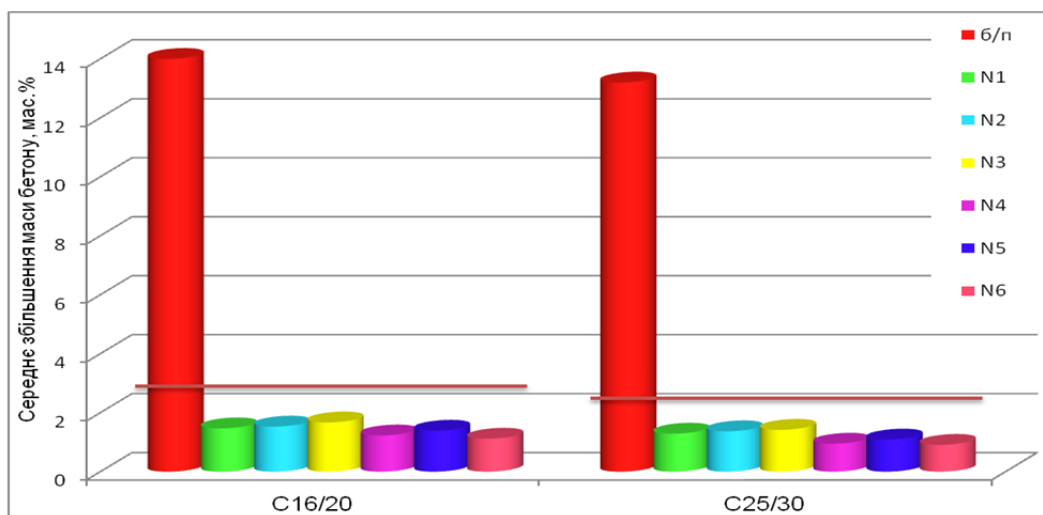


Рис. 1 – Експериментальні показники біостійкості бетону із захисними покриттями (експозиція 60 днів, кількість випробовуваних зразків – 15)

Тому, згідно із зазначеною методикою, допустиме збільшення маси зразків, оброблених покриттями, повинно становити для C15/20  $M_{95} = 40 \times 0,05 = 2,0$  % і для C25/30  $M_{95} = 32 \times 0,05 = 1,6$  %. Встановлено, що показники збільшення маси зразків обробленого бетону складають 1,12–1,67 % для C15/20 та 0,91–1,42 % для C25/30, що не перевищує допустимі значення. Це свідчить, що досліджувані бетони з покриттями є біостійкими.

Дослідження корозійної стійкості дрібнозернистого бетону з захисним покриттям проводили за зміною міцності зразків при зберіганні їх в агресивному середовищі. В якості агресивного середовища використовували розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  з концентрацією  $\text{SO}_4^{2-}$  10000 мг/л та розчин  $\text{MgCl}_2$  з

концентрацією  $\text{Mg}^{2+}$  10000 мг/л (згідно ДСТУ Б В.2.7-176:2008 клас впливу навколишнього середовища на бетон ХА3).

Коефіцієнт корозійної стійкості дрібнозернистого бетону без покриття через 360 діб зберігання зразків у розчині  $\text{MgCl}_2$ , визначений за результатами випробувань міцності на стиск, становить 0,76, тоді як бетону з покриттям складу 3 – 0,95, з покриттям складу 5 – 0,86. Коефіцієнт корозійної стійкості дрібнозернистого бетону через 360 діб зберігання зразків у розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  без покриття становить 0,92, тоді як бетону з покриттям складу 3 – 0,98, з покриттям складу 5 – 0,94. Таким чином, захисні покриття підвищують стійкість бетону в агресивному середовищі.



Підтвердженням високої ізоляційної здатності розроблених складів захисних покриттів, які суттєво підвищують корозійну стійкість бетону в

агресивному середовищі  $MgCl_2$ , є стабільність фазового складу його цементної матриці (рис. 2).

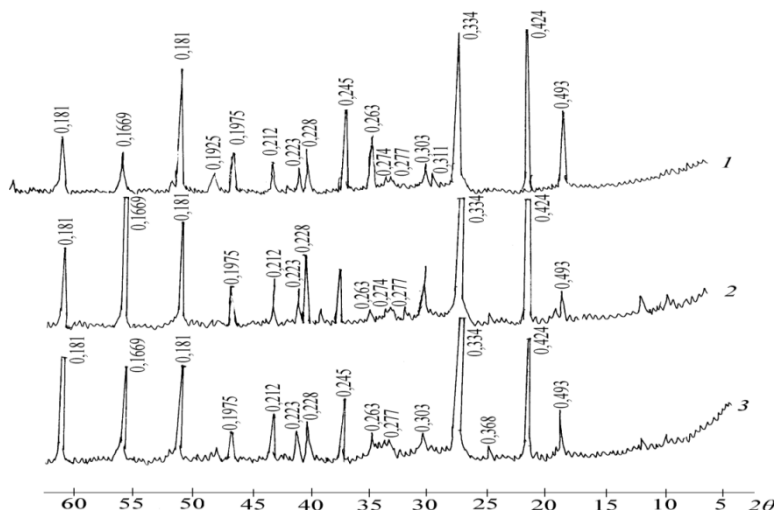


Рис. 2 – Дифрактограми цементуючої фази бетону, витриманого 360 діб у розчині  $MgCl_2$ , відібраної з: 1 – зовнішнього шару бетону з покриттям; 2 – зовнішнього шару бетону без покриття; 3 – внутрішнього шару бетону без покриття

Встановлено, що фазовий склад цементуючої фази бетону представлений кальцієм гідроксидом ( $d/n = 0,493; 0,263; 0,1925$  нм), етрингітом ( $d/n = 0,960; 0,560$  нм), кальцієм карбонатом ( $d/n = 0,303; 0,212$  нм), непрореагованими клінкерними мінералами ( $d/n = 0,277; 0,274$  нм). Слід відзначити, що інтенсивність ліній  $Ca(OH)_2$  найвища у цементному камені бетону з захисним покриттям.

Згідно даних електронної мікроскопії (рис. 3, а), для дрібнозернистого бетону без покриття, витриманого 180 діб в агресивному середовищі  $MgCl_2$  (клас впливу навколишнього середовища на бетон ХА3) характерна структура, яка складається з окремих блоків-агрегатів, кристалоагрегатів-друз, що знаходяться на тих чи інших стадіях геометричного відбору кристалів.

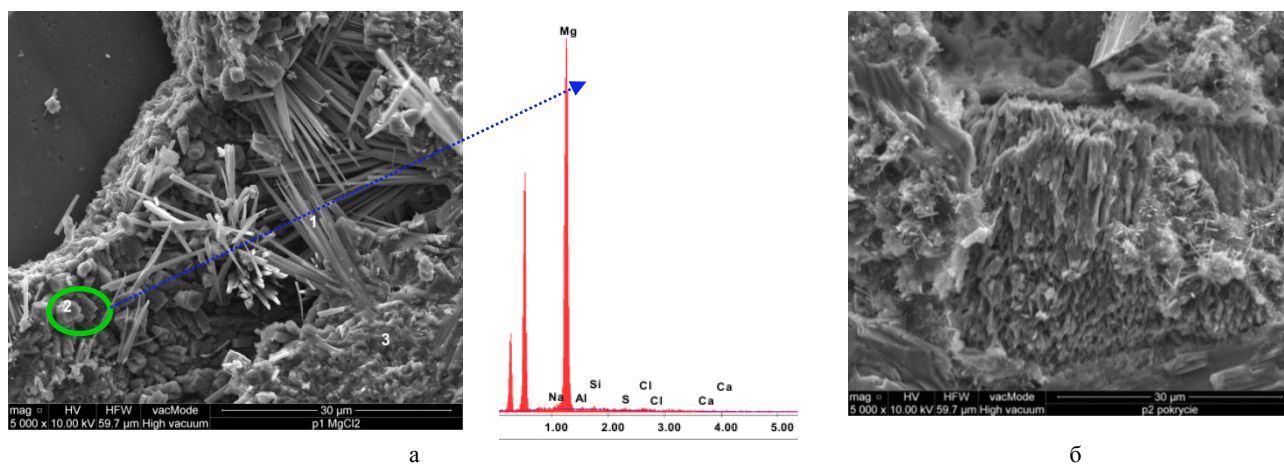


Рис. 3 – Мікроструктура та спектр рентгенівського характеристичного випромінювання з поверхні дрібнозернистого бетону, витриманого 180 діб в агресивному середовищі  $MgCl_2$ : а – без покриття, б – із захисним покриттям

Згідно даних мікрозондового рентгеноспектрального аналізу, на поверхні бетону виявлені пухкі скупчення  $Mg(OH)_2$ , що утворився в результаті взаємодії в цементному камені портландиту з магнію хлоридом агресивного середовища (корозія II виду). Утворення, що накопичуються в порах бетону у вигляді рихлої маси, не заважають дифузії іонів  $Ca^{2+}$  з глибинних шарів до поверхні. У зв'язку із зменшенням концентрації  $Ca(OH)_2$  починають руйнуватися

високоосновні гідросилікати та гідроалюмінати кальцію, що призводить до втрати експлуатаційних характеристик бетону.

Структура захищеного дрібнозернистого бетону, після витримання 180 діб в агресивному середовищі  $MgCl_2$ , складається з окремих блоків-агрегатів, утворених паралельно орієнтованими шарами лускоподібних метаміктичних полікристалів і пакетами кристалічних гідратних сполук в декілька

мікрметрів (рис. 3, б). Блоки з чітко вираженою паралельною шаруватою структурою можуть складатися з призматичних кристалів портландиту та гідросульфалюмінітів, що підтверджується даними мікрозондового рентгеноспектрального аналізу.

Для дрібнозернистого бетону без покриття, витриманого 180 діб в агресивному середовищі  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , характерна дрібнокристалічна структура, спостерігаються довгі призматичні кристали еtringіту, з розмірами перерізу 220–750 нм (рис. 4, а).

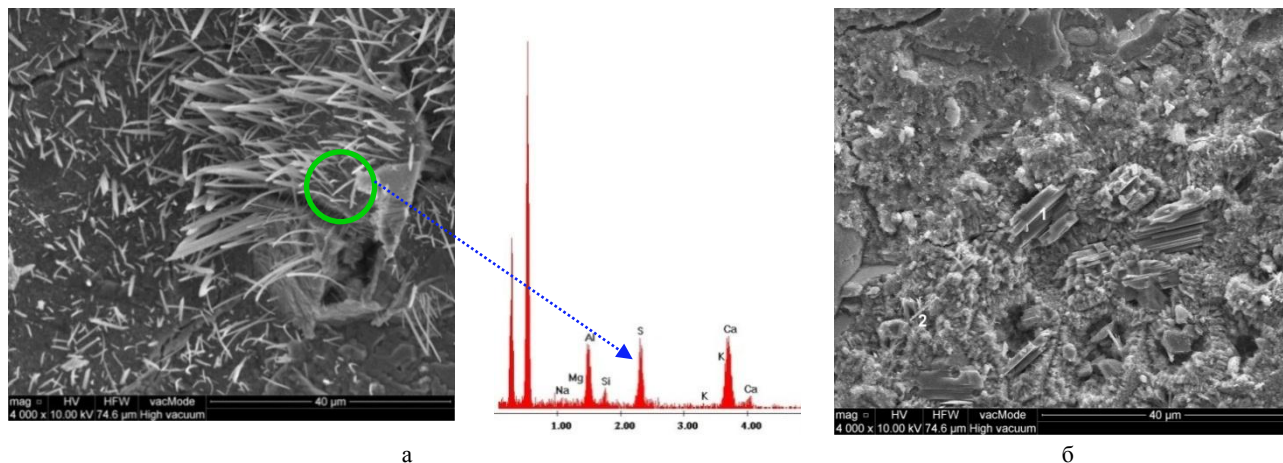


Рис. 4 – Мікроструктура та спектр рентгенівського характеристичного випромінювання з поверхні дрібнозернистого бетону, витриманого 180 діб в агресивному середовищі  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : а – без покриття; б – із захисним покриттям

Кристалізація еtringіту відбувається переважно в мікропорах і на поверхні заповнювача, тобто на границі фаз «цементний камінь – заповнювач», оскільки цементний камінь має на поверхні границі фаз більш високу пористість. Кристалізація еtringіту супроводжується збільшенням об'єму в 2,5–2,86 рази, швидкий ріст кристалів еtringіту при тривалій дії сульфатів викликає руйнування структури бетону.

Слід відзначити, що структура цементного каменю дрібнозернистого бетону з захисним покриттям представлена блоками кристалів у вигляді гексагональних пластин, які зросли у двійниковому положенні в результаті геометричного відбору кристалів (рис. 4, б), які можна віднести до  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та  $\text{AF}_m$ -фаз. Дані мікрозондового аналізу свідчать, що

основні продукти гідратації цементу портландит та гідросилікати не зазнали змін внаслідок впливу агресивного середовища.

На основі проведеної порівняльної характеристики впливу захисних покриттів на комплекс властивостей бетонів (табл. 1) встановлено, що бетон, оброблений розробленими складами захисних покриттів, характеризується водопоглинанням 1,8–2,0 %, підвищеними міцністю на стиск 44,7–48,4 МПа та коефіцієнтом корозійної стійкості до дії іонів  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{SO}_4^{2-}$  відповідно на 20–35 та 18–21 % порівняно з бетонами без покриття та з покриттям ГКЖ-11.

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика бетонів, оброблених захисними покриттями

Показник	Бетон без покриття	Бетон, оброблений		
		ГКЖ-11	покриттям складу	
			3	5
Водопоглинання, мас. %	7,2	5,3	2,0	1,8
Міцність на стиск, МПа	40,1	41,4	44,7	48,4
Міцність при згині, МПа	4,2	4,2	4,3	4,3
Крайовий кут змочування, градуси	52	63	98	96
Довговічність покриття, років	-	≅3	>12	>12
Коефіцієнт корозійної стійкості бетону, $K_{3T}/K_{CT}$	0,76/0,92	0,81/0,93	0,95/0,98	0,86/0,94

При цьому довговічність захисного покриття зростає в 4 рази у зв'язку із значним підвищенням гідрофобності поверхні бетону, що підтверджується збільшенням крайового кута змочування з 63 до 96–98 градусів, порівняно з базовим зразком, обробленим ГКЖ-11.

Таким чином, бетони з захисними покриттями на основі наповненого оксидами алюмінію, цинку,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  та каоліновим волокном поліметилфенілсилоксану характеризуються значно вищою корозійною стійкістю до дії агресивних середовищ, порівняно з необробленим.

**Висновки.** На основі теоретичних та експериментальних досліджень підтверджено можливість підвищення корозійної стійкості бетону шляхом оброблення його поверхні ефективними захисними покриттями, які характеризуються підвищеними фізико-механічними властивостями, адгезією до основи, гідрофобністю, що досягається за рахунок модифікування поліметилфенілсилоксану оксидними та силікатними матеріалами. Експериментально підтверджено, що захисні покриття підвищують стійкість бетону до дії іонів  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{SO}_4^{2-}$  в результаті чого корозійна стійкість зростає відповідно на 20–35 та 18–21 % внаслідок ізоляції його поверхні від дії зовнішніх агресивних чинників. Комплексом методів фізико-хімічного аналізу доведено стабільність фазового складу зовнішніх та внутрішніх шарів захищеного бетону. Встановлено, що мікроструктура захищеного дрібнозернистого бетону після випробувань в агресивних середовищах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та  $\text{MgCl}_2$  представлена портландитом, гідросульфалюмінатом, низькоосновними гідросилікатами кальцію, кальцію карбонатом та еtringітом. Наявність в структурі поверхні захищеного цементного каменю портландиту підтверджує високий ступінь корозійного захисту бетону.

#### Список літератури

1. *Бліхарський З. Я.* Вплив агресивного середовища та навантаження на міцність арматурної сталі / [З. Я. Бліхарський, Р. Є. Хміль, Р. В. Вашкевич, Р. Ф. Струк] // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Сер.: Теорія і практика будівництва. – 2008. – № 627. – С. 14-17.
2. *Москвин В. М.* Коррозия бетона и железобетона, методы защиты / [В. М. Москвин, С. Н. Алексеев, Ф. М. Иванов, Е. А. Гузеев] – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
3. *Федосов С. В.* Сульфатная коррозия бетона / С. В. Федосов, С. М. Базанов. – М.: Изд-во АВС, 2003. – 192 с.
4. *Свидерский В. А.* Полифункциональные кремнийорганические защитные покрытия на основе оксидов и силикатов / В. А. Свидерский. – К., 1987. – 466 с.
5. *Шилова М. В.* Кремнийорганические гидрофобизаторы – эффективная защита строительных материалов и конструкций / М. В. Шилова // Строительные материалы. – 2003. – № 12. – С. 40-41.

#### References (transliterated)

1. Blikhars'kyi Z. Ya., Khmil' R. Ye., Vashkevych R. V., Struk R. F. *Vplyv ahresyvnogo seredovyscha ta navantazhennya na miitsnist' armaturnoyi stali* [Influence of Corrosive Environment and Stress on the Strength of Reinforcing Steel]. Visnyk Natsional'noho universytetu "Lviv'ska politekhnika". Ser.: Teoriya i praktyka budivnytstva [Bulletin of the National University "Lviv Polytechnic". Series: Theory and Practice of Building]. Lviv, 2008, No 627, pp. 14-17.
2. Moskvin V. M., Alekseev S. N., Ivanov F. M., Guzeev E. A. *Korroziya betona i zhelezobetona, metody zashchity* [Corrosion of concrete and reinforced concrete, methods of protection]. Moscow, Strojizdat Publ., 1980, 536 p.
3. Fedosov S. V., Bazanov S. M. *Sul'fatnaya korroziya betona* [Sulfate corrosion of concrete]. Moscow, ABC Publ., 2003, 192 p.
4. Sviderskiy V. A. *Polifunkcional'nye kremnijorganicheskie zashhitnye pokrytija na osnove oksidov i silikatov* [Polyfunctional organosilicon protective coatings based on oxides and silicates]. Kiev, 1987, 466 p.
5. Shilova M. V. *Kremnijorganicheskie gidrofobizatory – jeffektivnaya zashchita stroitel'nyh materialov i konstrukcij* [Silicone water repellents – effective protection of building materials and structures]. Stroitel'nye materialy [Building Materials]. 2003, No 12, pp. 40-41.

Надійшла (received) 09.06.2016

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Оцінка ефективності дії захисного покриття на корозійну стійкість бетону / М. М. Гивлюд, В. О. Дума, Н. І. Сидор, Ю. Л. Новицький** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 49-54. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

**Эффективности действия защитного покрытия на коррозионную стойкость бетона / Н. Н. Гивлюд, В. О. Дума, Н. И. Сидор, Ю. Л. Новицкий** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 49-54. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

**Evaluation of the effectiveness of the protective coating on the corrosion resistance of concrete / N. N. Givlyud, V. O. Duma, N. I. Sidor, Y. L. Novitsky** // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. – № 22. – P.49-54. – Bibliogr.: 5. – ISSN 2079-0821.

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Гивлюд Микола Миколайович** – доктор технічних наук, професор, Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри будівельного виробництва, тел.: (032) 258-25-41; e-mail: gyvlud@polynet.lviv.ua.

**Гивлюд Николай Николаевич** – доктор технических наук, профессор, Национальный университет «Львовская политехника», профессор кафедры строительного производства, тел.: (032) 258-25-41; e-mail: gyvlud@polynet.lviv.ua.

**Gyvlud Mykola Mykolaiovych** – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Lviv Polytechnic National University, Professor at the Department of Construction Production, tel.: (032) 258-25-41; e-mail: gyvlud@polynet.lviv.ua.

**Дума Володимир Орестович** – аспірант, Національний університет «Львівська політехніка», кафедра будівельного виробництва; тел.: (032) 258-25-41; e-mail: ibid-bv@polinet.lviv.ua

**Дума Владимир Орестович** – аспірант, Национальный университет «Львовская политехника», кафедра строительного производства; тел.: (032) 258-25-41; e-mail: ibid-bv@polinet.lviv.ua.

**Duma Volodymyr Orestovych** – postgraduate, Lviv Polytechnic National University, Department of Construction Production; tel.: (032) 258-25-41; e-mail: ibid-bv@polinet.lviv.ua.

**Сидор Назар Ігорович** – магістрант, Національний університет «Львівська політехніка», кафедра будівельного виробництва; тел.: (032) 258-25-41; e-mail: ibid-bv@polinet.lviv.ua.

**Сидор Назар Игоревич** – магістрант, Национальный университет «Львовская политехника», кафедра строительного производства; тел.: (032) 258-25-41; e-mail: ibid-bv@polinet.lviv.ua.

**Sydor Nazar Ihorovych** – undergraduate, Lviv Polytechnic National University, Department of Construction Production; tel.: (032) 258-25-41; e-mail: ibid-bv@polinet.lviv.ua.

**Новицький Юрій Леонідович** – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», старший викладач кафедри автомобільних доріг та мостів, тел.: (032) 258-25-17; e-mail: ynov@polynet.lviv.ua.

**Новицкий Юрий Леонидович** – кандидат технических наук, Национальный университет «Львовская политехника», старший преподаватель кафедры автомобильных дорог и мостов, тел.: (032) 258-25-17; e-mail: ynov@polynet.lviv.ua.

**Novytskyj Yuriy Leonidovych** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Lviv Polytechnic National University, Senior Lecturer at the Department of roads and bridges, tel.: (032) 258-25-17; e-mail: ynov@polynet.lviv.ua.

В. І. ГОЛЕУС

## ЗАЛЕЖНІСТЬ ВОДОСТІЙКОСТІ БОРОСИЛКАТНИХ СКЛОФРИТ ВІД ЇХ СКЛАДУ

Експериментально-статистичним моделюванням розроблено рівняння регресії, яке є узагальнюючою формою адекватного опису залежності водостійкості боросилкатних склофрит від їх хімічного складу.

**Ключові слова:** водостійкість, покриття, скло, фрита, склад, вибірка, рівняння регресії.

Экспериментально-статистическим моделированием разработано уравнение регрессии, которое является обобщенной формой адекватного описания зависимости водостойкости боросиликатных склофритт от их химического состава.

**Ключевые слова:** водостойкость, покрытие, стекло, фритта, состав, выборка, уравнение регрессии.

Experimental and statistical modeling developed a regression equation which is a generalized form of the adequate description of the dependence of the water resistance of borosilicate sclopit from their chemical composition.

**Keywords:** water-resistance, coating, glass, frit, composition, sample, the regression equation.

**Вступ.** Для антикорозійного захисту виробів з маловуглецевої сталі широко застосовуються склоемалеві покриття, для яких однією з найбільш важливих експлуатаційних властивостей є стійкість до дії різних хімічних реагентів. Для багатьох сталевих виробів одним з таких реагентів є гаряча вода.

Відомо [1], що основним компонентом емалевих шлікерів для одержання покриттів є склофрити, які визначають експлуатаційні показники емалевих покриттів. Основою для більшості промислових емалевих фрит є скло в оксидній системі  $Me_2O-B_2O_3-SiO_2$  (де  $Me_2O - Li_2O, Na_2O$  та  $K_2O$ ), сумарний вміст вказаних компонентів в склофритах змінюється в межах 65-85 мас. %. Окрім вказаних компонентів, хімічні склади емалей додатково вміщують також наступні компоненти:  $MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, MnO, Fe_2O_3, CoO, CuO, Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, F$  та інші. Враховуючи це, водостійкість та інші властивості промислових емалей, в основному, будуть залежати від вмісту оксидів  $Me_2O, B_2O_3$  та  $SiO_2$  в їх складі.

Постійно зростаючий попит на сталеві вироби з антикорозійними покриттями потребує вдосконалення технології одержання емалевих покриттів з підвищеною стійкістю до дії гарячої води. Обґрунтувати оптимальний склад антикорозійних покриттів можна на основі наукової інформації про взаємозв'язок між водостійкістю склофрит та їх хімічним складом. Проте, в технічній літературі такої узагальненої інформації про хімічну стійкість емалевих фрит та покриттів на їх основі недостатньо. Враховуючи, що вказана інформація для технології антикорозійних емалевих покриттів має важливе прикладне значення, в роботі була поставлена мета - за допомогою експериментально-статистичного моделювання встановити найбільш загальний та стійкий кількісний взаємозв'язок між водостійкістю боросилкатних склофрит та їх хімічним складом.

**Методика проведення досліджень.** Для розробки математичних моделей, які описують залежність водостійкості від складу склофрит, була складена їх експериментальна вибірка з експериментально встановленими значеннями водостійкості. Загальний обсяг вказаної вибірки ( $N$ )

складає 381 склофрит, вміст компонентів в яких змінювався в межах, які наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Граничний вміст компонентів в склофритах експериментальної вибірки (мас.%)

№ з/п	Оксиди	Min	Max	Кількість фрит, що вміщують вказані оксиди
1	SiO <sub>2</sub>	22	74	381
2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	31	256
3	Li <sub>2</sub> O	0	9	78
4	Na <sub>2</sub> O	5	38	381
5	K <sub>2</sub> O	0	26	180
6	MgO	0	4,5	159
7	CaO	0	13	211
8	SrO	0	4	103
9	BaO	0	23	81
10	ZnO	0	6	69
11	CuO	0	3	43
12	MnO	0	7	70
13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	7	70
14	CoO, NiO	0	1	50
15	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	8,5	222
16	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	5	11
17	TiO <sub>2</sub>	0	22	316
18	ZrO <sub>2</sub>	0	17	146
19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	15	268
20	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	6,5	10
21	F, мас.ч. понад 100 мас.ч. скла	0	12,5	187

З даної таблиці випливає, що для більшості дослідних склофрит базовими компонентами є оксиди  $SiO_2-B_2O_3-Na_2O(Li_2O, K_2O)$ , сумарний вміст яких коливається в межах 50-100 мас.% та має наступне середнє значення і середньоквадратичне відхилення  $74,7 \pm 10,1$  мас.%.

Водостійкість склофрит визначалась зерновим методом відповідно до ГОСТ 10134.1-82 [2] і оцінювалася кількістю 0,01н розчину HCl ( $B, \text{см}^3/\text{г}$ ), витраченого на нейтралізацію лугів у водній витяжці. Значення  $B$  для склофрит, які увійшли до складу вибірки, змінювались в межах 0,01...26  $\text{см}^3/\text{г}$  ( $lgB = -2...1,41$ ), а вибіркоче середнє значення  $lgB$  та його

середньоквадратичне відхилення дорівнювало –  $0,68 \pm 0,78$ .

Враховуючи, що залежність водостійкості склофрит від вмісту в них окремих компонентів є складною, то для опису цієї залежності обрано рівняння регресії, до якого, поряд з лінійними ефектами, були включені також квадратичні ефекти та ефекти взаємодії факторів. Загальний вид такого рівняння регресії є наступний:

$$\lg B = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^n a_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \dots \quad (1)$$

де  $B$  – водостійкість склофрит,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;

$a_0, a_i, a_{ii}, a_{ij}$  і т.д. – коефіцієнти регресії;

$x_i$  – вміст компонентів (мас.%).

Коефіцієнти регресії в математичній моделі (1), їх значимість та точність апроксимації вказаним рівнянням експериментальних даних оцінювали за відомими методиками [3].

#### Результати досліджень та їх обговорення.

Статистичний аналіз рівняння регресії показав, що воно достатньо точно апроксимує експериментальні дані і дозволяє розраховувати значення  $\lg B$  з середньою абсолютною похибкою  $\pm 0,15$ . Вказане підтверджується також кореляцією між розрахунковими та експериментальними даними водостійкості дослідних емалевих склофрит (рис. 1).

Розроблене рівняння регресії є узагальнюючою формою адекватного опису залежності від хімічного складу значень  $\lg B$  для склофрит, в яких граничний вміст компонентів відповідає таблиці 1, і дає можливість без додаткових експериментів оцінювати вплив як окремих, так і одночасно декількох компонентів на водостійкість склофрит.

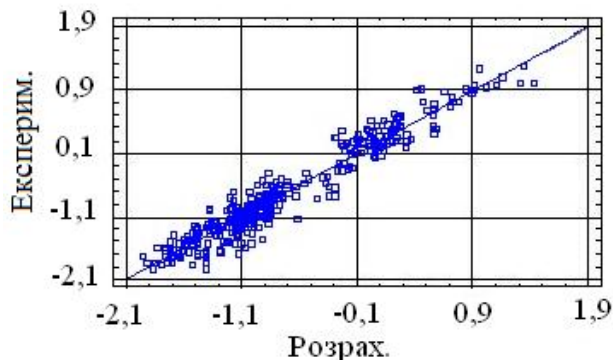
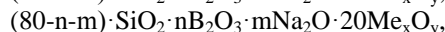
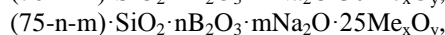
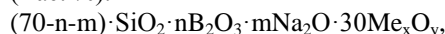


Рис. 1. – Кореляція між розрахунковими та експериментальними даними  $\lg B$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ )

В зв'язку з тим, що властивості боросилікатних емалей, в основному, визначаються вмістом у їх складі базових компонентів, то в роботі з використанням рівняння (1) були виконані розрахункові дослідження залежності водостійкості склофрит від вмісту оксидів  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  та  $\text{Na}_2\text{O}$  в їх складі. В якості модельних було обрано склофрити, які за вмістом базових та додаткових компонентів відповідають ймовірному складу більшості промислових емалей та мають наступні формули (мас. %):



де  $n, m$  – вміст оксидів  $\text{B}_2\text{O}_3$  та  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

$\text{Me}_x\text{O}_y$  – сумарний вміст найбільш ймовірних компонентів промислових склофрит  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ .

На рис. 2 подано графіки залежності водостійкості склофрит при частковій заміні в їх складі вмісту  $\text{SiO}_2$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  та  $\text{Na}_2\text{O}$ .

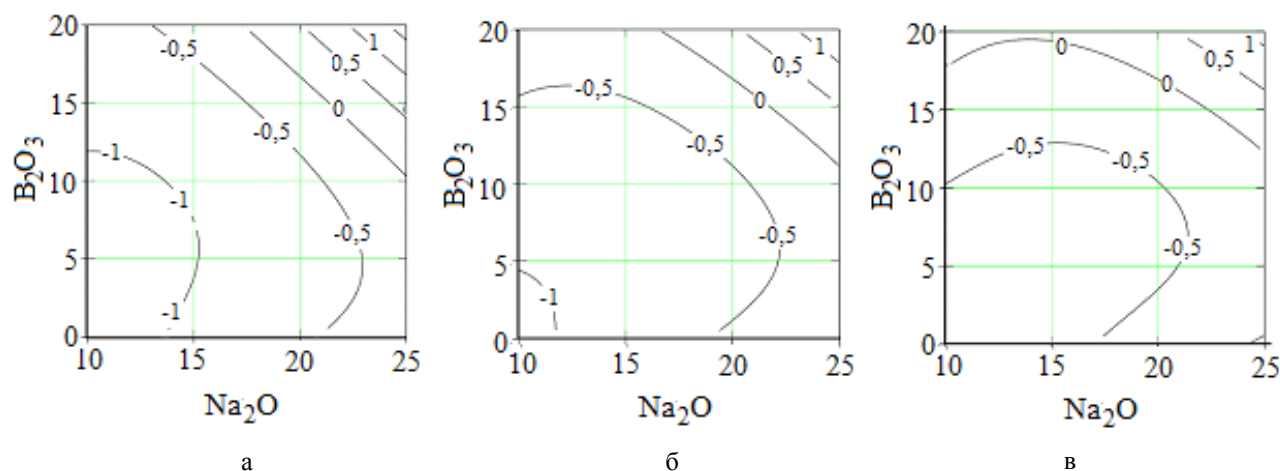


Рис.2. – Залежність  $\lg B$  склофрит від вмісту в їх складі базових компонентів ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ), сумарний вміст яких дорівнює відповідно: а – 70, б – 75, в – 80 мас.%

З наведених на рис.2 даних видно, що заміна у складі склофрит  $\text{SiO}_2$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  та  $\text{Na}_2\text{O}$  та збільшення сумарного вмісту базових компонентів з 70 до 80 мас.% сприяє значному зменшенню їх

водостійкості. Необхідно при цьому відмітити також екстремальний характер залежності водостійкості склофрит при заміні в їх складі  $\text{B}_2\text{O}_3$  на  $\text{Na}_2\text{O}$ . Склофрити з максимальною водостійкістю, яка



відповідає першому гідролітичному класу (ГОСТ 10134.1-82), вміщують у своєму складі 45-50 мас. %  $SiO_2$  і характеризуються співвідношенням між вмістом  $Na_2O$  до  $B_2O_3$ , яке дорівнює 1,0-1,7.

Встановлені закономірності мають практичне значення при розробці нових склофрит для покриттів різного функціонального призначення. Наприклад, для антикорозійного захисту сталевих водонагрівачів та трубопроводів для гарячого водопостачання. Для одержання вказаних покриттів найбільш раціональний вміст базових та додаткових компонентів у склофритах з водостійкістю, яка відповідає першому та другому гідролітичному класу, повинен знаходитись в наступних межах (мас.%):  $SiO_2$  45-55;  $B_2O_3$  5-10;  $Na_2O$  15-20,  $Me_xO_y$  25-30. Розрахункові дослідження впливу окремих компонентів на водостійкість боросилікатної основи показали, що додатково підвищити її водостійкість можна за рахунок оптимізації вмісту у складі склофрит оксидів  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CaO$ ,  $MnO$  та  $Fe_2O_3$ .

**Висновки.** Експериментально-статистичним моделюванням розроблене рівняння регресії, яке є узагальнюючою формою адекватного опису залежності водостійкості боросилікатних склофрит від їх хімічного складу. Розрахунковими дослідженнями обґрунтовано вміст базових та додаткових компонентів в боросилікатних склофритах, які характеризуються найбільшою водостійкістю.

#### Список літератури

1. Брагіна Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий: учебн. пособ. / Л.Л. Брагіна, А.П. Зубехин, Я.И. Белый, В.А. Гузий, Ю.К. Казанов, М.И. Рыщенко, Н.П. Соболев, Е.А. Яценко – Харьков: НТУ "ХПИ"; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
2. ГОСТ 10134.0–82 - ГОСТ 10134. 3 – 82. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Методы определения химической стойкости. Введ. 01.07. 83. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 17 с.
3. Голєус, В.І. Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічної технології: навч. посіб. / В.І. Голєус, О.В. Карасик – Дніпропетровськ: Вид-во «Літограф», 2016. – 160 с.

#### References (transliterated)

1. Bragina L.L., Zubehin A.P., Belyi Y.I., Guzyi V.A., Kazanov U.K., Rischenko M.I., Sobol N.P., Yacenko E.A. *Tehnologiya emalii i zaschitnih pokrytii* [The enamels and coatings technology]. Kharkov, NTU "KhPI"; Novocheerkassk URGTU (NPI) Publ., 2003, 484 p.
2. GOST 10134. 0 – 82 - GOST 10134. 3 – 82 *Steklo neorganicheskoe i steklokristallicheskie materialy. Metodi opredeleniya himicheskoi stoikosti*. Moscow: Izdatelstvo Standartov, 1983. Print
3. Goleus V.I., Karasik O.V. *Matematichne modeluvannya ta optimizacia ob'ektiv himichnoi tehnologii* [Mathematical modeling and optimization of chemical engineering facilities]. Dnepropetrovsk: vidavnicтво "Litograf" Publ., 2016, 160 p.

Надійшла (received) 15.06.2016

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Залежність водостійкості боросилікатних склофрит від їх складу / В. І. Голєус** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 55-57. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

**Зависимость водостойкости боросиликатных стеклофритт от их состава / В. И. Голєус** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 55-57. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

**Water-resistant borosilicate glass-frites dependence on their composition / V. I. Goleus** // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.55-57., Bibliogr.: 3. – ISSN 2079-0821.

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Голєус Віктор Іванович** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри Хімічної технології кераміки та скла, Державний вищий навчальний заклад Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро; тел.: (0562) 47-36-96; e-mail: holvik22@gmail.com.

**Голєус Віктор Іванович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Химической технологии керамики и стекла, Государственное высшее учебное заведение Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепр; тел.: (0562) 47-36-96; e-mail: holvik22@gmail.com.

**Goleus Viktor Ivanovich** – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro; tel.: (0562) 47-36-96; e-mail: holvik22@gmail.com.

**В. І. ГОЛЕУС, Р. І. КИСЛИЧНА, Т. І. НАГОРНА, С. Ю. НАУМЕНКО**

## СКЛОЕМАЛЕВІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ КРУПНОГАБАРИТНИХ СТАЛЕВИХ ВИРОБІВ

Розроблені одношарові емалеві покриття, що характеризуються високими міцністю зчеплення і блиском, гарною оплавленістю, хорошими експлуатаційними та декоративними характеристиками і можуть використовуватись для емалювання крупногабаритних виробів господарчо-побутового і технічного призначення. Встановлено раціональне кількісне співвідношення досліджуваних фрит у складі емалевих покриттів та визначено позитивний вплив наповнювачів на основні характеристики склошару. Досліджено реологічні властивості шлікерів і виявлено їх вплив на якість склопокриттів.

**Ключові слова:** склоемаль, фрита, одношарові покриття, властивості, консистенція шлікеру, міцність зчеплення, крупногабаритні вироби.

Разработаны однослойные эмалевые покрытия, характеризующиеся высокой прочностью сцепления и блеском, хорошими оплавленностью, эксплуатационными и декоративными характеристиками и могут использоваться для эмалирования крупногабаритных изделий хозяйственно-бытового и технического назначения. Установлено рациональное количественное соотношение опытных фритт в составе эмалевых покрытий и определено позитивное влияние наполнителей на основные характеристики стеклослоя. Исследовано реологические свойства шликеров и выявлено их влияние на качество стеклопокрытий.

**Ключевые слова:** стеклоэмаль, фритта, однослойные покрытия, консистенция шликера, прочность сцепления, крупногабаритные изделия.

Developed single-layer enamel coating, characterized by a high adhesive strength and gloss, good sealing, operational and decorative properties and can be used for enamelling of large-sized products for household and industrial uses. Established a rational quantitative relationship experienced as part of the enamel frit coverages and defined a positive impact on the basic characteristics of fillers glass-layer. The rheological properties of the slurries and found their impact on the quality of the glass coatings. We get quality one-layer coating of dark brown color, which have high density, gloss and other performance properties, as evidenced by production tests in the conditions of enamelling plants in the cities of Kerch and Novomoskovsk.

**Keywords:** enamels, frits, single-layer coatings, the consistency of the slurry, the adhesion strength, large-sized products

**Вступ.** Поряд із застосуванням різних захисних та декоративних покриттів все більшого значення набуває одношарове емалювання сталі. У виробництві одношарових емалевих покриттів актуальною є задача зменшення витрат на сировину та електроенергію, а також зниження собівартості готових виробів, що дуже важливо в умовах ринкової економіки.

Особливістю такого емалювання є те, що при відсутності ґрунтового шару, одношарова емаль повинна поєднувати в собі властивості ґрунтового та покривного шарів, тобто зчеплюючі, захисні та декоративні властивості [1].

Одношарове емалювання доцільно використовувати для крупногабаритних виробів, так як воно дозволяє скоротити витрати на сировину та електроенергію, а також знизити собівартість готового виробу та виключає їх деформацію, що виникає внаслідок багаторазового випалу, а також для нагрівальної апаратури, архітектурно-будівельних виробів та побутового газового обладнання: ручки, решітки, духові шафи, при виготовленні емальованих труб різного призначення і т.д. Крім цього, використання одношарового покриття дозволяє отримувати більш якісну поверхню виробів, так як за зменшенням товщини склошару покриття стає більш еластичним та удароміцним.

Жорстка конкуренція емальованих металевих виробів порівняно з іншою продукцією з металів із полімерними і композиційними покриттями обумовлює створення нових складів емалей і склопокриттів.

**Мета роботи.** Отримання одношарового темно-

коричневого покриття з хорошою міцністю зчеплення та блиском шляхом використання в якості основи промислових [2] та розроблених на кафедрі хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» [3] емалевих фрит в різних кількісних співвідношеннях, а також застосування комплексу краших млинових добавок, які також були визначені нами раніше для забезпечення щільного якісного склошару.

### Методика проведення експерименту.

Для отримання дослідних емалей за визначеним рецептом була складена шихта із кварцового піску, бури, фтористого кальцію, глинозему, натрієвої селітри, оксидів кобальту, титану, марганцю і нікелю та залізної окалини, яка плавилась в лабораторних умовах в електричній печі із карбідкремнієвими нагрівачами при температурі 1200-1220 °С протягом 50-53 хв з послідуною грануляцією розплавів на воду.

Емалеві суспензії отримали шляхом мокрого помелу дослідних фрит з необхідними млиновими добавками (глиною часів-ярьською, оксидом кальцію, нітритом натрію, борною кислотою, фосфорнокислим амонієм, сірчанокислим залізом, хлористим калієм та водою). Для емалевих шлікерів, витриманих на старінні протягом 48 год були визначені їх реологічні властивості (тонина помелу, покривна здатність та питома вага), після чого їх наносили на підготовлені до емалювання зразки і випалювали в електричній муфельній печі за наступним режимом: 850 °С, 4 хв.

Міцність на удар проводили на установці для вимірювання ударної міцності дією вільно падаючого



з визначеної висоти ударника на дослідні зразки за ТУ 1396-002-17213088-06 [2].

Товщину випаленого склошару визначали за допомогою портативного магнітного вимірювача «Карандаш», який характеризується широким діапазоном вимірювальних товщин (від 0,05 до 3,5 мм).

Блиск склошару визначали за допомогою блискоміру ФБ-2 [4].

#### Результати експерименту та їх обговорення.

В табл. 1 приведено хімічний склад виробничих та досліджуваних емалей.

Таблиця 1 - Хімічний склад виробничих та дослідних емалей, мас. %

Оксиди	Виробничі емалі		Розроблені емалі	
	Номери емалей			
	ЕСГ-31	ЕСГ-41	№1	№2
SiO <sub>2</sub>	51,1	44,0	50,1	34,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,6	13,5	17,4	21,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	4,5	4,1	-
CaF <sub>2</sub>	5,0	-	6,6	-
Na <sub>2</sub> O	17,1	20,0	20,1	24,0
CoO	0,8	1,0	-	0,6
MnO <sub>2</sub>	2,2	-	-	7,6
TiO <sub>2</sub>	-	1,4	-	3,7
CaO	-	13,0	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,0	-	8,5
NiO	-	0,6	1,7	0,6
F	-	4,95	-	-

Попередньо нами були проведені дослідження по отриманню одношарових покриттів з різним співвідношенням виробничих фрит ЕСГ-21 і ЕСГ-26, мас.ч., а саме: 50:50; 60:40; 40:60 та 30:70 [5]. За результатами оцінювання якості покриттів (щільністю та суцільністю склошару) оптимальним є співвідношення вищевказаних фрит 30:70. Враховуючи властивості виробничих емалей в роботі були використані також емалі ЕСГ-31 і ЕСГ-41 в такому ж співвідношенні та розроблена нами емаль № 1 (табл. 2). Емаль № 2 вводилась на помел фрит в кількості 5,0; 10,0 та 15,0 мас.ч. для забезпечення емалевим покриттям легкоплавкості, гладкого склошару, хорошого блиску та приємного коричневого кольору

Таблиця 2 – Рецепти помелів дослідних фрит, мас.ч.

Матеріали	Номери помелів							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Фрита ЕСГ-31	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Фрита ЕСГ-41	70,0	70,0	70,0	70,0	-	-	-	-
Фрита № 1	-	-	-	-	70,0	70,0	70,0	70,0
Фрита № 2	-	5,0	10,0	15,0	-	5,0	10,0	15,0
Глина часів-ярська	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0

Продовження табл. 2

NaNO <sub>2</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CaO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
KCl	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Вода, мл	67	64	67	67	67	65	64	65

Якість емалевого покриття в значній мірі залежить від реологічних властивостей шлікеру (тонина помелу покривної здатності та питомої ваги) [1,6]. В результаті іонообміну між фритами і водою в останню переходять іони лужних металів і бору, що збільшують концентрацію протиіонів. Цей процес може продовжуватися декілька діб, а в окремих випадках, особливо при багатоборних фритах з концентрацією оксидів натрію або калію у складі фрит до 18-25 %, в дисперсійну рідину переходить до 35-40 % усіх протиіонів, необхідних для забезпечення нормальних реологічних властивостей шлікера [1]. Нами досліджені вказані властивості та визначено їх вплив на якість склошару. Результати визначень приведені в табл. 3.

За консистенцією (тонина помелу питома вага) дослідні шлікери майже не відрізняються між собою (табл. 3), однак, при нанесенні на зразки відмічається більш інтенсивне стікання емалевих шлікерів з меншою тониною помелу (№ 3,4,7 і 8). Емалеві покриття випалювали за зазначеним вище режимом, а характеристики їх представлені в табл. 4 та на рис. 1 і 2.

Таблиця 3 – Властивості дослідних шлікерів

№ шлікеру	Характеристика шлікеру	Тонина помелу за Лисенко, мл	Покривна здатність г/дм <sup>2</sup>	Питома вага г/см <sup>3</sup>
1	Рівномірно розподіляється по площі зразка, без напливів і потовщень	15	6,2	1,62
2	Рівномірно розподіляється по площі зразка, без напливів і потовщень	16	6,8	1,66
3	Наноситься на підготовлений зразок задовільно, відмічається одинарні пухирі при перемішуванні шлікеру, незначне його стікання	12	7,0	1,64
4	Наноситься на підготовлений зразок задовільно, відмічається одинарні пухирі при перемішуванні шлікеру, незначне його стікання	13	6,0	1,63

Продовження табл. 3

5	На зразки наноситься без напливів, задовільної консистенції	17	7,2	1,71
6	При перемішуванні присутні одинарні дрібні пухирі, наноситься добре	16	6,5	1,63
7	Задовільна покривна здатність, незначне стікання шлікеру	11	6,2	1,60
8	Незначне стікання шлікеру зі зразка та одинарні дрібні пухирі	12	6,0	1,64

Аналіз якості склошару дослідних покриттів показує, що раціональною тониною помелу шлікерів за Лисенко є 16,0 мл, покривна здатність складає 6,5-6,8 г/дм<sup>2</sup> та питома вага 1-63-1,66 г/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 4 – Характеристики одношарових покриттів

Властивості	Номери покриттів							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Товщина випаленого склошару, мм	0,18	0,12	0,19	0,16	0,17	0,17	0,2	0,15
Міцність зчеплення, %	99,9	99,0	98,0	98,0	98,0	98,5	98,0	97,0
Площа прогарів, %	4,0	6,0	7,0	8,0	0,5	0,5	0,5	1,0
Блиск склошару, %	73	76	82	84	76	75	81	83

Результати визначення властивостей одношарових покриттів свідчать про те, що всі отримані емалеві покриття мають блискучий, темно-коричневий гладкий склошар, товщиною 0,12-0,20 мм, на деяких з них відмічаються незначні дрібні уколи. Слід відмітити, що зі збільшенням у складі емалевої суспензії (покриття № 1-4) вмісту легкоплавкої емалі № 2 збільшується і кількість прогарів та дещо знижується міцність зчеплення емалі зі сталлю (рис. 1). Емалеві покриття (№ 5-8) з вмістом 70,0 мас.ч. розробленої фрити № 1 відрізняються незначною кількістю прогарів (0,5-1,0 %), але дещо нижчою міцністю зчеплення в порівнянні з покриттями № 1-4, що отримані лише на основі промислових фрит, до складу яких входить значна кількість дорогокоштуючого оксиду кобальту (0,8-1,0 мас. %) (рис. 1).

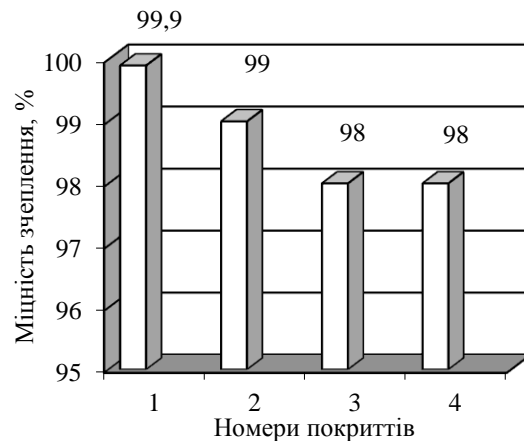


Рис. 1 – Залежність міцності зчеплення дослідних покриттів від вмісту у їх складі легкоплавкої емалі № 2 (по табл. 2)



Рис. 2 – Залежність кількості прогарів дослідних покриттів від вмісту у їх складі легкоплавкої емалі № 2 (по табл. 2)

Технологія приготування емалевих шлікерів за мокрим способом іноді передбачає використання певних добавок, а саме наповнювачів-тугоплавких речовин: кварцового піску, польового шпату, перліту та ін. з метою регулювання властивостей, як самих суспензій, так і режиму випалу покриттів. Вибір наповнювачів пояснюється кінцевим результатом, який треба отримати, в даному випадку – покращення міцності зчеплення і якості безгрунтового склоемалевого покриття. З цією метою для вилучення прогарів на покриттях кращих складів, а такими є № 2 та № 6, досліджувався вплив наповнювачів, а саме: кварцового піску та Ново-полтавського граніту (мас. %: 74,14 SiO<sub>2</sub>; 12,93 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,07 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,39 TiO<sub>2</sub>; 1,75 CaO; 0,68 MgO; 3,25 Na<sub>2</sub>O; 5,3 K<sub>2</sub>O; 0,6 пп). Вказані наповнювачі містять тугоплавкі компоненти, які вірогідно розширюватимуть інтервал випалу покриттів та сприятимуть повноцінному протіканню фізико-хімічних процесів на межі «метал-емаль» і забезпечуватимуть підвищену міцність зчеплення склошару та зменшення кількості прогарів на покриттях. Помели здійснювали за рецептами табл. 2 та додатково вводили наповнювачі (табл. 5). Випал

зразків проводили в лабораторних і заводських умовах.

Таблиця 5 – Млинові добавки у складі емалевих суспензій, мас.ч.

Матеріали	Номери шлікерів							
	2-1	2-2	2-3	2-4	6-1	6-2	6-3	6-4
Кварцовий пісок	5,0	10,0	-	-	5,0	10,0	-	-
Ново-полтавський граніт	-	-	5,0	10,0	-	-	5,0	10,0
Властивості покриттів								
Кількість прогарів, %	-	-	-	-	-	-	0,6	0,8
Міцність зчеплення, %	99,9	99,5	99,0	99,0	99,2	99,0	98,6	98,0

При введенні наповнювачів (кварцового піску та Ново-полтавського граніту) характеристики шлікерів майже не змінилися. Слід відмітити, що вказані добавки позитивно вплинули на якість покриттів, прогари взагалі відсутні на покриттях з вмістом кварцового піску, бо він надає незначної тугоплавкості склошару, та незначно збільшилась їх кількість і з вмістом граніту (табл. 5).

За комплексом властивостей кращими покриттями, випаленими як в умовах лабораторії, так і в умовах ТОВ „Новомосковський посуд” (за режимом випалу – 710-820-850-860-850-820-800 °С зі швидкістю руху конвеєра 2,9 м/хв) є покриття № 2-1, та № 6-1, які характеризуються гладким, щільним, блискучим склошаром, без прогарів, є присутніми одиничні незначні прищі. Вірогідно це пов'язано з більш довготривалим промисловим випалом покриттів.

Останнє сприяло випробуванню вказаних емалей також і на іншому підприємстві – в емальцеву Керченського металургійного комбінату. Але, із-за відсутності необхідної кількості розробленої емалі №6, випробування поки що проводили на виробничих фритах з додаванням 5,0 мас.ч. легкоплавкої фрити №2. Характеристики шлікеру наступні: тонина помелу за Лисенко – 10 мл; покривна здатність – 6,0-7,0 г/дм<sup>2</sup>; питома вага 1,64 г/см<sup>3</sup>, відмічається гарне приставання шлікеру. Випалювались плоскі деталі, а також кухлі (ємністю 1 літр) на покривній печі в інтервалі температур 830-860 °С та на лінії „Декор” (тобто, при дещо нижчій температурі). Отримали дуже якісні покриття з хорошою міцністю зчеплення (5-6 балів) за 7-ми бальною шкалою. Товщина випаленого покриття складала 0,13 мм. Щільні, гладкі, блискучі темно-коричневого кольору емалеві одношарові покриття прийняті співробітниками комбінату до більш широких випробувань з подальшим застосуванням їх при емальванні сталевих, особливо крупногабаритних виробів господарчо-побутового призначення.

**Висновки.** Проведені дослідження підтверджують актуальність розробки одношарових

склоемалевих покриттів для крупногабаритних виробів господарчо-побутового і технічного призначення. Було розроблено нові склади емалей темно-коричневого кольору шляхом коригування хімічного складу базових фрит і шлікерних мас. Виявлено вплив певних млинових добавок на реологічні властивості емалевих суспензій та якість покриттів.

Застосовуваний комплекс електролітів покращує шлікерні властивості суспензій: криючу здатність та питому вагу. Наповнювачі (кварцовий пісок та Ново-полтавський граніт) позитивно впливають на зменшення кількості прогарів та покращення міцності зчеплення склошару. Отримано якісні одношарові склоемалеві покриття темно-коричневого кольору, які відрізняються високими щільністю, блиском та іншими експлуатаційними властивостями, що підтверджується проведеними виробничими випробуваннями в умовах емальовальних цехів міст Новомосковська і Керчі.

#### Список літератури

1. Брагіна Л. Л. Технологія емалі і захисних покриттів / Л. Л. Брагіна, А.П.Зубехин і др. – Харьков: НТУ, "ХПИ", Новочеркаск, ЮРІТУ (НПІ), 2003. – 484 с.
2. ДСТУ 3276-95. Посуда стальная эмалированная. Общие технические условия. Введ. 1997.01.01. – К.: Изд-во стандартов Украины, 1997.-21 с.
3. Пат. 83763 Україна, МПК<sup>7</sup> С 03 С 8/02, С03С 8/14 Маса для одержання одношарових склоемалевих покриттів та спосіб її приготування / Білий Я. І., Кислична Р. І., Нагорна Т. І. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ "Укр. держ. хім.-техн. ун-т." - № а 200701372; заявл. 09.02.07; опубл. 11.08.08, Бюл. № 15 – 5 с.
4. Блескомер фотометрический ФБ-2. техническое описание и инструкция по эксплуатации – М.: ВНИИ полиграфия, 1984.-24 с.
5. Білий Я. І. Одношарові темнозбарвлені покриття для сталі / Я. І. Білий, Т. І. Нагорна, Р. І. Кислична, В. О. Косухін // Наук.-практ. конф. „Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів”. – м. Львів, 25-26 вересня, 2009 р., С. 77.
6. ТИ 245-Э-01-03. Технологическая инструкция по производству эмалевых фритт и шликеров. – Введ.10.02.2008 г.- Из-во ОАО «Новомосковский трубный завод», 2008.-53 с.

#### References(transliterated)

1. Beck R. Y. *Issledovanie electroosagdeniya zolota, serebra i medi is tiomochevinykh i zianistykh electrolitov na obnovlyаемом electrode* [Research of electroprecipitation of gold, silver and copper into thiourea and cyanide electrolytes on update electrode]: syn. dis. for the degree of doc. of chem. sciences: special. 02.00.05 "Electrochemistry". Moscow, 1978, 32 p.
2. Purine V. A., Cera V. A., Ozola E. A. *Complexniye electrolity v galvanotechnike* [Complex electrolytes in electroplating]. Riga, Liesma Publ, 1978, 264 p.
3. Pytnitsky I. V., Suhan V. V. *Analiticheskaya khimiya serebra* [Analytical chemistry of silver]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 264 p.
4. Photometric gloss meter SE-2. datasheet and user manual - Moscow: Institute of Printing, 1984.-24.
5. Bily J. I. Odnosharovi temnozabarvleni pokryttya for stali. / J. I. Bily, T. I. Nagorny, R. I. Kislichnaya, VO Kosuhin // Nauk.-Pract. Conf. "Suchasni tendentsii rozvitku i virobntstva silikatnih materialiv". - Lviv, 25-26 Veresnya 2009 p, P. 77.
6. ТИ 245-Е-01-03. Technological instruction on production of enamel frits and slurries. - Vved.10.02.2008 g.- Out of JSC "Novomoskovsk Pipe Plant", 2008.-53.

Надійшла (received) 20.06.16

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Склоемалеві покриття для крупногабаритних сталевих виробів/ В. І. Голєус, Р. І. Кислична, Т. І. Нагорна, С. Ю. Науменко** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 58-62. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Стеклоэмалевые покрытия для крупногабаритных стальных изделий / В. И. Голєус, Р. И. Кисличная, Т. И. Нагорная, С. Ю. Науменко** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 58-62. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Glass-coatings for large steel products / V. I. Goleus, R. I. Kislichnaya, T. I. Nagornaya, S. Y. Naumenko** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.58-62. – Bibliogr.: 6. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Голєус Віктор Іванович** – перший проректор ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету, завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла, доктор технічних наук, професор; роб. тел. (0562) 47-38-96; e-mail: holvik22@gmail.com.

**Goleus Victor Ivanovich**- First Prorector, Ukrainian State University of Chemical Technology. Public higher education institution, Head of the Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass, Doctor of Technical Sciences, Full Professor; tel.: (0562) 47-38-96; e-mail: holvik22@gmail.com.

**Кислична Раїса Іванівна** – кандидат технічних наук, науковий співробітник кафедри хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету»; роб. тел. 47-38-96; e-mail: Steklopatent@mail.ru

**Kislichnaya Raisa Ivanivna**- Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Ukrainian State University of Chemical Technology. Public higher education institution, Research Officer; tel.: (0562) 47-38-96; e-mail: Steklopatent@mail.ru

**Нагорна Тетяна Іванівна** - кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету»; роб. тел. 47-38-96, e-mail: nagornayanti@mail.ru

**Nagornaya Tetyana Ivanivna**- Candidate of of Technical Sciences (Ph. D), Ukrainian State University of Chemical Technology. Public higher education institution, Docent, tel.: (0562) 47-38-96; e-mail: nagornayanti@mail.ru.

**Науменко Світлана Юрійвна** - кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету»; роб. тел. 47-38-96, e-mail: naumenko.su@gmail.com.

**Naumenko Svitlana Yuriiwna**- Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Ukrainian State University of Chemical Technology. Public higher education institution, Docent, tel.: (0562) 47-38-96; e-mail: naumenko.su@gmail.com.

**О.Г. ДРЮЧКО, Д.О. СТОРОЖЕНКО, Н.В. БУНЯКІНА, Б.О. КОРОБКО, І.О. ІВАНИЦЬКА, А.М. ПАЩЕНКО**

## **ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕТВОРЕНЬ В РЗЕ-ВМІСНИХ СИСТЕМАХ НІТРАТНИХ ПРЕКУРСОРІВ У ПІДГОТОВЧИХ ПРОЦЕСАХ ФОРМУВАННЯ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів авторами вивчено природу й особливості хімічної взаємодії, гетерогенних рівноваг (25-65°C) структурних компонентів у водно-сольових системах нітратів неодиму і магнію, кальцію, стронцію, барію, як модельних системах нітратів рідкісноземельних елементів й елементів ІА групи періодичної системи, що нині широко використовуються у синтезах, технологічних регламентах створення на їхній основі матеріалів різного призначення із заданим комплексом структурно-чутливих характеристик. Виявлена низка особливостей і закономірностей у їхній сукупній поведінці. Протікаючі конкуруючі реакції є сильнодіючим технологічним фактором, що суттєво впливає на зміну активності структурних форм  $\text{Ln}^{3+}$ .

**Ключові слова:** рідкісноземельні елементи, магній, лужноземельні метали, нітрати, комплексоутворення, водно-сольові системи, властивості.

С использованием комплекса физико-химических методов авторами изучены природа и особенности химического взаимодействия, гетерогенных равновесий (25-65°C) структурных компонентов в водно-солевых системах нитратов неодима и магния, кальция, стронция, бария как модельных систем нитратов редкоземельных элементов и элементов ІА группы периодической системы, которые сейчас широко используются в синтезах, технологических регламентах получения на их основе материалов разного предназначения с заданным комплексом структурно-чувствительных характеристик. Выявлен ряд особенностей и закономерностей в их совместном поведении. Протекающие конкурирующие реакции являются сильнодействующим фактором существенно влияющим на изменение активности структурных форм  $\text{Ln}^{3+}$ .

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, магний, щелочноземельные металлы, нитраты, комплексобразование, водно-солевые системы, свойства.

With the use of complex physical and chemical methods the authors studied the nature and characteristics of chemical interaction of heterogeneous equilibria (25-65°C) structural components in water-salt systems neodymium nitrate and magnesium, calcium, strontium, barium, as model systems of nitrate of rare earth elements and elements of ІА group periodic system, now widely used in the synthesis, technical regulations the creation based on these materials for various purposes with predetermined complex structure-sensitive characteristics. Revealed differences in the behavior of the structural components in the systems of the lanthanide cerium and yttrium subgroups. Differences in the nature of their interaction with the differences in staging, differences in the characteristics and patterns of flow. In systems of rare earth elements nitrate and Mg, Ca, Sr, Ba only in magnesium systems in the temperature range of existence solvents are congruently soluble  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . However, in other systems - the new solid phase do not form (evtonichnogo type system). The resulting competing reactions are potent technological factor significantly impacting on change of activity of structural forms  $\text{Ln}^{3+}$ .

**Keywords:** rare earth elements, magnesium, alkaline earth metals, nitrates, complexation, water-salt systems, property.

**Вступ.** Багатокомпонентні оксидні конструкційні і спеціального призначення матеріали зі змішаною електронною й кисневою провідністю, швидким іонним транспортом на сьогодні відіграють важливу роль у системах взаємного перетворення різних форм енергії, киснево-провідних матеріалах для конверсії природного газу, паливних елементах, багатьох каталітичних і магнітних системах, кисневих мембранах, як матеріали для високотемпературних електродів, нагрівальних елементів, у газових сенсорах тощо. Серед цих багатофункціональних матеріалів найбільше застосування знаходять складні оксиди зі структурою перовскіта  $\text{ABO}_3$  та подвійного перовскіта  $\text{A}_2\text{MeB}_2\text{O}_{6,\delta}$ , що містять у вузлах А лантаніди, а у вузлах В - атоми d-металу. Ці сполуки є абсолютними лідерами, як за масштабом застосування, так і стосовно уваги до них з боку дослідників [1 - 11].

Системні дослідження будови, фундаментальних властивостей, дефектної структури й кисневої нестехіометрії перовскітоподібних фаз з частковими ізоморфними заміщеннями в підрешітках А і В на інші елементи вказують, що такі модифікації призводять до істотної зміни всіх цільових характеристик цих сполук (електричних, магнітних,

каталітичних та інших властивостей).

Пропоноване дослідження є результатом аналізу відомостей про системні дослідження, виконані за останні 15 років, і присвячені вивченню кисневої нестехіометрії, дефектної структури, технології одержання й обумовлених ними властивостей перовскітоподібних оксидів РЗЕ (Ln), магнію, лужноземельних елементів (Ca, Sr, Ba) і d-металів (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, ін.).

Більшість досліджень РЗЕ-вмісних складних оксидів спрямовані, головним чином, на вивчення широкого спектру фізичних властивостей, а технології виготовлення дрібнодисперсних таких матеріалів приділяється недостатньо уваги, хоча вона є невід'ємною частиною створення ефективних матеріалів та відіграє виняткову роль у формуванні різних структурно-чутливих властивостей.

Нині з'ясовуються способи керування технічними параметрами таких матеріалів шляхом вибору складу, умов синтезу і наступного оброблення. Широта функціональних задач, принципів і способів їхнього вирішення, відсутність матеріалів, що повністю задовольняють весь комплекс технічних і технологічних вимог обумовлюють відсутність універсальних методів їхнього вирішення. Одержання

досконалих таких матеріалів зумовлює використання нанорозмірних частинок речовин – складових компонентів технологічних сумішей, а це, у свою чергу, підвищує інтерес до низькотемпературних способів їхнього синтезу «хімічними методами» із використанням рідких багатокомпонентних нітратних систем.

Існуючі способи отримання перовскітів складні й трудомісткі, часто дають продукти з низькими значеннями питомої поверхні й виявляють властивості, що не відповідають вимогам багатьох можливих напрямів застосувань. Нині для одержання перовскітів використовують традиційну керамічну технологію, методи співсаджень, золь-гель, складних ефірних полімерних попередників (методика Пекіні, синтез керамічних порошоків), гліцин-нітратний, механохімічний, плазмохімічний та інші. Одним з нових перспективних підходів є використання в процесі синтезу стадії мікрохвильового оброблення прекурсорів.

Слід також зазначити, що комбіноване використання методів «м'якої хімії» для синтезу багатокомпонентних оксидів у сучасному виконанні – це потужний арсенал, концентроване спрямування зусиль на одночасне вирішення цілої низки невід'ємно важливих складових завдань (іноді суперечливих) та знаходження ефективних шляхів їхнього фундаментального, технічного та технологічного вирішення. Це дає можливість поєднувати:

- одержання дрібно розмірних складових багатокомпонентних систем;
- здійснення легкої гомогенізація реакційних систем;
- безпосередню взаємодію структурних компонентів у предоставленому реакційному просторі;
- легкість підбору складу й умов реалізації таких процесів;
- проведення перетворень з великими швидкостями (і навіть за ланцюговим механізмом);
- енергетичну низькозатратність технологічних схем таких перетворень, малої енергії активації реагуючих речовин;
- легкість апаратурної їх реалізації простими засобами;
- вплив техніко-технологічних чинників і способів одержання на варіювання комплексу вихідних цільових властивостей та досконалість будови продуктів синтезу.

Тому набуті новітні знання й технічні можливості піднімають на більш високий рівень досконалість, відтворюваність, прогнозованість характеристик таких синтезованих продуктів та відкривають нові перспективи їхнього практичного застосування.

Наведені методи ґрунтуються на виділенні цільових продуктів з різною дисперсністю частинок нанорозмірів (20 – 60 нм), що не забезпечується керамічною технологією (100 нм і вище), за рахунок різних хімічних реакцій взаємодії між структурними компонентами систем із водних розчинів солей, які

містять катіони різних металів у необхідному співвідношенні. Як приклад, на рис. 1 наведена послідовність новітніх операцій приготування перовскітоподібних оксидних фаз РЗЕ і 3d-елементів каталітичного призначення провідними корейськими компаніями [11]. За таким регламентом відсутність помольних операцій при підготовці вихідної шихти забезпечує високу чистоту кінцевих продуктів.

**Мета роботи.** Метою проведення цієї роботи було дослідження кооперативних процесів взаємодії між структурними компонентами у ході формування перовскітоподібних оксидних фаз рідкісноземельних і перехідних елементів у підготовчих стадіях з використанням нітратів елементів різної електронної структури та знаходження можливих прийомів впливу на рідкофазні і твердофазні системи, основаних на термічній активації реагентів, з метою відтворення їх структурно-чутливих характеристик.

Одержані власні результати та відомості за тематикою дослідження вказують на можливість керування фізичними властивостями РЗЕ-вмісних багатокомпонентних перовскітоподібних фаз варіюванням розміром частинок як за рахунок використання методів формування, так і за рахунок зміни температури й інших технологічних факторів їхнього синтезу.

Таке вивчення уможливує розуміння особливостей і можливостей конкретних регламентів формування структурно-чутливих фізичних властивостей твердих розчинів перовскітоподібних оксидів, перспективних для практичного використання. При цьому, встановлена розмірна залежність найбільш значущих властивостей таких матеріалів дає відповідь, чи необхідно одержувати даний матеріал (клас матеріалів) з нанодисперсною структурою та як змінити його склад, вміст чи спосіб формування для отримання відчутних змін в його структурі, морфології, властивостях.

Найновітніші дані про результати подібних досліджень далеко нерівноцінні, у ряді випадків вони зумовлені великими експериментальними складнощами, часом носять суперечливий характер і не дають повного уявлення про комплексують здатність рідкісноземельних елементів у подібних об'єктах. Однозначній інтерпретації перебігу вище вказаних процесів часто заважає також інконгруентний характер розчинності (плавлення) утворюваних проміжних фаз, одночасне співіснування декількох метастабільних форм продуктів термолізу; утворення гетеро-фаз, залежність їхньої форми існування від передісторії самого процесу (можливий аморфний чи погано закристалізований стан прекурсорів [10]), складність процесів, протікаючих на границях зерен у полікристалічних системах, які визначаються особливостями хімічної взаємодії компонентів систем, нерівноважністю протікання перетворень та наявністю лімітуючих їх стадій та іншими існуючими чинниками. Тому наявні відомості щодо стану і можливих напрямків удосконалення технологій створення оксидних РЗЕ-вмісних поліфункціональних матеріалів, існуючі вимоги до

їхньої стабільності й відтворюваності властивостей ініціювали проведення нашого дослідження.

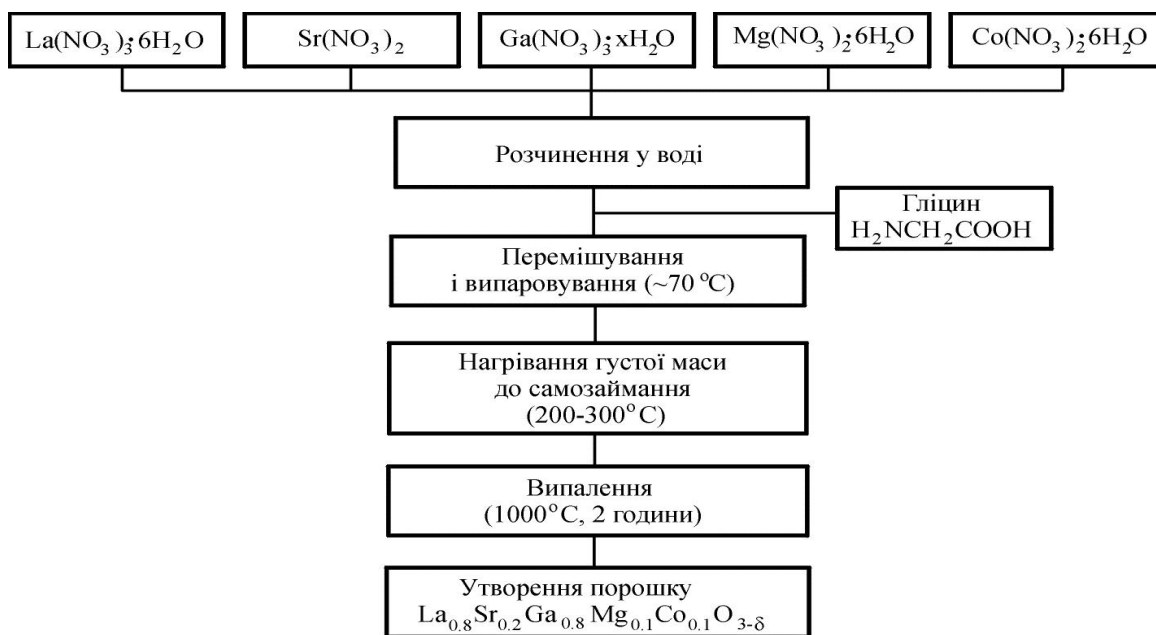


Рис. 1 – Послідовність операцій формування перовскітоподібних оксидних фаз  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  гліцин-нітратним методом

**Методика проведення експерименту.** У роботі для оцінки можливості керування вказаними процесами й одержання матеріалів із заданими властивостями у якості модельних вивчені системи  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (Me – Mg, Ca, Sr, Ba; Ln – Nd) (див. табл. 1, 2, рис. 2, 3), компоненти яких задають технічні характеристики продукту синтезу або модифікують його фізичні властивості. Вибір для дослідження нітрату неодиму (як представника рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи) обумовлений існуючими статистичними даними про найбільшу вірогідність зміни складу чи структури сполук, утворюваних неодимом, при переході по природному ряду від лантану до лютецію. Вибір значень температурних перерізів 25, 50, 65°C для вивчення ізотерм розчинності систем обумовлений нестійкістю гексагідрата нітрату неодиму і початком плавлення його у кристалізаційній воді при 68°C, вище якої він перебуває у рідкому сильно в'язкому метастабільному стані.

Для з'ясування характеру хімічної взаємодії і фазових рівноваг у водно-солевих системах досліджуваних нітратів (прекурсорів багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів) у повних концентраційних співвідношеннях в температурному діапазоні існування розчинів використаний метод добавок, описаний в [12, 13] і оснований на дослідженні розчинності як однієї з властивостей найбільш „чутливих“ до виявлення фазових перетворень у системах, що є одночасно параметром їхнього стану, і до того ж простими доступними нині експериментальними методами. Метод дозволяє знайти межі саморозвитку, до яких прямує у конкретних умовах в рівноважному стані ізольована система заданого складу. З метою підвищення достовірності одержуваних даних

використане одночасне комплексне дослідження розчинності компонентів систем, густини і відносного показника заломлення світла їхніх розчинів. Виявлена добра узгодженість одержаних результатів. Рівновага фаз досягалася протягом 1-2 діб. У якості вихідних солей використовували гідратовані і безводні нітрати вказаних елементів марки «ч.д.а.».

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз, «залишків» проводили на вміст іонів  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Вміст  $\text{Ln}^{3+}$  визначали трилонометрично;  $\text{Mg}^{2+}$  – об'ємним методом;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  – комплексонометричним титруванням замісника у фільтраті, звільненого від  $\text{Ln}^{3+}$  аміачним буфером. Одержані експериментальні дані з вивчених систем для окремих іонів перераховувались на сольовий вміст, узагальнювались, зводились у таблиці 1, 2 і згідно з принципом відповідності наносились на політермічні діаграми розчинності систем (рис. 2, 3). Графічне відображення складу твердих фаз, що утворюються в системах, проводили за Скрейнемакерсом [12, 13]. Хімічний аналіз виділених в монокристалічному вигляді подвійних нітратів підтверджує співвідношення між масами елементів у наведених вище формулах. Їхню індивідуальність підтверджували також кристалооптичним, рентгенофазовим, термографічним, ІЧ-спектрометричним та іншими методами аналізу.

**Результати експерименту та їхнє обговорення.** У системах з використанням комплексу фізико-хімічних методів встановлено закономірності комплексоутворення лантанодів; кількість, склад, характер розчинності, температурні та концентраційні межі кристалізації фаз; побудовано політермічні діаграми розчинності (як приклад, див. рис. 2, 3).

Дані про характер взаємодії структурних компонентів у системах нітратів елементів церієвої

підгрупи і Mg, Ca, Sr, Ba свідчать про те, що лише у розчинні  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в інших – нові магнезійних системах в температурному інтервалі тверді фази не утворюються (системи евтонічного існування розчинів утворюються конгруентно типу)

Таблиця 1 – Данні з вивчення фазових рівноваг у системі  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 25 – 65°C

t, °C	Точки складу	Насичений розчин				Склад «залишку», мас. %		Тверді фази*
		Склад, мас. %		Властивості		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d x 10 <sup>3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	n			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
25	1 A <sub>1</sub>	41,69	0,00	1,389	1,4100	57,61	0,00	A
	2					56,60	0,89	Te ж
	3					49,50	9,26	A+B
	4 } B <sub>1</sub>	41,16	1,21	1,394	1,4104	40,93	23,74	Te ж
	5 }					31,27	39,05	B
	6	34,99	8,87	1,192	1,4073	30,02	40,86	Te ж
	7	24,83	23,55	1,469	1,4166	31,06	41,74	« - »
	8	16,26	35,81	1,698	1,4342	29,37	41,00	« - »
	9	7,44	48,33	1,739	1,4417	27,97	42,49	« - »
	10					27,8	42,81	« - »
	11 } C <sub>1</sub>	4,18	55,29	1,982	1,4532	7,81	66,30	B+B
	12 }					1,17	72,02	B
	13 D <sub>1</sub>	0,00	58,49	1,887	1,4551	0,00	75,25	B
50	1 A <sub>2</sub>	45,35	0,00	1,383	1,4129	57,80	0,00	A
	2					56,62	0,00	Te ж
	3					53,84	6,95	A+B
	4 } B <sub>2</sub>	43,64	1,96	1,467	1,4144	44,10	18,78	Te ж
	5 }					37,32	27,83	« - »
	6	38,75	5,42	1,417	1,4112	30,61	39,61	B
	7	30,88	16,06	1,460	1,4141	29,86	40,09	Te ж
	8	21,70	32,39	1,561	1,4253	28,18	41,03	« - »
	9	13,68	43,35	1,718	1,4382	27,16	42,67	« - »
	10	8,67	51,20	1,727	1,4472	26,62	44,23	« - »
	11					26,23	45,14	« - »
	12 } C <sub>2</sub>	2,73	62,90	1,900	1,4659	17,50	54,83	B+B
	13 }					3,93	68,04	Te ж
	14 D <sub>2</sub>	0,00	66,16	1,974	1,4667	0,00	75,28	B
65	1 A <sub>3</sub>	48,52	0,00			57,45	0,00	A
	2					56,39	2,64	A+B
	3 } B <sub>3</sub>	45,94	1,99			48,68	11,48	A+B
	4 }					34,50	32,86	Te ж
	5	40,67	6,63			29,35	39,33	B
	6	24,96	27,58			26,96	41,40	Te ж
	7	11,16	47,11			27,83	42,87	« - »
	8					19,39	54,99	B+B
	9 } C <sub>3</sub>	2,29	68,27			5,19	68,97	Te ж
	10 }					0,84	73,30	« - »
	11 D <sub>3</sub>					0,00	75,26	B

\* A –  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; B –  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; B –  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Таблиця 2 – Данні з вивчення фазових рівноваг у системі  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 25 – 65 °С

t, °С	Точки складу	Насичений розчин				Склад „залишку”, мас, %		Тверді фази*	
		Склад, мас, %		Властивості		Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
		Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d x 10 <sup>3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	n				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
25	1 A <sub>1</sub>	44.6	0.00	1.539	1.4068	99.87	0.00	А	
	2	41.66	5.12	1.541	1.4084	99.32	0.00	“-”	
	3	30.71	17.66	1.547	1.4129	97.56	0.79	“-”	
	4	20.86	29.99	1.550	1.4164	95.87	1.52	“-”	
	5	12.58	41.84	1.569	1.4299	95.60	1.69	“-”	
	6					95.72 52.50 19.05	2.80 34.84 59.51 70.62	“-”	
	7 } B <sub>1</sub>	5.94	56.97	1.873	1.4548			A+B	
	8 } 9 }							“-” “-”	
		10 C <sub>1</sub>	0.00	58.49	1.887	1.4551	0.00	75.25	Б
	50	1 A <sub>2</sub>	48.03	0.00	1.487	1.4055	99.91	0.00	А
2		39.75	10.75	1.544	1.4079	99.23	0.57	“-”	
3		29.35	20.28	1.589	1.4184	97.57	1.39	“-”	
4		14.38	43.08	1.623	1.4298	96.45	1.87	“-”	
5						94.90 13.73 7.26	3.40 64.75 9.76	“-”	
6 } B <sub>2</sub>		3.88	65.34	1.850	1.4691			“-”	
7 }								“-”	
		8 C <sub>2</sub>	0.00	66.16	1.974	1.4667	0.00	75.28	Б
65	1 A <sub>3</sub>	48,60	0,00			99,92	0,00	А	
	2	33,85	13,40			98,23	0,69	“-”	
	3	25,84	23,91			98,11	0,85	“-”	
	4	10,93	40,17			97,50	1,38	“-”	
	5	4,97	53,11			95,85	1,69	“-”	
	6	2,35	61,72			95,30	2,18	“-”	
	7					94,89 10,39 3,64	2,23 67,78 72,88	“-”	
	8 } B <sub>3</sub>	2,52	68,39					A+B	
	9 }							“-”	
		10 C <sub>3</sub>	0,00	71,58			0,00	72,26	Б

\* А – Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Б – Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O.

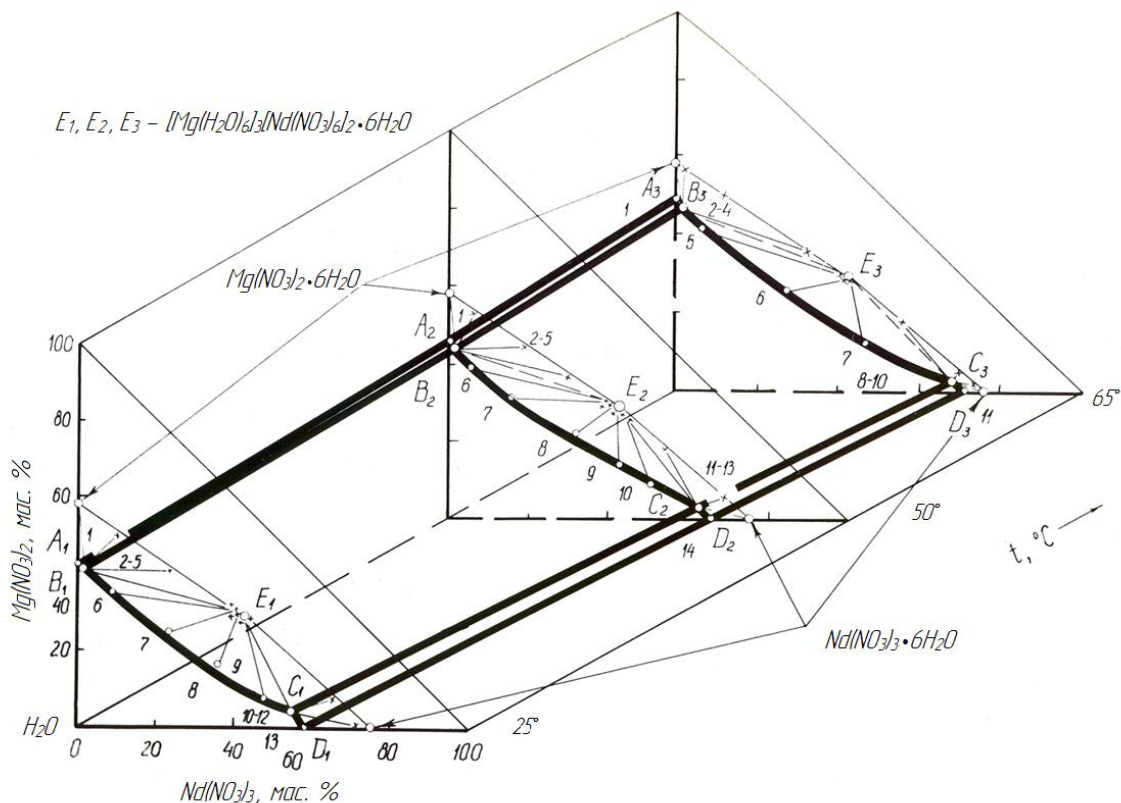


Рис. 2 – Політерма розчинності системи  $Mg(NO_3)_2 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$  при 25 – 65°C

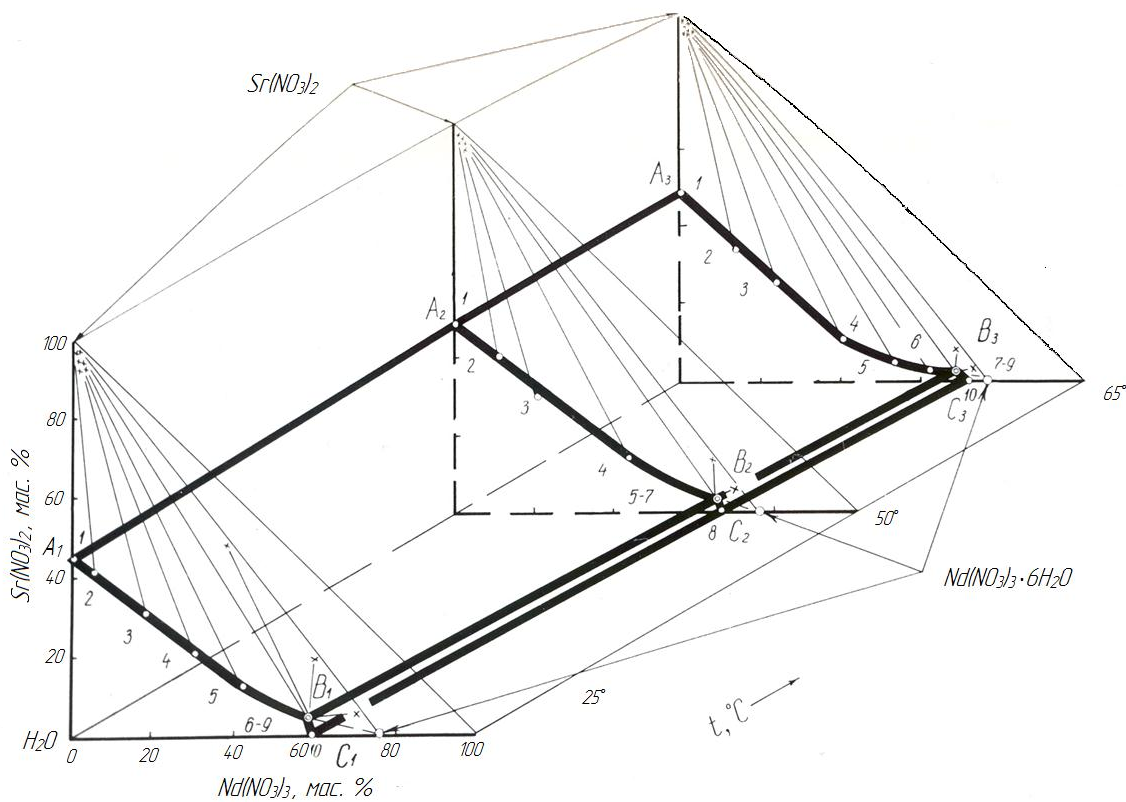


Рис. 3 – Політерма розчинності системи  $Sr(NO_3)_2 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$  при 25 – 65°C

Кальцієву систему в інтервалі температур 50 – 65 °С у повних концентраційних співвідношеннях солей вивчити не вдалося внаслідок перебування досліджуваних сумішей не у кристалічному, а в клеєподібному стані.

Для систем стронцію, барію характерна близькість складів евтонічних і фігуративних точок розчинності гексагідрату нітрату неодиму. З підвищенням температури склад їхніх нон варіантних точок міняється мало. При цьому спостерігається висолоюча дія нітрату неодиму по відношенню до нітратів стронцію і барію.

У потрійних РЗЕ-вмісних системах нітратних попередників, що є невід'ємними складовими більш складних багатокомпонентних систем обмінні хімічні перетворення починаються вже в рідкій фазі, з моменту розчинення компонентів у воді – сильнополярному розчиннику. Механізм утворення координаційних сполук можна пояснити з позицій конкуруючих процесів заміщення молекул води у найближчому оточенні  $\text{Ln}^{3+}$  на  $\text{NO}_3^-$ -групи, розупорядкування структури розчинів введенням двох зарядних катіонів  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , впливу температурного фактору. Ступінь повноти заміщення залежить від природи  $\text{Ln}^{3+}$ , присутніх катіонів  $\text{Me}^{2+}$ , властивостей електроннодонорних атомів кисню та просторової будови лігандів, концентрації електролітів і температури. Спостерігаються відмінності у комплексоутворюючій здібності елементів церієвої й ітрієвої підгруп, ітрію. Усі виявлені магнієві комплексні нітрати лантанодів церієвої підгрупи синтезовані в монокристалічному виді (розміром 4-30 мм), вивчено їхні оптимальні умови одержання і форми росту. Досліджено їхню атомно-кристалічну будову, форми координаційних полієдрів, типи координації лігандів, низку властивостей. Кристали таких сполук побудовані з іонів двох типів  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  і  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ , зв'язаних Н-зв'язками молекул води, що входять до складу комплексів, і «вільних».

### Висновки.

1. Результати дослідження свідчать, що процеси одержання оксидних РЗЕ-вмісних конструкційних і функціональних матеріалів різного призначення із використанням нітратів елементів різної електронної структури хімічним змішуванням вихідних компонентів при спільному виділенні продуктів із рідкої фази послідовним чи сумісним осадженням з наступним термообробленням відбуваються стадійно, через утворення низки проміжних фаз. Їхній склад, вміст і поведінка в кожному конкретному випадку потребують попередніх системних емпіричних знань про їхню сумісну поведінку в повних концентраційних співвідношеннях у заданому температурному інтервалі.
2. Виявлено відмінності в поведінці структурних компонентів у системах лантанодів церієвої й ітрієвої підгруп, у їхньому характері взаємодії, стадійності, особливостях і закономірностях перебігу.
3. Одержані нові знання становлять основу для:

- пошуку способів збільшення активності Ln-форм;
- з'ясування природи послідовних термічних перетворень у нітратних РЗЕ-вмісних багатокомпонентних системах різних агрегатних станів у ході їхнього термооброблення; умов утворення й існування, властивостей проміжних фаз; впливаючих факторів; можливих способів керування одержання цільового продукту;
- у разі створення сучасних досконалих низькозатратних технологій синтезу функціональних матеріалів різного призначення із відтворювальними властивостями

### Список літератури

1. Мазуренко Е.А. Координационные соединения металлов – прекурсоры функциональных материалов / Е.А. Мазуренко, А.И. Герасемчук, Е.К. Трунова и др. // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70. – № 7. – С. 32 – 37.
2. Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / О.Г. Дрочко, Д.О. Стороженко, Н.В. Буякіна та ін. // 36. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ імені А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 2010. – № 110. – С. 58 – 63.
3. Белоус А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопропускаемых диэлектриков / А.Г. Белоус // Теорет. и эксперим. химия. – 1998. – Т. 34. – № 6 – С. 3 – 21.
4. Пашин С.Ф. Влияние катионного замещения в твердых растворах  $\text{YBa}_2\text{-xSr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  на температуру сверхпроводимости / С.Ф. Пашин, Е.В. Антипов, Л.М. Ковба // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1990. – Т. 3. – №10. – С. 2386 – 2389.
5. Пашин С.Ф. Влияние катионного замещения в твердых растворах  $\text{YBa}_2\text{-xSr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  на температуру сверхпроводимости / С.Ф. Пашин, Е.В. Антипов, Л.М. Ковба // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1990. – Т. 3. – №10. – С. 2386 – 2389.
6. Тимов Ю.О. Умови ізовалянтного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій структурі  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  / Ю.О. Тимов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72. – № 7. – С. 3 – 6.
7. Синтез, структура и свойства системы твердых растворов  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Na}_x\text{MnO}_3$  / Д.А. Дурилин, О.З. Янчевский, А.И. Товстолыткин и др. // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70. – № 9. – С. 34 – 37.
8. Солопан С.О. Золь-гель синтез плівок системи  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  та їх властивості / С.О. Солопан, О.І. В'яюнов, А.Г. Білоус // Укр. хим. журн. – 2010. – Т. 76. – № 5. – С. 17 – 20.
9. Влияние способа получения на фазовые превращения, структуру и магниторезистивные свойства манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3 \pm y}$  / А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, О.И. Вьюнов и др. // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71. – № 5. – С. 17 – 23.
10. Кудренко Е.О. Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолитиза растворителя / Е.О. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 924 – 930.
11. Preparation and characterization of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte using glycine-nitrate process / К.-М. Ok, К.-L. Kim, T.-W. Kim, D.-H. Kim, et al. // Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology. – 2013. – Vol. 23. – No. 1. – P. 37 – 43.
12. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
13. Горощенко Я. Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / Я.Г. Горощенко. – К.: Наукова думка, 1978. – 490 с.

### References (transliterated)

1. Mazurenko E.A., Herasemchuk A.Y., Trunova E.K. Koordynatsyonnye soedyneniya metallov – prekursori funktsional'nykh materialov [Coordination compounds of metals – the precursors of the functional materials]. *Ukr. khym. zhurn.* 2004, vol. 70, no. 7, pp. 32–37.

- Dryuchko A.G., Storozhenko D.O., Bunyakina N.V., Ivanitckaia I.O. Fizyko-khimichni aspekty vykorystannya RZE-vmisnykh nitratnykh system pry syntezi konstruktivnoyi i funktsional'noyi keramiki [Physical and chemical aspects of REE-containing nitrate systems in the synthesis of structural and functional ceramics]. *Zb. naukovykh prats VAT «UkrNDIV imeni A.S. Berezhnogo»* [Bulletin of the scientific works of JSC "UkrNDIV named A.S. Berezhnogo."]. Kharkov, "Karavella" Publ., 2010, no. 110, pp. 58–63.
- Belous A.H. Slozhnye oksydy metallov dlya sverkhvysokochastotnykh y vysokopronytsaemykh dyelektrykov [Complex oxides of metals for the ultra-high frequency and highly permeable dielectrics]. *Teoret. y eksperymental'na khymiya*. 1998, vol. 34, no. 6, pp. 3–21.
- Pashyn S.F., Antypov E.V., Kovba L.M. Vlyyanye kationnoho zameshchennya v tverdykh rastvorakh  $\text{YBa}_2\text{-xSr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  na temperaturu sverkhprovodymosti [Influence of cation substitution in the solid solutions  $\text{YBa}_2\text{-xSr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  by the temperature of the superconductivity]. *Sverkhprovodymost': fizyka, khymiya, tekhnika*. 1990, vol. 3, no. 10, pp. 2386–2389.
- Belous A.H. Nekotorye tendentsyy razvytyya funktsional'nykh materialov na osnovе slozhnykh oksydnnykh system [Some trends of development of functional materials on the basis of the complex oxide systems]. *Ukr. khym. zhurn.* 2009, vol. 75, no. 7, pp. 3–14.
- Titov Yu.O., Slobodyanyk M.S., Chumak V.V. Umovy izovalentnoho zamishchennya atomiv RZE v piyatysharoviy strukturi  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  [Terms of isovalent substitution of atoms of REE in the five layers structure  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ]. *Ukr. khym. zhurn.* 2006, vol. 72, no. 7, pp. 3–6.7. Durylyn D.A., Yanchevskyy O.Z., Tovstolytkyn A.Y. Syntez, struktura y svoystva systemy tverdykh rastvorov  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$  [Synthesis, structure and the property of the system of the solid solutions  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ ]. *Ukr. khym. zhurn.* 2004, vol. 70, no. 9, pp. 34–37.
- Solopan S.O., V'yunov O.I., Bilous A.H. Zol'-hel' syntez plivok systemy  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  ta yikh vlastyvoli [Sol-gel synthesis system, films  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  and their properties]. *Ukr. khym. zhurn.* 2010, vol. 76, no. 5, pp. 17–20.
- Belous A.H., E.V. Pashkova E.V., V'yunov O.Y. Vlyyanye sposoba poluchennya na fazovyе prevrashchennya, strukturu y mahnytoresyystyvnye svoystva manhantov  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3 \pm y}$  [Influence of the method of obtaining to the phase transformations, the structure and the magnetoresistive properties of the manganites  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3 \pm y}$ ]. *Ukr. khym. zhurn.* 2005, vol. 71, no. 5, pp. 17–23.
- Kudrenko E.O., Shmyt'ko Y.M., Strukova H.K. Struktura prekursorov slozhnykh oksydov RZЭ, poluchennykh metodom termolyza rastvoritelya [Structure of the precursors of the complex oxides rare-earth elements, obtained by the method of the thermolysis of the solvent]. *Fyzyka tverdogo tela*. 2008, vol. 50, no. 5, pp. 924–930.
- Ok K.-M., Kim K.-L., Kim T.-W., Kim D.-H. Preparation and characterization of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte using glycine-nitrate process. *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*. 2013, vol. 23, no. 1, pp. 37–43.
- Anosov V.Ya., Ozerova M.Y., Fyalkov Yu.Ya. Osnovy fizyko-khymicheskoho analiza [Basis of the physical chemistry analysis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 503 p
- Horoshchenko Ya. H. Fyzyko-khymicheskyy analiz homohennykh y heterohennykh system [Physical chemistry analysis of the homogeneous and heterogeneous systems]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1978. 490 p.

Надійшла (received) 24.05.2016

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Особливості перетворень в рзе-вмісних системах нітратних прекурсорів у підготовчих процесах формування перовскітоподібних оксидних матеріалів / О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна, Б.О. Коробко, І.О. Іваницька, А.М. Пашченко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 63-71. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Особенности преобразований в РЗЭ-содержащих системах нитратных прекурсорov в подготовительных процессах формирования перовскитоподобных оксидных материалов / А.Г. Дрючко, Д.А. Стороженко, Н.В. Бунякіна, Б.О. Коробко, И.А. Іваницькая, А.Н. Пашченко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 63-71. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Peculiarities of transformation ree-containing systems of nitrate precursors in the preparatory process of formation perovskite-like of oxide materials / A.G. Driuchko, D.O. Storozhenko, N.V. Buniakina, B. O. Korobko, I.O. Ivanitckaia, A.M. Pashchenko // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.63-71. – Bibliogr.: 13. – ISSN 2079-0821.**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Дрючко Олександр Григорович** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Дрючко Олександр Григоревич** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Dryuchko Alexander Grigorevich** – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Associate Professor of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Стороженко Дмитро Олексійович** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, завідувач кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Стороженко Дмитро Олексійович** – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, заведующий кафедрой химии, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Storozhenko Dmitry Alekseevich** – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Head of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Бунякіна Наталія Володимирівна** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Бунякина Наталья Владимировна** – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, доцент кафедры химии, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Bunyakina Natalia Vladimirovna** – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Associate Professor of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Коробко Богдан Олегович** – кандидат технічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, перший проректор – проректор із науково-педагогічної роботи, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Korobko Bogdan Olegovich** – кандидат технических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, первый проректор – проректор с научно-педагогической работы, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Korobko Bogdan Olegovich** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, First Vice-Rector – Vice-Rector on scientific and pedagogical work, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Іваницька Ірина Олександрівна** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, декан гуманітарного факультету, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Иваницкая Ирина Александровна** – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, декан гуманитарного факультета, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Ivanitskaia Iryna Oleksandrivna** – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Dean of the Faculty of Humanities, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Пащенко Андрій Миколайович** – кандидат технічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри будівельної та теоретичної механіки, тел. (095) 773-02-95; e-mail: pan\_docent@mail.ru.

**Пащенко Андрей Николаевич** – кандидат технических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, доцент кафедры строительной и теоретической механики, тел. (095) 773-02-95; e-mail: pan\_docent@mail.ru.

**Pashchenko Andrey Nikolaevich** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Associate Professor of the Department of Structural and Theoretical Mechanics tel. (095) 773-02-95; e-mail: pan\_docent@mail.ru.

УДК 666.536

Т. Б. ЖЕПЛИНСЬКИЙ, А. О. КУРІЙ

## ОСОБЛИВОСТІ ПРОГНОЗУВАННЯ ТЕПЛООВОГО РОЗШИРЕННЯ ЛИСТОВОГО СКЛА РІЗНОЇ ТОВЩИНИ

Виявлено помилку у співвідношенні між об'ємним і лінійним температурним розширенням скла. Замість  $\beta = 3\alpha$ , потрібно використовувати  $\beta = \alpha^3 \cdot \Delta T^2$ . В інтервалі температур 20-150 °С ТКЛР флоат-скла поступово збільшується, а далі залишається незмінним. В інтервалі склування ТКЛР стрімко зростає до певного максимуму. Видовження 3-мм скла більше ніж 4-мм, однак 4-мм скло характеризується більшим значенням максимальної величини ТКЛР.

**Ключові слова:** ТКЛР, флоат-скло, дилатометричні криві, видовження, температура склування, дилатометр.

Обнаружена ошибка в соотношении между объемным и линейным температурным расширением стекла. Вместо  $\beta = 3\alpha$ , нужно использовать  $\beta = \alpha^3 \cdot \Delta T^2$ . В интервале температур 20-150 °С ТКЛР флоат-стекла постепенно увеличивается, а дальше остается неизменным. Дальнейший рост ТКЛР происходит в интервале температур стеклования. Удлинение 3мм стекла больше 4мм, однако 4мм стекло характеризуется большим значением максимальной величины ТКЛР.

**Ключевые слова:** ТКЛР, флоат-стекло, дилатометрические кривые, удлинение, температура стеклования, дилатометр.

The error in the ratio between the volumetric and the linear thermal expansion of glass was found. Instead  $\beta = 3\alpha$  it should be used  $\beta = \alpha^3 \cdot \Delta T^2$ . The research of thermal expansion features of 3 and 4 mm float glass was conducted. The measurement of TCLE (thermal coefficient of linear expansion) was carried out using a vertical quartz dilatometer at samples of 50×10 mm. It was found that in the temperature interval of 20-150 °C TCLE of float glass gradually increases (from  $77 \cdot 10^{-7}$  to  $92 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  for 3 mm glass and from  $75 \cdot 10^{-7}$  to  $90 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  for 4 mm one) and remains unchanged. In the glass transition interval TCLE increases rapidly to a certain maximum. The lengthening of 3 mm glass is greater than 4 mm one, but 4 mm glass is characterized by higher values of maximum TCLE and is equal to  $221 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (for 3 mm glass this value is  $182 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

**Keywords:** TCLE, float glass, dilatometer curves, lengthening, glass transition temperature, dilatometer.

**Вступ.** Прогнозування величини теплового розширення скла має важливе значення при виготовленні скляних комплексів різного хімічного складу (електротехнічні вироби, накладні, декоративні деталі, вироби виготовлені методом ф'юзингу), а також при виготовленні рам для великогабаритних скляних вітрин. Неправильна оцінка теплового розширення скляних деталей призводить до виникнення значних за величиною внутрішніх напружень, які стають причиною руйнування скляних виробів як під час їх виготовлення так і в процесі їх експлуатації. В даній роботі проведено аналіз певних систематичних помилок, які допускаються під час визначення та прогнозування величини теплового розширення скляних виробів.

**Результати і обговорення.** Однією з найважливіших помилок, що була допущена у фундаментальному довіднику присвяченому скловарінню [1] а потім переписана у всі наступні підручники [2, 3, 4, 5, 6] є формула, яка описує взаємозв'язок між температурним коефіцієнтом лінійного розширення  $\alpha$  і температурним коефіцієнтом об'ємного розширення  $\beta$ .

$$\beta = 3\alpha \quad (1)$$

Як відомо:

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T}; \quad (2)$$

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (3)$$

Звідси,

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{1}{l^3} \cdot \frac{\alpha^3 \cdot l^3 \cdot \Delta T^3}{\Delta T} = \alpha^3 \cdot \Delta T^2. \quad (4)$$

Таким чином співвідношення між  $\alpha$  і  $\beta$  є значно складнішим ніж (1) і залежить від величини  $\Delta T$ . В роботі [3] вказується на наявність перегинів на дилатометричній кривій, а в підручнику

[5] наголошується на тому, що істинні значення коефіцієнтів термічного розширення визначаються як диференційні величини зміни розмірів по температурі.

$$\beta = \frac{1}{V_0} \left( \frac{dV}{dT} \right)_p; \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left( \frac{dl}{dT} \right)_p. \quad (6)$$

Однак стандарт [7], а також подальші підручники [6, 8, 9] подають лінійні залежності між термічним розширенням і температурою, де  $\Delta l$  і  $\Delta V$  знаходяться у прямопропорційній залежності від  $\Delta T$ , а коефіцієнти  $\alpha$  і  $\beta$  залишаються незмінними аж до температури  $T_g$ . З метою більш ретельного вивчення особливостей температурного коефіцієнта лінійного розширення було проведено аналіз дилатометричних кривих видовження листового скла товщиною 3 та 4 мм виробництва HamburgGlass. Оксидний склад скла і основні фізичні властивості наведені в табл. 1 і 2 відповідно.

Таблиця 1 – Оксидний склад листового флоат – скла, мас %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
71,3	1,2	0,1	8,8	4,2	0,3	14,1

Таблиця 2 – Основні фізичні властивості флоат – скла

Зразок скла	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Величина залишкових напружень, нм/см	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·°C)
3 мм скло	2505	40	1
4 мм скло	2505	37	1

Наведені в табл. 2 значення вказують на те, що швидкість витягування скла впливає на величину залишкових напружень, 3 мм скло, яке витягується швидше є більш напруженим (40 нм/см) ніж 4 мм скло (37 нм/см). Це дає підстави вважати, що і термічне розширення листового скла різної товщини буде неоднаковим.

Отримані результати (рис.1) показали що, назагал, дилатометричні криві відносного видовження скла, до температури  $T_g$  майже співпадають. Дещо стрімкішою є крива видовження 3-х мм скла, але 4-х мм скло характеризується більшим значенням температури склування (перегин кривої видовження спостерігається при вищих температурах).

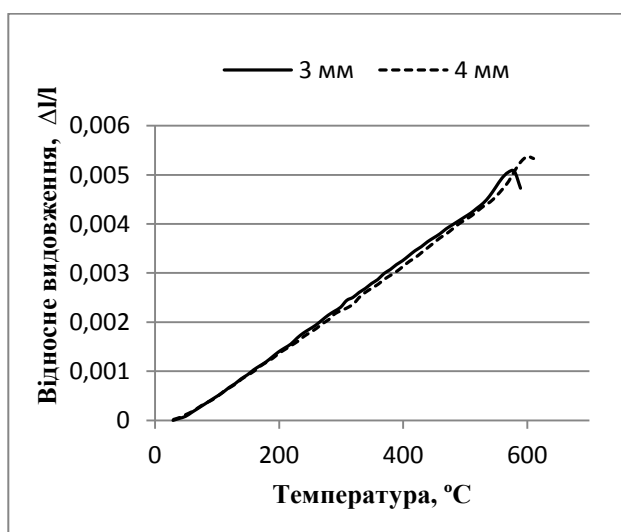


Рис. 1.– Дилатометричні криві видовження скла різної товщини

Аналіз основних дилатометричних показників визначених згідно [7]показав (табл.3), що із збільшенням товщини скла від 3-х до 4-х мм величина ТКЛР в інтервалі температур 30-350 °С зменшується від  $90 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$  до  $87 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ . В інтервалі склування має місце протилежна залежність: ТКЛР 4 мм скла є більшим ( $164 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ ) ніж 3 мм ( $156 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ ). При цьому графічне значення температури  $T_g$  зростає від 535 до 555 °С. У роботі [8] вказувалось на те, що із зростанням температури варіння скла зростає величина температури склування, в даному випадку має місце зростання  $T_g$  при зменшенні швидкості витягування. Отже, можемо припустити, що таке зростання пов'язане із зростанням однорідності структури скла.

Таблиця 3 –Результати дилатометричних досліджень 3-х і 4-х мм вихідного скла

Зразки скла	$T_g, \text{°C}$	$\alpha_{30-300} \cdot 10^7, \text{град}^{-1}$	$\alpha_{T_g} \cdot 10^7, \text{град}^{-1}$
3 мм скло	535	90	156
4 мм скло	555	87	164

Було побудовано графіки залежності диференційної величини ТКЛР від температури згідно формули (6). Отримані результати (рис.2) показали, що має місце досить значний розкид окремих значень ТКЛР. В інтервалі склування величина ТКЛР стрімко зростає, досягаючи максимального значення при певній температурі, а далі зменшується. Це теж відрізняється від літературних даних[8, 9].

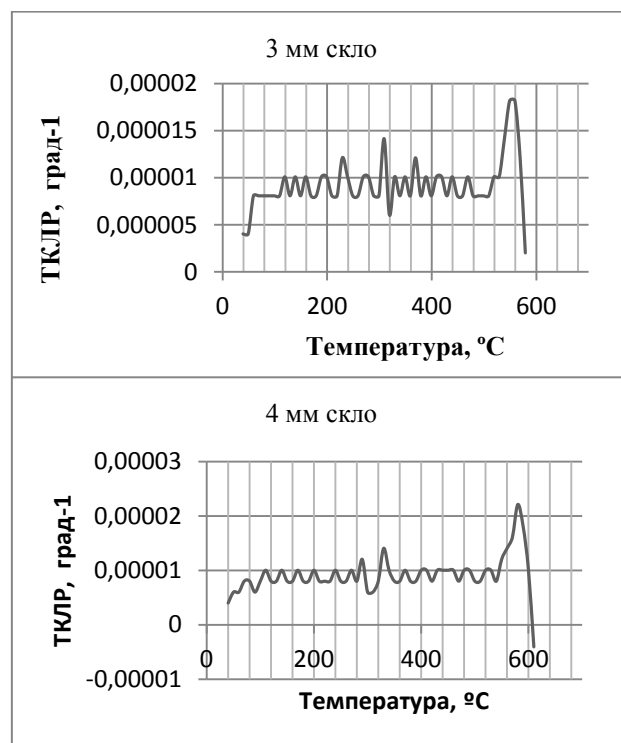


Рис.2 – Залежність диференційних значень ТКЛР скла різної товщини від температури

Після застосування функції математичного згладжування і накладання диференційних значень величини ТКЛР в межах температур 0-200 °С на один графік була отримана залежність логарифмічного характеру(рис. 3).

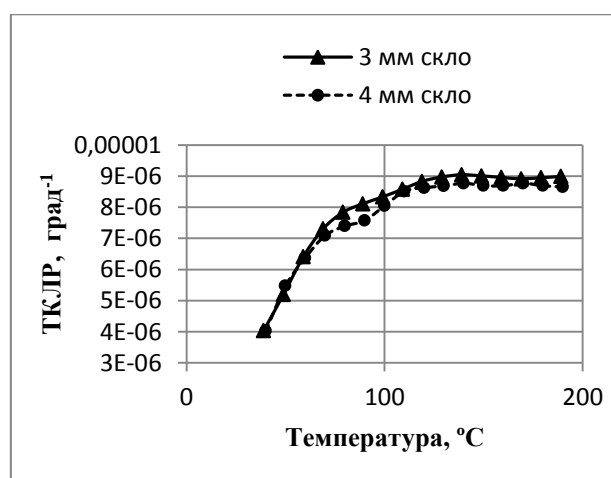


Рис.3 – Залежність диференційних значень ТКЛР скла різної товщини від температури після здійснення функції математичного згладжування

Отриманні результати (рис. 3) показують, що величина ТКЛР зростає до температури 150 °С і після цього залишається майже незмінною.

З метою більш ретельного аналізу отриманих значень дилатометричні криві були поділені на окремі ділянки(табл.4):

- 1) 0-150 °С,
- 2) 150-450 °С,
- 3)  $\alpha_{\max}$

Таблиця 4 – Значення ТКЛР скла в різних температурних інтервалах

Товщина, мм	Температури, °С	$\alpha_{\text{сеп}} \cdot 10^7, \text{град}^{-1}$
3	0-150	77
	150-450	92
	559	182
4	0-150	75
	150-450	90
	580	221

**Висновки.** Одержані результати показали, що в інтервалі температур 0-150 °С зразки скла розширюються в найменшій мірі, значення ТКЛР із збільшенням товщини скла від 3-х до 4-х мм зменшується від  $77 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$  до  $75 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ . В наступному інтервалі (від 150 до 450°С), величина ТКЛР є більшою і складає  $92 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$  для 3-х мм склата  $90 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$  – для 4-х мм. Максимальне значення величини ТКЛР для 3-х мм скла складає  $182 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$  (T=559 °С), а для 4-х мм –  $221 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$  (T=580 °С).

Отже, в температурному інтервалі 20-200 °С величина лінійного розширення скла є на 20 % меншою від розрахованої за стандартною методикою. Окрім того, збільшення товщини зразка скла приводить до певної затримки його температурного видовження і значення ТКЛР є на  $2 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$  меншим. Однак, при цьому на 20 °С зростає графічна величина  $T_g$  і при температурі більшій ніж  $T_g$  4 мм скло досягає більш високих значень ТКЛР (значення ТКЛР є більшим на  $40 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ ).

Затримка видовження скла при температурі менше 200 °С не є результатом інерційності. Витримка зразка скла у дилатометрі при температурі 200 °С протягом 30 хвилин не призводить до збільшення величини видовження зразка.

Таким чином реальне видовження скла при температурах 20-200 °С є меншим ніж розраховане за стандартною методикою.

#### Список використаної літератури

1. Справочник по производству стекла/Под ред. И. И. Китайгородского. и С. И. Сильвестровича. М., 1963, т. 1. – 1026 с.
2. Технология стекла/Под ред. И. И. Китайгородского. М., 1967. – 562 с
3. Тепловое расширение стекла. Мазурин О. В., Тотеш А. С., Стрельцина М. В., Швайко – Швайковская Т. П. 1969. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л. 1 - 216 с.
4. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат. – 1970. – 512 с.
5. Химическая технология стекла и ситалов: Учебник для вузов / М. В. Артаманова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский и др.; Под ред. Н. М. Павлушкина. – М. Стройиздат, 1983. – 432 с., ил.
6. Яцишин Й.М. Технологія скла у трьох частинах: Ч. I. Фізика і хімія скла: Підручник. - Львів: Видавництво «Бескид Біт», 2008, - 204 с.
7. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. ГОСТ 10978 – 83. Москва: ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ.
8. Термічне оброблення і напруження у склі: Підручник / С.І. Дяківський, Т.Б. Желінський, Й.М. Яцишин; За ред. Й.М. Яцишина. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2003. – 196 с.
9. Основи теорії і практики гартування скла. Навчальний посібник. Желінський Т. Б., Дяківський С. І. – Львів: Видавництво «Растр-7», 2011 – 112 с.

#### References (transliterated)

1. *Spravochnik po proizvodstvu stekla* / Pod red. I. I. Kitajgorodskogo. i S. I. Sil'vestrovicha. [Handbook of glass manufacture] Moscow., 1963, t. 1.
2. *Tehnologija stekla* / Pod red. I. I. Kitajgorodskogo. [Glass Technology] Moscow, 1967.
3. *Teplovoe rasshirenie stekla*. Mazurin O. V., Totesh A. S., Strel'cina M. V., Shvajko – Shvajkovskaja T. P. [The thermal expansion of glass] 1969. Izd-vo «Nauka», Leningr. otd., L. 1 216 p.
4. Pavlushkin N.M., Sentyurin G.G., Khodakovskaya R.Ya. *Praktikum po tekhnologii stekla i sitallov*. [Workshop on glass technology and glass-ceramics] – Moscow: Stroyizdat. – 1970. – 512 p.
5. *Himicheskaja tehnologija stekla i sitalov*: Uchebnikdljavuzov/M. V. Artamanova, M. S. Aslanova, I. M. Buzhinskij i dr.; Podred. N. M. Pavlushkina. [Chemical glass technology and glass-ceramics: A Textbook for high schools] – Moscow. Strojizdat, 1983. – 432 p., il.
6. Jashhishhin J.M. *Tehnologijaskla u tr'oh chastinah: Ch. I. Fizika i himija skla: Pidruchnik*. [The technology of glass in three parts: Part I. Glass Physics and Chemistry: Textbook.] - L'viv: Vidavnicтво «BeskidBit», 2008, 204 p.
7. *Steklo neorganicheskoe i steklokristallicheskie materialy*. GOST 10978 – 83. Moskva: GOSUDARSTVENNY KOMITET SSSR PO STANDARTAM. [Inorganic glass and glass ceramic materials. GOST 10978 - 83. Moscow: USSR State Committee STANDARDS]
8. *Termichneobroblennya i napruzhennya u skli: Pidruchnyk* / S.I. Dyakivskyy, T.B. Zheplynkyu, Y.M. Yashchysyn; Za red. Y.M. Yashchysyna.[ The thermal processing and tension in the glass: Textbook] – Lviv: Vydavnytstvo Natsional'nogo universitetu «Lvivska politekhnika», 2003. – 196 p.
9. *Osnovy teorii i praktiki gartuvannja skla. Navchal'nij posibnik*. [Basic theory and practice of tempering glass. Tutorial.] Zheplinskij T. B., Djakivskij S. I. – L'viv: Vidavnicтво «Rastr-7», 2011 – 112 p.

Надійшла (received) 15.06.2016



**Жеплинський Т.Б., Особливості прогнозування теплового розширення листового скла різної товщини / Т. Б. Жеплинский, А. О. Курій // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 72-75. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Жеплинский Т.Б., Особенности прогнозирования теплового расширения листового стекла различной толщины / Т. Б. Жеплинский, А. О. Курий // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 72-75. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Zheplynskyi T. B., Features of thermal expansion prediction of float glass of different thickness/ Т. В. Zheplynskyi, А. О. Kuriy // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.72-75. – Bibliogr.: 13. – ISSN 2079-0821.**

*Відомості про авторів /Сведения об авторах /About the Authors*

**Жеплинський Тарас Богданович**, кандидат технічних наук, доцент, Національний університет «Львівська політехніка», доцент, 0962772598, zheplynskyi@ukr.net.

**Жеплинский Тарас Богданович**, кандидат технических наук, доцент, Национальный университет «Львовская политехника», доцент, 0962772598, zheplynskyi@ukr.net.

**Zheplynskyi Taras Bohdanovych**, Ph.D., Associate Professor, National University "Lviv Polytechnic", Associate Professor, 0962772598, zheplynskyi@ukr.net.

**Курій Анастасія Олегівна**, Національний університет «Львівська політехніка», студентка, 0931036497, anastasiya1347@gmail.com.

**Курій Анастасія Олегівна**, Национальный университет «Львовская политехника», студентка, 0931036497, anastasiya1347@gmail.com.

**Kuriy Anastasiya Olehivna**, National University "Lviv Polytechnic", student, 0931036497, anastasiya1347@gmail.com.

УДК 666.291, 669.16.275.2

О.В. ЗАЙЧУК, О.А. АМЕЛІНА, О.В. ШВИДКА

## БУЗКОВІ КЕРАМІЧНІ ПІГМЕНТИ НА БАЗІ ГРАНУЛЬОВАНОГО ДОМЕННОГО ШЛАКУ

Теоретичними і експериментальними дослідженнями встановлено можливість отримання бузкових керамічних пігментів в системі  $\text{CoO} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  на базі гранульованого доменного шлаку, які представляють собою кобальтовмісний діопсидовий твердий розчин. Показана ефективна роль оксидів цинку, стронцію і барію в формуванні структури діопсидового твердого розчину при знижених температурах (1050–1100°C) за рахунок зміни геометрії структуроутворюючих металокисневих поліедрів і деформації діопсидового ланцюжка.

**Ключові слова:** керамічні пігменти, гранульований доменний шлак, діопсид, кольорні характеристики, склопокриття

Теоретическими и экспериментальными исследованиями установлена возможность получения сиреневых керамических пигментов в системе  $\text{CoO} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  на базе доменного гранулированного шлака, которые представляют собой кобальтсодержащий диопсидовый твердый раствор. Показана эффективная роль оксидов цинка, стронция и бария в формировании структуры диопсидового твердого раствора при пониженных температурах (1050–1100°C), за счет изменения геометрии структурообразующих металлокислородных полиэдров и искажения диопсидовой цепочки.

**Ключевые слова:** керамические пигменты, гранулированный доменный шлак, диопсид, цветовые характеристики, стеклопокрытие.

Theoretical and experimental studies established the possibility of obtaining of lilac ceramic pigments in the system  $\text{CoO} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  based on granulated blast furnace slag, which are containing cobalt diopside solid solution. It shows the effectiveness of the role of zinc oxides, strontium and barium in shaping the structure of diopside solid solution at low temperatures (1050–1100°C), due to changes in the geometry of the structure metalloxygen polyhedra and distortion the diopside chain.

**Key words:** ceramic pigments, granulated blast furnace slag, diopside, color properties, glasscoating.

**Вступ.** Бузкові керамічні пігменти переважно отримують в системі  $\text{CoO} - \text{SiO}_2$  з додаванням модифікуючих компонентів (оксидів кальцію і магнію, рідше оксиду цинку). При введенні в якості мінералізаторів сполук лужних металів (калію, натрію) і бору температура їх випалу становить 1150–1200°C. Синтезовані при цьому пігменти зі структурами воластоніту і метасилікату магнію застосовують для виготовлення надглазурних фарб, в той час як діопсидові пігменти, які володіють стійкістю до високотемпературної дії склорозплавів, використовують також для виготовлення підглазурних фарб, забарвлення глазурних і емалевих покриттів.

Структурні особливості діопсиду визначають можливість протікання процесів ізоморфного заміщення найчастіше іонів  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$  [1]. В даний час пігменти діопсидового ряду достатньо широкої колірної гама синтезовані на основі природних силікатів шляхом підсихтовки і комбінації різних компонентів [2–4]. У той же час, процеси, пов'язані з отриманням діопсидових пігментів на основі природних мінералів, найчастіше зміщені в область температур, що перевищують 1200°C. Низькотемпературний випадок не дозволяє забезпечити їх заданий мінералогічний склад внаслідок присутності великої кількості різних кристалічних фаз, в тому числі і у вигляді вільних забарвлюючих оксидів. Незбалансований кристалофазовий склад таких пігментів негативно позначається на стійкості до дії високотемпературних склорозплавів, що обмежує області їх застосування.

З огляду на вище викладене, нами була вивчена можливість використання в якості комплексного компонента для отримання керамічних пігментів зі структурою діопсиду – гранульованого доменного шлаку. В основу розробки хімічного і речовинного

складів шлаковмісних керамічних пігментів покладено особливості фазового (високий вміст склофази) складу гранульованого доменного шлаку, що дозволяє інтенсифікувати протікання реакцій у твердій фазі з формуванням заданих кристалічних фаз в кінцевому продукті термічної обробки.

**Мета роботи.** Розробка складів і встановлення технологічних параметрів одержання низькотемпературних кобальтовмісних пігментів зі структурою діопсиду на базі гранульованого доменного шлаку.

**Методика проведення експерименту.** Пігментні шихти готували методом спільного мокрого помелу вихідних сировинних компонентів. Тривалість помелу в планетарному халцедоновому млині становила 10–15 хв. Вологість приготовлених суспензій – 30–35%. Висушені до залишкової вологості 1–2% пігментні шихти випалювали в електричній печі в інтервалі температур 1050–1150°C з ізотермічною витримкою протягом 1 год. Синтезовані пігменти піддавали тонкому помелу з додаванням води до вологості 30–35%. Дисперсність пігментів характеризувалася залишком на ситі з сіткою № 0056, що не перевищує 0,4%. Приготовлені пігменти висушували до вологості не більше 0,8%. Для отримання кольорових склопокриттів синтезовані керамічні пігменти вводили на помел глазурних і емалевих фрит у кількості 8 мас.ч. понад 100 мас.%. Випал глазурних покриттів здійснювали при температурі 1100°C, а емалевих – при 860°C.

В роботі з метою оцінки ймовірності утворення діопсидової фази при випалі шлаковмісних пігментів проводили термодинамічні розрахунки. Кристалофазовий склад керамічних пігментів вивчали за допомогою рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3,0 в  $\text{Cu-K}_\alpha$  випромінюванні.

© О.В. Зайчук, О.А. Амеліна, О.В. Швидка, 2016

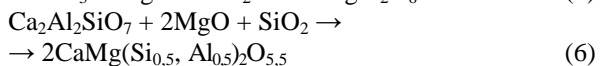
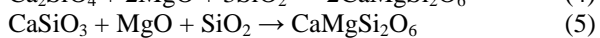
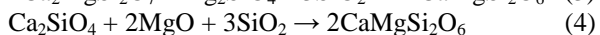
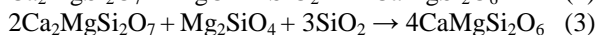
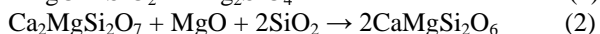
Спектральні характеристики поглинання пігментів в ІЧ-області вивчали за допомогою інфрачервоного Фур'є спектрометра Nicolet IS 10.

Колірні характеристики розроблених пігментів і склопокриттів з їх введенням визначали за допомогою колориметричного приладу КЦ-3.

**Результати експерименту та їх обговорення.** В роботі використовували гранульований доменний шлак Криворізького металургійного комбінату, продуктами кристалізації якого є твердий розчин між окерманітом и геленітом (меліліт), а також мета- і ортосилікати кальцію. Розрахунковий мінералогічний склад дослідного шлаку представлений нижче, моль:

$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (окерманіт) – 0,235;  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (геленіт) – 0,136;  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  (псевдоволластоніт) – 0,417;  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  (шеноніт) – 0,212.

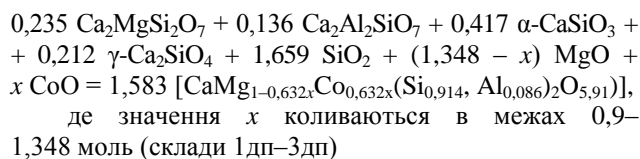
На першому етапі досліджень з метою встановлення можливості одержання діопсидових пігментів був проведений термодинамічний аналіз хімічних реакцій в системі  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  в інтервалі температур 1073–1473К. Результати розрахунків для реакцій 1–6, які характеризуються найбільшими від'ємними значеннями  $\Delta G_T^0$ , надані в таблиці.



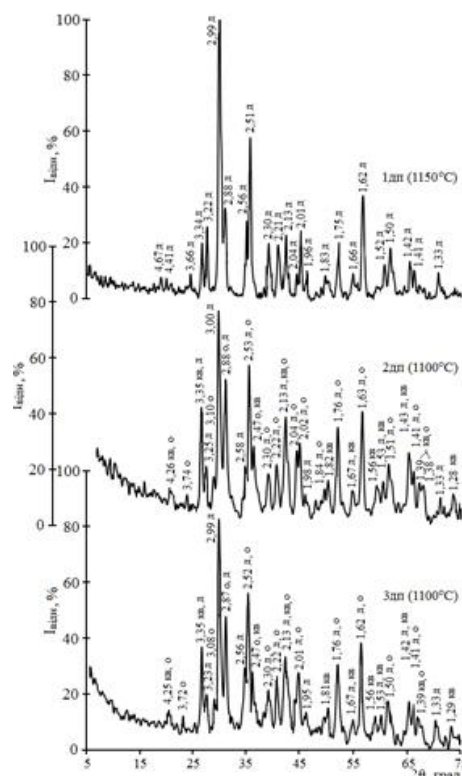
Таблиця 1 – Значення  $\Delta G_T^0$  хімічних реакцій в системі  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Номер реакції	Значення $\Delta G_T^0$ реакцій (кДж/моль) при температурі, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
1	-53,32	-57,33	-57,10	-56,93	-56,83
2	-58,40	-62,80	-58,72	-54,76	-50,91
3	-63,47	-68,27	-60,35	-52,59	-44,98
4	-123,49	-127,40	-123,10	-118,87	-114,68
5	-43,33	-46,00	-44,43	-42,93	-41,50
6	-175,40	-171,25	-163,12	-155,28	-147,74

Виконані термодинамічні розрахунки свідчать про високу ймовірність формування діопсиду в системі  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  за участю мінералів доменного шлаку. Це дозволяє зробити припущення, що саме діопсидова фаза буде кінцевим продуктом реакцій силікатоутворення в кобальтовмісних пігментних шихтах, одержаних на основі гранульованого доменного шлаку. Різниця полягає лише в протіканні процесів ізоморфного заміщення в структурі діопсиду частини іонів  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Co}^{2+}$ . Процес одержання кобальтовмісних пігментів з діопсидовою структурою, враховуючи кількісний мінералогічний склад доменного шлаку, ймовірно можна представити в наступному вигляді:



Аналіз отриманих даних свідчить про активне формування діопсидової фази у складі дослідних пігментів в температурному інтервалі 1100–1150°C, що підтверджується результатами рентгенофазових (рис. 1) та ІЧ-спектроскопічних (рис. 2) досліджень.



д – твердий розчин на основі діопсиду, о – окерманіт, кв – β-кварц

Рис. 1. – Рентгенограми дослідних кобальтовмісних пігментів 1дп–3дп

При цьому відмічається деформація діопсидового ланцюжка внаслідок збільшення числа кремнієкисневих тетраєдрів у періоді його повторюваності з двох до трьох при ізоморфному заміщенні іонів  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ , а іонів  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Co}^{2+}$ , про що свідчить прояв третьої смуги поглинання в діапазоні 550–700  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2), який відповідає симетричним коливанням Si–O–Si в ланцюжку [5, 6]. Результатом утворення кобальтовмісного твердого розчину на основі діопсиду є формування бузково-рожевого забарвлення для синтезованого пігменту 1дп (значення  $\lambda$  знаходиться в пурпурній області спектра і становить 520 нм). Такий пігмент забезпечує формування бездефектного склошару бузково-фіолетового забарвлення, однак його інтенсивність недостатня через невисокий вміст  $\text{CoO}$  (18,1 мас.%) в пігменті. В той же час, мінералогічний склад пігментів (2дп і 3дп), які містять більшу кількість  $\text{CoO}$  (відповідно 22,2 і 26,1 мас.%), поряд з діопсидовою



цинку і стронцію – при 1100°C. Склопокриття з введенням таких пігментів характеризуються високими якісними показниками, а інтенсивність їх бузково-фіолетового забарвлення ( $\lambda = 415\text{--}445$  нм,  $P = 3\text{--}4\%$ ) істотно зростає (КДВ знижується до 4,2–4,8%) у порівнянні зі склопокриттями, які містили базовий пігмент 2дп (КДВ = 6,4%), при меншій концентрації вартісного оксиду кобальту.

#### Список літератури

1. Годовиков А. А. *Минералогия* / А. А. Годовиков. – М.: Наука, 1975. – 519 с.
2. Погребенков В. М. Керамические пигменты со структурами диопсида и анортита на основе wollastonita / В. М. Погребенков, М. Б. Седельникова, В. И. Верещагин // *Стекло и керамика*. – 1999. – № 2. – С. 18–20.
3. Седельникова М. Б. Влияние минерализующих добавок на процесс синтеза керамических пигментов на основе природного wollastonita / М. Б. Седельникова, В. М. Погребенков // *Стекло и керамика*. – 2006. – № 1. – С. 21–24.
4. Погребенков В. М. Получение керамических пигментов с диопсидовой структурой из талька / В. М. Погребенков, М. Б. Седельникова, В. И. Верещагин // *Стекло и керамика*. – 1998. – № 5. – С. 16–18.
5. Седельникова М. Б. Закономерности изменения пределов растворимости хромофоров в силикатных структурах керамических пигментов / М. Б. Седельникова // *Известия Томского политехнического университета*. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 81–86.
6. Keiichi O. Analysis of the infrared absorption spectrum of diopside / O. Keiichi // *The American mineralogist*. – 1971. – Vol. 56. – P. 1607–1612.
7. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов / И. И. Плюснина. – М.: Изд.-во МГУ, 1967. – 187 с.
8. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов / А. Н. Лазарев. – Л.: Наука, 1968. – 123 с.

#### References (transliterated)

1. Godovikov A.A. *Mineralogiya* [Mineralogy]. Moscow ,Science, 1975. 519 p.
2. Pogrebenkov V.M., Sidelnikova M.B., Vereshchagin V.I. *Keramicheskie pigmenty so strukturami diopsida i anortita na osnove wollastonita* [The ceramic pigments with the structures of the diopside and anorthite based on wollastonite] *Steklo i keramika*. 1999. no. 2. , pp. 18–20.
3. Pogrebenkov V.M., Sidelnikova M.B. *Vliyanie mineraliziruyuschih dobavok na protsess sinteza keramicheskikh pigmentov na osnove prirodnoho wollastonita* [Influence of mineralizing additives on the ceramic pigments synthesis process based on natural wollastonite] *Steklo i keramika*. 2006. no 1. pp. 21–24.
4. Pogrebenkov V.M., Sidelnikova M.B., Vereshchagin V.I. *Poluchenie keramicheskikh pigmentov s diopsidovoy strukturoy iz talka* [Production of ceramic pigments with the diopside structure of talc] *Steklo i keramika*, 1998. no 5, pp. 16–18.
5. Sidelnikova M.B. *Zakonomernosti izmeneniya predelov rastvorimosti hromoforov v silikatnykh strukturah keramicheskikh pigmentov* [Laws of change of solubility limits in silicate structures of the chromophores ceramic pigments] *News of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, Vol. 317, no. 3, pp. 81–86.
6. Keiichi O. *Analiz IK-spektra pogloscheniya diopsida* [Analysis of the infrared absorption spectrum of diopside] *The American mineralogist*, 1971, Vol. 56., pp. 1607–1612.
7. Plyusnina I.I. *Infrakrasnyye spektryi silikatov* [Infrared spectra of silicates] Moscow, Izd. of Moscow State University, 1967, p. 187.
8. Lazarev A.N. *Vibrational spectra and structure of silicates* [Vibrational spectra and structure of silicates] Leningrad, Science, 1968, p. 123.

Надійшла (received) 13.07.16

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Бузкові керамічні пігменти на базі гранульованого доменного шлаку / О.В. Зайчук, О.А. Амеліна, О.В. Швидка** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 76-80. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

**Сиреневые керамические пигменты на базе гранулированного доменного шлака / А.В. Зайчук, А.А. Амелина, О.В. Швидка** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 76-80. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

**Lilac ceramic pigments based on granulated blast furnace slag / A.V. Zaychuk, A.A. Amelina, O.V. Shvydka** // *Bulletin of NTU “KhPI”*. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.76-80. – Bibliogr.: 8. – ISSN 2079-0821.

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Зайчук Олександр Вікторович** – доктор технічних наук, доцент, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», декан факультету обладнання і технології скла, кераміки, будівельних матеріалів та харчових виробництв; тел.: +38(0562)473697; e-mail: zaychuk\_av@ukr.net

**Зайчук Олександр Вікторович** – доктор технических наук, доцент, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», декан факультета оборудования и технологии стекла, керамики, строительных материалов и пищевых производств; тел.: +38(0562)473697; e-mail: zaychuk\_av@ukr.net

**Zaychuk Olexander Viktorovich** – Doctor of Technical Sciences, Associate professor, State Higher Educational Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dean of the Faculty of the equipment and technology of glass, ceramics, building materials and food industries; tel.: +38(0562)473697; e-mail: zaychuk\_av@ukr.net

**Амеліна Олександра Андріївна** – кандидат технічних наук, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», науковий співробітник кафедри хімічної технології кераміки та скла; тел.: +38(0562)473896; e-mail: amelinaalex@mail.ru

**Амелина Александра Андреевна** – кандидат технических наук, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», научный сотрудник кафедры химической технологии керамики и стекла; тел.: +38(0562)473896; e-mail: amelinaalex@mail.ru

**Amelina Olexandra Andrievna** – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), State Higher Educational Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, research assistant at the Department of the Ceramics and Glass Technology; tel.: +38(0562)473896; e-mail: amelinaalex@mail.ru

**Швидка Оксана Вікторівна** – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», студентка; тел.: +38(098)4580712

**Швидка Оксана Викторовна** – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», студентка; тел.: +38(098)4580712

**Shvydka Oksana Viktorivna** – State Higher Educational Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, student; tel.: +38(098)4580712

**З.Р.КАДЫРОВА, С.С.ТАИРОВ, А.А.ЭМИНОВ, Х.Л.УСМАНОВ, Ал.А.ЭМИНОВ**

### **ЛЕГКОВЕСНЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФТЯНОГО ШЛАМА**

У статті наводяться результати фізико-хімічного дослідження серпентинітовому порід і відходи нафтопереробної галузі -Республіці Узбекистан. Комплексно досліджено магнезійний сировинні ресурси, зокрема серпентиніти Арватенського родовища і пороутворюючих вигоряючі добавки - нафтовий шлам, для проектування імпортозамещающего складу легковагих вогнетривких матеріалів. Вивчено речовинний склад серпентинітов Арватенського родовища і нафтового шламу Ферганського нафтопереробного заводу. Показано перспективність використання нафтового шламу для розробки складу легковагих вогнетривких керамічних матеріалів.

**Ключові слова:** серпентиніт, фізико-хімічний, вогнетривка, керамічна, імпортозамещающий, випал, вигоряюча дорбавка, пористість, нафтової шлам.

В статье приводятся результаты физико-химического исследования серпентинитовых пород и отхода нефтеперерабатывающей отрасли – Республики Узбекистан. Комплексно исследованы магнезиальные сырьевые ресурсы, в частности серпентиниты Арватенского месторождения и порообразующие выгорающая добавка – нефтяной шлам, для проектирования импортзамещающего состава легковесных огнеупорных материалов. Изучен вещественный состав серпентинитов Арватенского месторождения и нефтяного шлама Ферганского нефтеперерабатывающего завода. Показана перспективность использования нефтяного шлама для разработки состава легковесных огнеупорных керамических материалов.

**Ключевые слова:** серпентинит, физико-химический, огнеупорный, керамический, импортзамещающий, обжиг, выгорающая добавка, пористость, нефтяной шлам.

The results physical-chemical study serpentinite sorts happen to In article and waste oil conversion branches – the Republics of Uzbekistan. Complex explored magnesium raw materials resource, in particular the serpentinite of Arvaten deposits and blowing burnable additives - an oil slime, for designing , import substituting composition lightweight refractory material. The Studied material composition the serpentinite of Arvaten deposits and oil slime of Fergana oil conversion plant. перспективности Use oil шлама is Shown for development of the composition lightweight refractory ceramic material.

**Keywords:** serpentinite, physico-chemical, refractory, ceramic, import substituting, burning, burnable additive, porosity, oil slime.

**Введение.** В настоящее время в Республике Узбекистан с увеличением потребности различных производств, таких как металлургические, строительные материалы и другие, связанных по технологическому режиму высокими температурными перепадами возникает острая необходимость обеспечения высокотемпературных агрегатов теплоизоляционными и огнеупорными материалами. Исходя из этого, перед исследователями в области химии силикатов, ставится задача изучить возможность получения огнеупорных, в частности легковесных изделий.

Нами для проектирования состава магнезиальных огнеупорных легковесных масс использованы отечественные серпентинитовые породы. С целью порообразования в структуре в серпентинитовый состав вводили различные выгорающие добавки, которые вследствие выгорания образуют равномерно распространенные поры по структуре легковесного огнеупорного материала.

Нами были выбраны в качестве объектов исследования, следующие минерально-сырьевые ресурсы – серпентиниты Арватенского и Кутчинского месторождения. Из них Арватенское месторождение серпентинитов, расположено в Джизакском районе южнее поселка Куябаш. Запас серпентинитов подсчитаны методом вертикальных параллельных разрезов до горизонта +500 м в количестве 1363,7 тыс.м<sup>3</sup> [1].

При этом следует отметить, что в качестве выгорающей добавки использовали отход нефтеперерабатывающей промышленности -

нефтяной шлам, угледобывающей – отход угля - мелочь, деревообрабатывающей отрасли – опилки, стружки, а также отходы гидролизного производства – лигнин. В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований по разработке состава легковесного огнеупорного материала на основе серпентинитов Арватенского месторождения с использованием нефтяного шлама Ферганского нефтеперерабатывающего завода.

Проведенные авторами исследования [2,3] по изучению влияния вида и количества порообразователя на пористую структуру и основные физико-химические, физико-механические и технологические характеристики теплоизоляционных легковесных огнеупорных материалов показали реальную возможность и целесообразность получения этих материалов методом выгорающих добавок.

**Цель работы.** Проектирование и разработка состава огнеупорного керамического материала с использованием серпентинита и выгорающих добавок, в частности отхода нефтеперерабатывающей отрасли.

#### **Методика проведения эксперимента.**

Вещественный состав исследуемых серпентинитов определяли методом валового силикатного химического анализа.

Фазовый состав исследуемых минерально-сырьевых материалов и выгорающих добавки, а также опытных масс определяли рентгенографическим методом. Дифракционные картины были получены по методу порошка на установке ДРОН-2,0 на  $\text{CuK}_\alpha$  излучении, Ni – фильтром. Съёмка рентгенограммы осуществлялась, в основном 2 град/мин. В качестве



внутреннего эталона использовали монокристаллический кварц. Для всех образцов выдерживали постоянные условия съемки. В расчетах и при идентификации фаз использовали международную картотеку по рентгеновским порошкограммам [4]. Компонентный состав используемого нефтяного шлама определяли методом колоночной хроматографии.

Рентгеноспектральный анализ образцов проводили на спектрографе PGS-2 методом испарения на 54 элемента. Термообработка сырьевых компонентов и опытных образцов легковесных огнеупорных масс проводили в высокотемпературных печах методом обжига и спекания с использованием силитовых стержней.

#### Экспериментальная часть.

Нами приготовлены огнеупорные шихты с различными содержаниями компонентов смеси на основе серпентинита Арватенского месторождения (Ср), серпентинитового шамота (серпентинит обожженный при 950°C), глиняной Ангренский и нефтяного шлама (Шл) при соотношениях соответственно Ср(60-90масс%):Шл(10-40масс%).

Для исследования приготавливали ряд образцов методом полусухого прессования влажностью 8-10%. Из приготовленных смесей различных составов готовили таблетки диаметром 50 и высотой  $20 \pm 5$  мм при удельном давлении прессования 30 МПа в лабораторном гидравлическом прессе.

После прессования был проведен замер штангенциркулем значения высоты образцов. Все прессованные образцы были получены без трещин и подсечек. Далее опытные образцы сушили в естественных условиях, и затем проводилась сушка образцов до влажности 2-3% в комнатных условиях в течение 2-х суток и в сушильном шкафу при температуре 80-90°C.

После сушки образцы обжигались в лабораторной электрической печи с силитовыми нагревателями со скоростью нагрева до температуры выдержки 3-5 град./мин. Температуры конечных изотермических выдержек составляли 1300-1350°C. Продолжительность выдержки при конечной температуре обжига составляла 30мин для всех образцов. После окончания выдержки печь выключалась, и образцы медленно остывали внутри печи до комнатной температуры.

На основании проведенных лабораторных исследований установлено, что полученные экспериментальные образцы магнизиальных огнеупорных легковесных материалов в составе Арватенского серпентинита с использованием нефтяного шлама в указанных соотношениях компонентов, спеченных в интервале температур 1300-1350°C получились без дефектов в частности без деформаций, трещин и просечек. При этом следует отметить, что показатели предела прочности при сжатии, кажущейся плотности, дополнительной линейной усадки, коэффициенты теплопроводности опытных образцов с использованием метода

выгорающих добавок отвечают нормативным требованиям ГОСТ 8691.

#### Результаты и их обсуждение.

Полученные результаты определения химических составов исследуемых естественного и обожженного серпентинита Арватенского месторождения приведены в табл.1.

Таблица 1 – Химический состав Арватенских серпентинитов

Наименование сырья	Содержание оксидов в % на воздушно сухое вещество							п.п.п
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	MgO	MnO	CaO	R <sub>2</sub> O	
естественный.	42,90	2,20	6,70	34,10	0,12	3,19	0,18	10,9
обожженный при 900°C	45,21	5,01	7,91	37,60	0,15	2,02	0,31	0,60

Примечание: В потери при прокаливании (ппп) входят: гигроскопическая, конституционная, кристаллизационная вода, органические и летучие вещества и углерод (IV) оксида.

Результаты рентгенографического исследования (рис. 1) проб серпентинитов, отобранных из различных участков Арватенского месторождения показали, что в породах обнаруживаются следующие минералы: апогарцбургитовые серпентиниты (d=0,373 нм, 0,251 нм), серпентинитизированный гарцбургит – оливин (d=0,277 нм, 0,246 нм, 0,175 нм), серпентин - до 65% (d =0,366 нм, 0,153 нм, 0,738 нм), актинолит (d=0,271 нм, 0,143 нм, 0,842 нм), мелкозернистый магнетит (d=0,252 нм, 0,148 нм, 0,295 нм).

На рентгенограммах (рис.2) обожженных при температуре 900-1200°C серпентинитов Арватенского месторождения обнаружены дифракционные максимумы, относящиеся к минералами клиноэнстатита (d= 0,315 нм, 0,286 нм, 0,174 нм) и форстерита (d= 0,380 нм, 0,250 нм, 0,244 нм).

Исследования физико-химических свойств нефтяного шлама, образующегося на нефтеперерабатывающих предприятиях Республики Узбекистан показали, что нефтяной шлам после сушки в интервале температур 90-110°C представляет собой мелкодисперсный порошок светло-черного и темно-коричневого цвета. Нефтяной шлам является твердым нефтесодержащим отходом сепарации нефтешлама [5-6].

В результате исследования компонентного состава нефтяного шлама Ферганского нефтеперерабатывающего завода выявлено, что данный углеводородный отход в своем составе содержит в основном тяжелые масла, парафины, асфальтены и ряд смолистых веществ. Содержание компонентного состава нефтяного шлама приведено табл.2.



Таблица 2 – Компонентный состав нефтяной части нефтяного шлама

№ п/п	Наименование веществ	Содержание в мас. %
1.	Смолы	5,41
2.	Асфальтены	5,33
3.	Парафины	9,25
4.	Тяжелые масла	80,01
	Всего	100,0

Результаты спектрального анализа элементного состава нефтяного шлама показали наличие в основном химических элементов кальция, кислорода, углерода и кремния в виде известняка, кварца и т.д. (табл.3.).

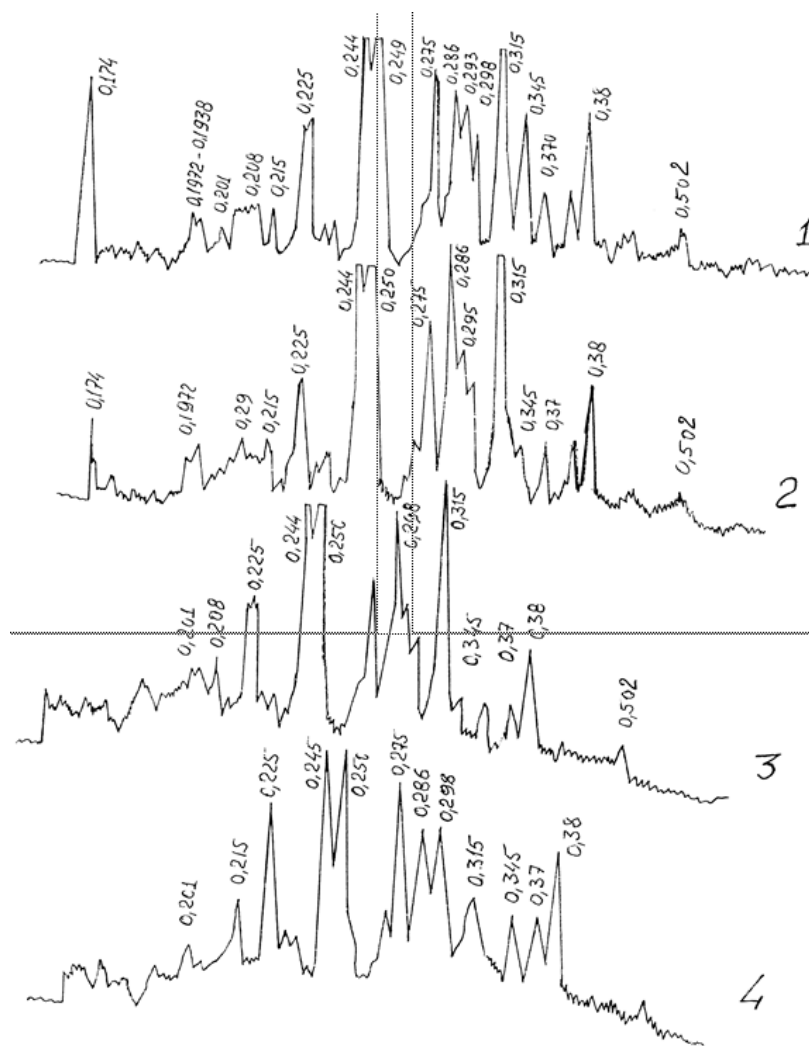


Рис.1.– Рентгенограммы серпентинитов из различных участков Арватенского месторождения.

Таблица 3- Результаты рентгеноспектрального анализа нефтяного шлама

Содержание химических элементов, %											
C	O	Na	Mg	Al+Ti	Si	S	Cl	K	Ca	Mg	Fe
24,02	35,67	0,83	0,87	2,14	5,49	2,10	0,73	0,89	22,58	0,53	4,15

На рис.3 приведен график влияния количества выгорающей добавки – нефтяного шлама на изменение плотности опытных образцов

магнезиального легковесного огнеупорного материала на основе серпентинитов.

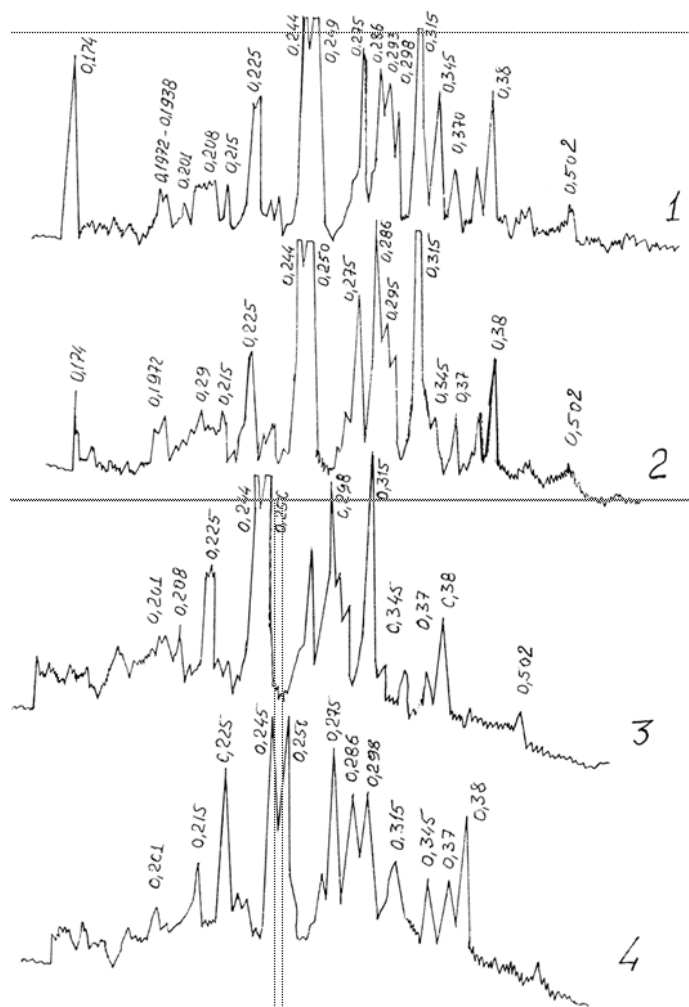


Рис.2.Рентгенограммы обожженных серпентинитов Арватенского месторождения  
Где: 1-1200°C; 2- 1100°C; 3-1000°C; 4-900°C

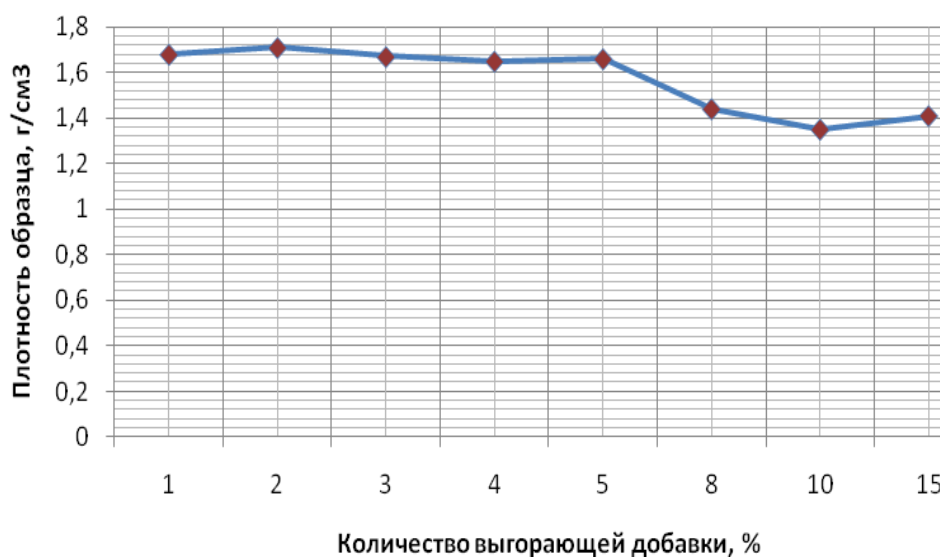


Рис.3. – Влияние количество выгорающей добавки на плотность легковесного огнеупора.

**Выводы.** В заключении следует отметить, что на основании проведенных экспериментальных исследований установлено, что разработка состава магнезиальных легковесных огнеупорных керамических материалов на основе отечественных серпентинитовых месторождений Республики Узбекистан является перспективным. Так как при этом решается поставленная задача Государственной Программой Локализации, которая приводит к импортозамещению таких видов привозных огнеупорных легковесных масс, изделий и материалов. Кроме того, использование отходов различных производств Республики Узбекистан, в частности отходов нефтеперерабатывающей отрасли (конечный остаток перегонки углеводородного сырья) – нефтяного шлама для разработки состава магнезиального огнеупорного легковесного материала на основе серпентинита Арватенского месторождения в качестве порообразующего выгорающего компонента является весьма перспективным.

Таким образом, результаты данного исследования могут, служат для решения экономической и экологической проблемы.

#### Список литературы

1. Хамидов Р.А., Панченкова Л.А. Ресурсы магнезиального огнеупорного сырья Узбекистана. Geologiya va mineral resurslar. Tashkent: FAN-2000.-№3.- С.25-27.

2. Гузман И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. М.: -Металлургия. - 1971. – 208 с.
3. Инамури Я. Огнеупоры и их применение. -М.: -Металлургия.- 1984.- 446 с.
4. ASTM – X-Ray Powder Diffraction Data File American Society for Testing and Materials., Philadelphia, Pa, 1967
5. Радченко С.Л., Дятлова Е.М., Колонтаева Т.В., Бирюк В.А. Особенности формирования пористых структур керамических материалов с различными выгорающими компонентами. Весты Нац.АН Белоруссии, сер.химич.наук. -2003.-№1.-С.107-110.
6. Михеев В.А., Абдрахимов В.З. Влияние нефтяных отходов на структуру пористости теплоизоляционного материала. Огнеупоры и техническая керамика.М: - 2011.-№ 7/8.- С.51-59.

#### References (transliterated)

1. Hamidov R.A., Panchenkova L.A. *The Facility magnezium refractory cheese Uzbekistan.* Geology and minerals resource. Tashkent: FAN-2000.- 3.- P.25-27.
2. Guzman I.YA. *High refractors porosity ceramics.* Moscow:- Metallurgiya. - 1971. - 208 p.
3. Inamuri YA. *Refractory and their primenie.* -Moscow:- Metallurgiya.- 1984.- 446 p.
4. ASTM - *X-Ray Powder Diffraction Data File* American Society for Testing and Materials., Philadelphia, Pa, 1967
5. Radchenko S.L., Dyatlova E.M., Kolontaeva T.V., Loner V.A. *The Particularities of the shaping porosity structures ceramic material with different combustion component.* Vescy Nac.AN Belorussia, ser.himich.nauk. -2003.- 1.-P.107-110.
6. Miheev V.A., Abdrahimov V.Z. *The Influence oil departure on structure of porosity heat insulation material.* Ogneupory and technical ceramics. Moscow: - 2011.- 7/8.- P.51-59.

Поступила (received) 06.07.16

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Дослідження кристалізаційної здатності лейцитвмісних скломатеріалів на основі вітчизняної польвошпатової сировини / О. І. Фесенко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 81-86. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Легковесный огнеупорный керамический материал с использованием нефтяного шлама/ З.Р.Кадырова, С.С.Таиров, А.А.Эминов, Х.Л.Усманов, Ал.А.Эминов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 81-86. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.**

**The Lightweight refractory ceramic material with use oil slime / Z.R.Kadyrova, S.S.Tairov, A.A. Eminov, H.L.Usmanov, Al.A. The Lightweight refractory ceramic material with use oil slime. // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.81-86. – Bibliogr.: 6. – ISSN 2079-0821.**

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Кадырова Зулайхо Раїмовна** – Інститут загальної та неорганічної хімії Академії наук Республіки Узбекистан, зав.лаб.Хімії силікатів, д.х.н., проф. тел. : (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru, моб. (99890) 935-51-92.

**Кадырова Зулайхо Раїмовна** – Інститут общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, зав.лаб.Химии силикатов, д.х.н., проф. тел.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru, моб.(99890) 935-51-92.

**Kadyrova Zulayho** – Institute general and inorganic chemistry of Academies of the sciences of the Republic Uzbekistan, head of the laboratory of silicate Chemistry, doctor of chemical science, prof. tel.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru, моб.(99890) 935-51-92

**Таїров Саїдамір Саїдмаліковіч** - Інститут загальної та неорганічної хімії Академії наук Республіки Узбекистан, молодший науковий співробітник лаб.Хімії силікатів. тел. : (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru.

**Таиров Садамир Саидмаликович** – Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, младший научный сотрудник лаб.Химии силикатов. тел.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru

**Tairov Saidamir** – Institute general and inorganic chemistry of Academies of the sciences of the Republic Uzbekistan, younger scientific employee of the laboratory of silicate Chemistry. tel.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru.

**Еминов Азизжон Аишрапович** – Институт загальної та неорганічної хімії Академії наук Республіки Узбекистан, докторант лаб Хімії силікатів тел .: (99871) 262-82-90; e-mail: aziz.eminov.85@mail.ru, моб. (99894) 664-41-61.

**Эминов Азизжон Аишрапович** - Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, докторант лаб Химии силикатов тел.: (99871) 262-82-90; e-mail: aziz.eminov.85@mail.ru, моб.(99894) 664-41-61.

**Eminov Azizjon** – Institute general and inorganic chemistry of Academies of the sciences of the Republic Uzbekistan, doktorant of the laboratory of silicate Chemistry/ tel.: (99871) 262-82-90; e-mail: aziz.eminov.85@mail.ru, моб.(99894) 664-41-61.

**Усманов Хикматулло Лутпуллаевич** - Институт загальної та неорганічної хімії Академії наук Республіки Узбекистан, к.т.н., старший науковий співробітник лаб. Хімії силікатів тел .: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru., моб. (99890) 357-88-94.

**Усманов Хикматулла Лутпуллаевич** – Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, к.т.н., старший научный сотрудник лаб. Химии силикатов тел.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru., моб.(99890) 357-88-94.

**Usmanov Hikmatulla** – Institute general and inorganic chemistry of Academies of the sciences of the Republic Uzbekistan, doctor of technical science, senior scientific employee of the laboratory of silicate Chemistry. tel.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru. моб.(99890) 357-88-94.

**Еминов Афзал Аишрапович** – Институт загальної та неорганічної хімії Академії наук Республіки Узбекистан, молодший науковий співробітник лаб Хімії силікатів тел .: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru.

**Эминов Афзал Аишрапович** – Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, младший научный сотрудник лаб Химии силикатов тел.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru.

**Eminov Afzal** – Institute general and inorganic chemistry of Academies of the sciences of the Republic Uzbekistan, younger scientific employee of the laboratory of silicate Chemistry. tel.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru.

**О.В. КАРАСИК, В. І. ГОЛЕУС, О.О. КАРАСИК**

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НІТРИДУ БОРУ НА ВЛАСТИВОСТІ КВАРЦОВОЇ КЕРАМІКИ

Експериментально встановлено вплив добавок нітриду бору в кількості 2-16 мас.% на властивості кварцової кераміки. За допомогою рентгенофазового аналізу визначена сповільнююча дія нітриду бору щодо кристалізації кристобаліту в процесі термообробки кварцової кераміки.

**Ключові слова:** кварцова кераміка, нітрид бору, кристалізація, кристобаліт, щільність, температурний коефіцієнт лінійного розширення

Експериментально установлено влияние добавок нитрида бора в количестве 2-16 мас.% на свойства кварцевой керамики. С помощью рентгенофазового анализа определено замедляющее действие нитрида бора на кристаллизацию кристобалита в процессе термообработки кварцевой керамики.

**Ключевые слова:** кварцевая керамика, нитрид бора, кристаллизация, кристобалит, плотность, температурный коэффициент линейного расширения

It was established experimentally the effect of addition of boron nitride in the quantity of 2-16 wt.% on the properties of quartz ceramics. Using x-ray phase analysis identified the slowing effect of boron nitride on the crystallization of cristobalite during the heat treatment of quartz ceramics.

**Keywords:** quartz ceramics, boron nitride, crystallization, cristobalite, density, temperature coefficient of linear expansion

**Вступ.** У сучасній техніці часто виявляються необхідними матеріали, що зберігають високу точність розмірів в умовах зміни температури з одночасною хорошою термічною стійкістю і малою теплопровідністю. Кварцове скло, що володіє дуже малим коефіцієнтом термічного розширення, є свого роду стандартом для порівняльної оцінки термостійкості матеріалів і успішно застосовується в термостійких конструкціях. Однак надзвичайно висока в'язкість розплавленого кварцового скла, що перевищує при 2000 °С більш ніж в 100 разів в'язкість звичайної скломаси, і разом з тим підвищена летучість, значно ускладнюють виробництво виробів із кварцового скла [1].

Крім того, розміри і конфігурація виробів, які можна отримати за звичайною скляною технологією із кварцового скла, вельми обмежені. Ця проблема успішно вирішується застосуванням принципів керамічної технології, внаслідок чого усуваються обмеження щодо величини і конфігурації виробів. В останні роки опубліковано ряд робіт, які значно розширили межі і можливості застосування цього матеріалу, запропонований ряд важливих удосконалень в технології його виготовлення [2-4].

Однак, загальними при виготовленні кварцової кераміки є вимоги щодо високої чистоти вихідного матеріалу, так як практично всі домішки є активаторами кристалізації кристобаліту. Це зазвичай пояснюють тим, що кварцове скло має кристобалітоподібну структуру, отже для утворення зародків кристобаліту потрібна найменш істотна перебудова структури. Крім того, одержання щільної безпористої кварцової кераміки є задачею вельми складною. Враховуючи вищезазначене, в роботі було досліджено вплив нітриду бору на властивості кварцової кераміки з метою поліпшення основних фізико-механічних характеристик виробів та зменшення кристалізації кристобаліту в процесі випалу останніх.

**Методика проведення досліджень.** При проведенні експериментальних досліджень використовували: бій кварцового скла, нітрид бору. Бій кварцового скла попередньо розмелювали в фарфоровому барабані протягом 3 годин з додаванням та без додавання води. Композиційні суміші, згідно рецепту, піддавали сухому помелу в планетарному млині протягом 5 хвилин, після чого методом напівсухого пресування виготовляли зразки, випал яких проводили в силітовій печі протягом 1 години при температурах 1200 – 1280°С.

ТКЛР визначали за допомогою автоматичного кварцового дилатометру ДКВ-5А з точністю  $\pm 1 \cdot 10^{-7}$  1/град. Пористість, водопоглинання та щільність визначали згідно стандартної методики. Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих матеріалів здійснювали на рентгенівській установці ДРОН-3,0 у 3-К<sub>α</sub> випромінюванні (35кВ, 10мА).

**Результати досліджень та їх обговорення.** Для визначення впливу добавок нітриду бору на властивості кварцової кераміки додавали його в кількості 2 – 16 мас.% з кроком 2% до вихідної суспензії кварцового скла поверх 100 мас.%. Встановлено, що при збільшенні кількості введенного в кварцове скло ВН щільність випаленого матеріалу знижується лінійно (рис. 1, 2).

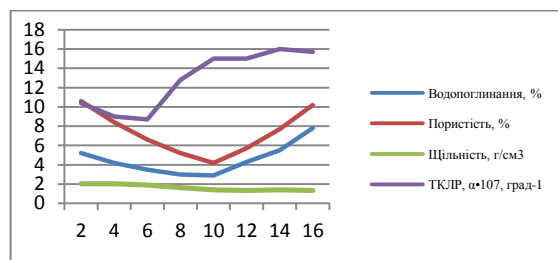


Рис. 1 – Вплив нітриду бору на властивості кварцової кераміки (температура випалу 1200°С)

Причому зразки, випалені при температурі 1280°C, загалом характеризуються меншою щільністю, яка становить (56 – 86) % від теоретичної. В той час як значення пористості та водопоглинання для них змінюються екстремально, досягаючи нульового значення при додаванні 4 мас.% нітриду бору.

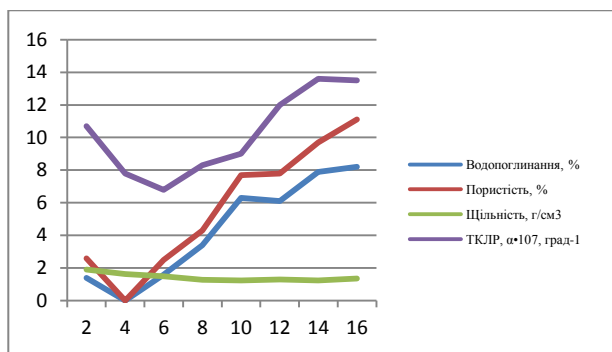
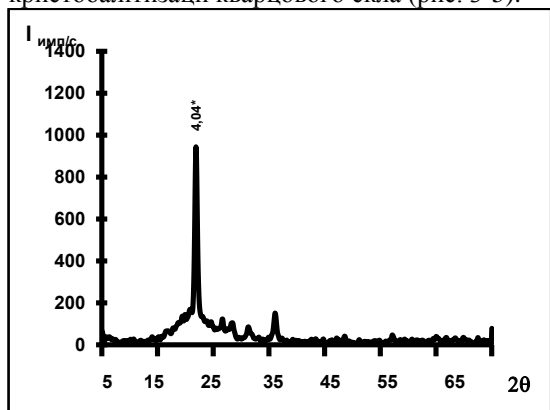


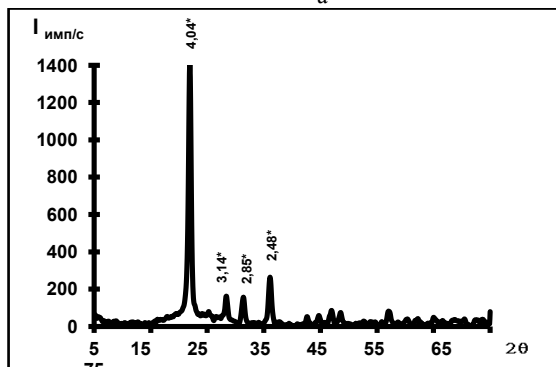
Рис. 2 – Вплив нітриду бору на властивості кварцової кераміки (температура випалу 1280°C)

Мінімальне значення температурного коефіцієнту лінійного розширення відповідає вмісту BN 6 мас.% незалежно від температури випалу і становить  $(9 \text{ та } 7) \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> відповідно.

Отже збільшення кількості BN (>6мас. %) в композиційну суміш стає не доречним, бо призводить до погіршення основних фізико-хімічних властивостей. Однак введення нітриду бору в кількості від 2 до 16 мас. % значно уповільнює процес кристалізації кварцового скла (рис. 3-5).



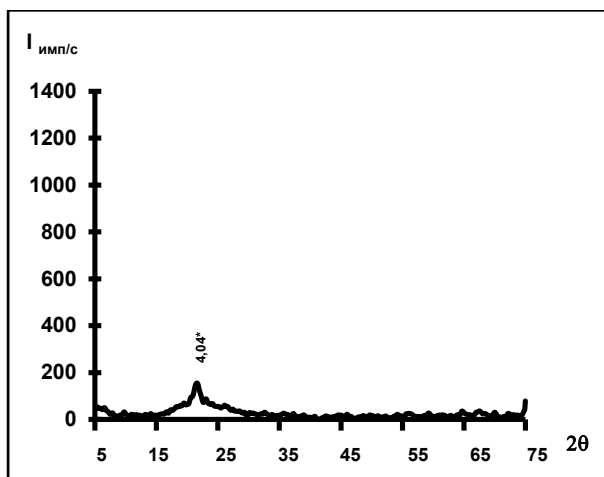
а



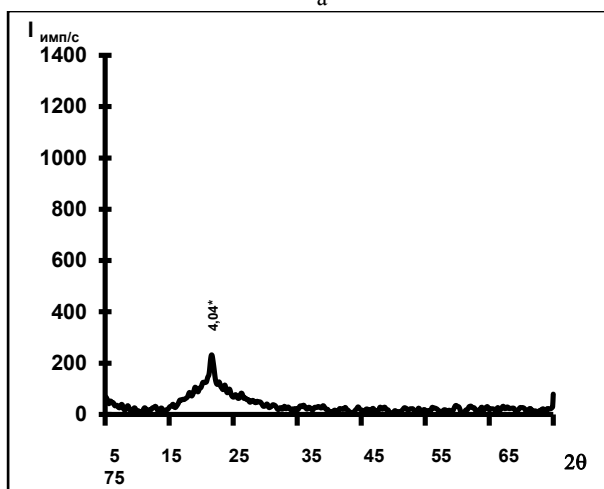
б

Рис. 3 – Рентгенофазовий аналіз чистої кварцової кераміки:  
а – температура випалу 1200°C;  
б – температура випалу 1280°C

Так, рентгенофазовий аналіз кварцової кераміки без добавок нітриду бору свідчить, що кристалізація кристобаліту (d, Å, 4,04; 3,14; 2,85; 2,48) починається вже при температурі 1200°C та носить масовий характер при 1280°C. В той час як на дифрактограмах керамічних матеріалів з додаванням нітриду бору представлена лише аморфна фаза. Для композиційних сумішей з вмістом 16 мас.% BN кристалізація кристобаліту не спостерігається навіть при температурі випалу 1280°C, а для сумішей з вмістом 2 мас.% при вказаній температурі тільки починається його повільна кристалізація.



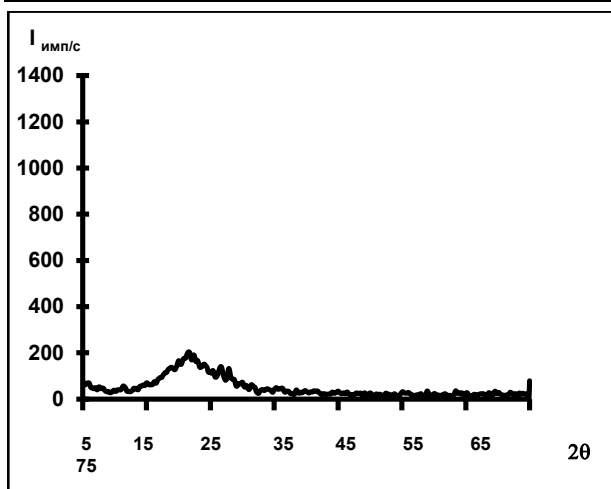
а



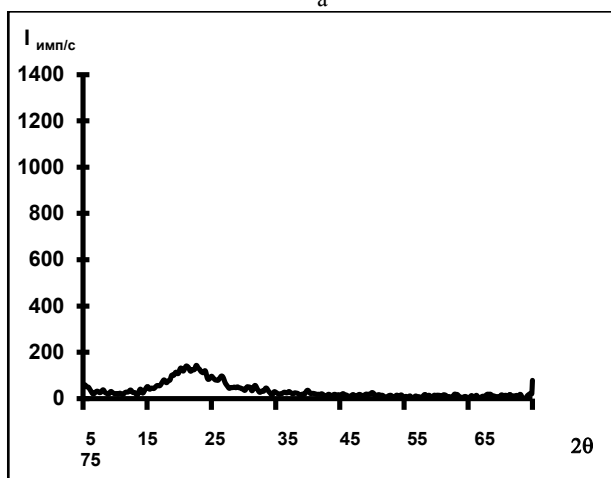
б

Рис. 4 – Рентгенофазовий аналіз кварцової кераміки з додаванням 2 мас.% BN: а – температура випалу 1200°C;  
б – температура випалу 1280°C

Таким чином, добавки нітриду бору до композиційних сумішей на основі кварцового скла в кількості 2-16 мас.% призводять до зменшення кристалізації кристобаліту, що дозволить значно розширити інтервал спікання кварцової кераміки та можливість резулювання її властивостей за рахунок збільшення температури випалу.



а



б

Рис. 5 – Рентгенофазовий аналіз кварцової кераміки з додаванням 16 мас.% BN: а – температура випалу 1200°C; б – температура випалу 1280°C

Але ж введення більше 6 мас.% BN представляється не доцільним, так як при температурах 1200-1300°C проходить його окислення, що призводить до розрихлення структури виробів та погіршення основних фізико-механічних властивостей.

**Висновки.** Експериментально встановлено вплив добавок нітриду бору в кількості 2-16 мас.% на

властивості кварцової кераміки. За допомогою рентгенофазового аналізу визначена сповільнююча дія нітриду бору щодо кристалізації кристобаліту в процесі термообробки кварцової кераміки. Для покращення її основних фізико-механічних властивостей рекомендовано вводити до складу композиційних сумішей нітрид бору в кількості до 6 мас.%.

#### Список літератури

1. Пивинский, Ю. Е. Кварцевая керамика. [Текст]: Ю.Е. Пивинский, А.Г. Ромашин – М.: «Металлургия», 1974. – 264 с
2. Пат. № 2345971, РФ, C04/B 35/14, C04/B 41/84 Способ изготовления композиционного материала на основе спеченного диоксида кремния/ Русин М.Ю., Пашутина Т.А., Василенко В.В., Мужанова Л.П. (РФ), заявл. 04.06.07 №2007120899/03, опубл. 10.02.2009.
3. Пат. № 2432647, РФ, HO1Q 1/42 Антенный обтекатель/ Суздальцев Е.И., Кулиш В.Г., Харитонов Д.В., Булимova И.А., Антонов В.В. (РФ), заявл. 19.07.2010 №2010130278/07, опубл. 27.10.2011.
4. Пат. № 2515737, РФ, C04/B 35/14, C04/B 41/84 Способ изготовления изделий из кварцевой керамики/ Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Русин М.Ю., Анашкина А.А., Миронова Е.В., Горелова Е.В., Булимova И.А. (РФ), заявл. 24.12.12 №2012156076/03, опубл. 20.05.2014.

#### References (transliterated)

1. Pivinskiy Y.E. *Kvartzevaya keramika* [Quartz ceramic]/Y.E. Pivinskiy, A.G. Romashin – M., 1974. – 264 p.
2. Pat. № 2345971, Ru, C04/B 35/14, C04/B 41/84 Sposob izgotovleniya kompozitsionnogo materiala na osnove spechenogo dioksida kremniya [A method of manufacturing a composite material based on spechnogo silicon dioxide]/ Rusin M.Y., Pashutina T.A., Vasilenko V.V., Muzhanova L.P. (RU), zayav. 04.06.07 №2007120899/03, opubl. 10.02.2009.
3. Pat. № 2432647, Ru, HO1Q 1/42 *Antenny obtekatel* [The antenna fairing]/ Suzdalcev E.I., Kylish V.G., Kharitonov D.V., Bulimova I.A., Antonov V.V.. (RU), zayav. 19.07.2010 №2010130278/07, opubl. 27.10.2011.
4. Pat. № 2515737, Ru, C04/B 35/14, C04/B 41/84 *Sposob izgotovleniya izdeliy iz kvartzevoy keramiki* [A method of manufacturing articles from quartz ceramics]/ Suzdalcev E.I., Kharitonov D.V., Rusin M.Y., Anashkina A.A., Mironova E.V., Gorelova E.V., Bulimova I.A. (RU), zayav. 24.12.12 №2012156076/03, opubl. 20.05.2014.

Надійшла (received) 22.07.2016

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Дослідження впливу нітриду бору на властивості кварцової кераміки/ О.В. Карасик, В. І. Голєус, О.О. Карасик // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 87-90. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследование влияния нитрида бора на свойства кварцевой керамики / Е.В. Карасик, В. И. Голєус, А.О. Карасик // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 87-90. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Investigation of the effect of boron nitride on the properties quartz ceramics / O.V. Karasyk, V. I. Goleus, O.O. Karasyk // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.87-90. – Bibliogr.: 4. – ISSN 2079-0821.

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Карасик Олена Віталіївна** – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри Хімічної технології кераміки та скла, Державний вищий навчальний заклад Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпропетровськ; тел.: (0562) 47-36-96; e-mail: karalvit@rambler.ru

**Карасик Елена Витальевна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Химической технологии керамики и стекла, Государственное высшее учебное заведение Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск; тел.: (0562) 47-36-96; e-mail: karalvit@rambler.ru

**Karasyk Olena Vitaliivna** – PhD, Assistant Professor, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk; tel.: (0562) 47-36-96; e-mail: karalvit@rambler.ru

**Голеус Виктор Иванович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Химической технологии керамики и стекла, Государственное высшее учебное заведение Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепр; тел.: (0562) 47-36-96; e-mail: holvik22@gmail.com.

**Голеус Віктор Іванович** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри Хімічної технології кераміки та скла, Державний вищий навчальний заклад Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро; тел.: (0562) 47-36-96; e-mail: holvik22@gmail.com.

**Голеус Виктор Иванович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Химической технологии керамики и стекла, Государственное высшее учебное заведение Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепр; тел.: (0562) 47-36-96; e-mail: holvik22@gmail.com.

**Goleus Viktor Ivanovich** – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro; tel.: (0562) 47-36-96; e-mail: holvik22@gmail.com.

**Карасик Олексій Олегович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри Обладнання і технології харчових виробництв, Державний вищий навчальний заклад Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпропетровськ; e-mail: karalvit@mail.ru

**Карасик Алексей Олегович** – кандидат технических наук, доцент кафедры Оборудования и технологии пищевых производств, Государственное высшее учебное заведение Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск; e-mail: karalvit@mail.ru

**Karasyk Olexsiy Olegovich** – PhD, Assistant Professor, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk; e-mail: karalvit@mail.ru



Я.І. КОЛЬЦОВА

## КОЛЬОРОВІ СКЛОКРИСТАЛІЧНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ З ВИКОРИСТАННЯМ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

В роботі досліджено можливість використання вторинних сировинних матеріалів: доменного шлаку та гранітного відсіву з метою одержання склокристалічних кольорових покриттів для будівельної кераміки. Показано, що при введенні дослідних відходів до складу шихт в кількості до 67 % та випалі зразків при температурі 1100 °С можна отримати матові покриття, які характеризуються гарним зчепленням з керамічним черепком та мають колір від коричневого до сірого з блакитним відтінком. Зменшення вмісту відходів (до 40 мас.ч. понад 100 %) дозволяє при температурі випалу 1000 °С отримати покриття з якісною матовою поверхнею більш насичених кольорів. При цьому інтенсивність кольору залежить від вмісту відходу.

**Ключові слова:** будівельна кераміка, керамічна плитка, відходи виробництв, доменний шлак, покриття, гранітний відсів.

В работе исследована возможность использования вторичных сырьевых материалов: доменного шлака и гранитного отсева с целью получения стеклокристаллических цветных покрытий для строительной керамики. Показано, что при введении исследуемых отходов в состав шихт в количестве до 67 мас.% и обжиге образцов при температуре 1100°С можно получить матовые покрытия, которые характеризуются хорошим сцеплением с керамическим черепком и имеют цвет от коричневого до серого с голубым оттенком. Снижение содержания отходов (до 40 мас.ч. сверх 100%) позволяет при температуре обжига 1000°С получить покрытия с качественной матовой поверхностью более насыщенных цветов. При этом интенсивность цвета зависит от содержания отхода.

**Ключевые слова:** строительная керамика, керамическая плитка, отходы производств, доменный шлак, покрытия, гранитный отсев.

The possibility of using waste of blast furnace and granite screenings for the purpose of obtaining glass-crystalline color coatings for building ceramics was investigated in this article. It is shown that with the introduction of the investigated waste in the charge composition in an amount up to 67 wt.% and burning the samples at 1100 °C it is possible to obtain mat coatings, which are characterized by good adhesion with the ceramic crock and color from brown to gray with blue tint. It is established that the reduction of the metallurgical waste content (up to 40 wt.h. more than 100%) allows at the burning temperature of 1000 °C to obtain coatings with a qualitative mat surface of more saturated colors. The color intensity depends on the waste content.

**Keywords:** building ceramics, ceramic tiles, waste production, slag, coatings, granite screenings.

**Вступ.** В наш час актуальною проблемою виробництва є зменшення витрат на виготовлення різних видів продукції і збереження природних сировинних матеріалів. За рахунок використання відходів у якості вторинної сировини можна вирішити такі важливі задачі як економія природних сировинних ресурсів та запобігання забрудненню водойм, ґрунту і повітря. Промисловість будівельних матеріалів одна з небагатьох, яка може використовувати вторинну сировину і отримувати при цьому якісну продукцію зі зниженою собівартістю.

Раніше проведеними роботами [1–3] була встановлена можливість отримання кольорових склокристалічних покриттів для будівельної кераміки з використанням відходів металургійних виробництв та теплоелектростанцій без введення вартісних керамічних пігментів.

Метою даної роботи є отримання покриттів з використанням відходів металургійної промисловості та каменевидобувних підприємств.

**Експериментальна частина.** За основу було обрано глазур [4], яка містила 67 мас.% бою віконного скла та 33 мас.% глинистих матеріалів (вогнетривка глина ПЛГ-С Полоського родовища Запорізької області, червоно-бура глина та суглинок Сурьсько-Покровського родовища Дніпропетровської області). Слід зазначити, що після випалу в такому покритті присутні кристалічні фази діопсиду, кварцу та тридиміту [1]. В якості дослідних вторинних сировинних матеріалів використовували: гранульований доменний шлак ПАТ «Євраз ДМК ім. Петровського» та гранітний відсів (табл. 1).

Визначено, що дослідний доменний шлак представлений в основному чотирма оксидами – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO та MgO; для нього також характерним є низький вміст Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 10 %) і порівняно високий вміст CaO (до 50 %). Такий шлак відноситься до основних, бо має модуль основності більше 1.

Таблиця 1 – Хімічні склади вторинних сировинних матеріалів, %\*

Сировинні матеріали	Найменування оксидів								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Доменний шлак	38,50	8,02	0,86	–	48,28	3,21	–	–	1,13
Гранітний відсів	74,24	13,83	2,09	0,15	1,81	0,46	3,04	4,27	0,11

Примітка: \* – тут і далі мас. %

Фазовий склад доменного шлаку представлений переважно склофазою (на 95–97 %), в котрій розподілені кристалічні утворення, ідентифікація яких ускладнена внаслідок їх невеликої кількості (рис. 1) [5]. При введенні ж до складу дослідних покриттів доменний шлак сприяє утворенню таких кристалічних фаз як окерманіт та анортит [1].

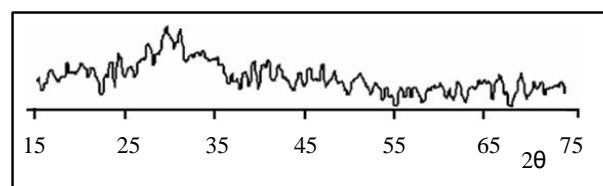


Рис. 1 – Рентгенограма дослідної проби доменного шлаку.

Відповідно до результатів диференційно-термічного аналізу (рис. 2) розм'якшенню склофаз доменного шлаку відповідає ендотермічний ефект при 660 °С, а його ступінчатій кристалізації – інтенсивні екзо ефекти при температурах 860 і 980 °С.

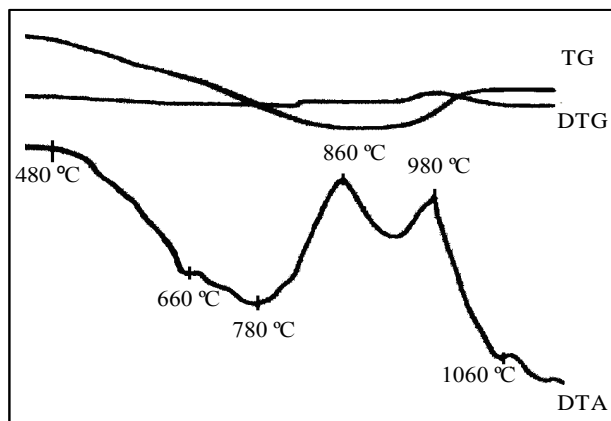


Рис. 2 – Диференційно-термічний аналіз проби доменного шлаку.

Гранітний відсів являє собою тонку фракцію (0–5 мм), яка утворюється при подрібненні гірської породи – граніту. Мінералогічний склад гранітів залежить від місця їх утворення. Фазовий склад дослідного гранітного відсіву переважно представлений плагіоклазом та кварцем (рис. 3).

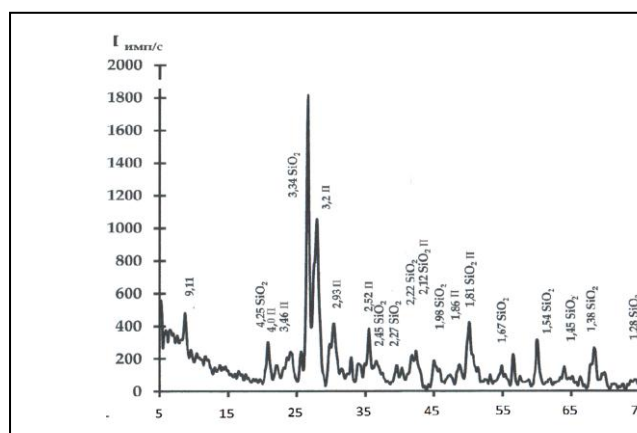


Рис. 3 - Рентгенограма дослідної проби гранітного відсіву: SiO<sub>2</sub> – кварц; П – плагіоклаз.

В роботі була здійснена послідовна заміна бою листового скла у складі вихідного покриття № 1 на доменний шлак та гранітний відсів згідно симплексу-решітчастого методу планування експерименту (рис. 4). Застосування цього методу планування для проведення досліджень дозволяє визначити вплив на властивості покриттів як окремо введених добавок, так і їх композицій.

Для приготування глазурних суспензій попередньо подрібнені сировинні матеріали змішували та здійснювали сумісний мокрий помел сировинної суміші у кульовому млині до залишку часток на контрольному ситі № 0063 не більше 0,03 %. Після старіння протягом доби дослідні суспензії наносили на керамічну плитку утильного

випалу ПрАТ «Інтеркерама» (м. Дніпропетровськ) методом поливу. Покриті зразки після сушіння випалювали у муфельній електричній печі.

Максимальна температура випалу дослідних зразків становила 1100 °С, що співпадає з температурою випалу керамічної плитки на виробництві.

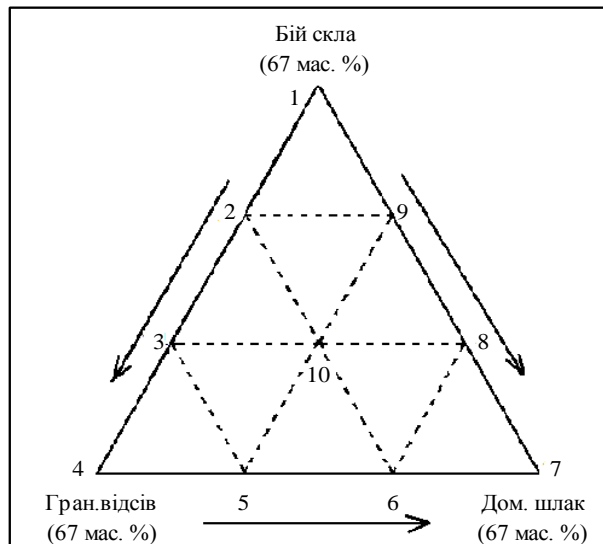


Рис. 4 – План розміщення експериментальних точок згідно з симплексу-решітчастим методом планування експерименту.

Розрахункові хімічні склади дослідних покриттів наведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Хімічні склади дослідних покриттів з вмістом доменного шлаку та гранітного відсіву

№ складу	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
1	71,73	6,19	1,12	0,13	6,41	3,16	10,02	0,97	0,26
2	72,30	8,87	1,56	0,14	5,33	2,54	7,71	1,53	0,20
3	72,83	11,52	2,00	0,18	4,25	1,57	5,41	2,10	0,14
4	73,39	14,19	2,44	0,21	3,16	0,77	3,10	2,67	0,07
5	65,37	12,90	2,16	0,18	13,57	1,39	2,14	1,99	0,30
6	57,45	11,60	1,89	0,14	23,89	1,99	1,20	1,31	0,53
7	49,41	10,29	1,62	0,11	34,30	2,61	0,24	0,63	0,76
8	56,87	8,93	1,45	0,11	24,97	2,79	3,51	0,74	0,60
9	64,26	7,58	1,28	0,11	15,73	3,16	6,75	0,85	0,43
10	64,98	10,26	1,73	0,14	14,66	2,18	4,47	1,42	0,36

Для дослідних покриттів за допомогою фотоелектричного блискоміру ФБ-2 та компаратору кольору КЦ-3 визначали оптико-колірні характеристики: коефіцієнт дзеркального відбиття (блиск, %), коефіцієнт дифузного відбиття (КДВ, %), колірний тон (довжина хвилі, нм) та чистоту кольору (%), а також проводили візуальну оцінку їх якості. Залежність оптико-колірних характеристик дослідних покриттів від вмісту в їх складі доменного шлаку та гранітного відсіву наведені на рис. 5.

Після випалу при температурі 1100 °С вихідний зразок покриття № 1 мав світло-бежевий колір та характеризувався такими показниками: довжина хвилі – 586 нм, чистота кольору – 17 %, блиск – 13 %, КДВ – 50 %. Заміни в його складі бою віконного скла на доменний шлак в кількості до 44,6% (згідно плану

експерименту (див. рис. 4) дозволила отримати покриття сірого кольору з блакитним відтінком; при збільшенні вмісту доменного шлаку з 44,6 до 67 % покриття набували світлих відтінків з КДВ 56 %, що

пояснюється підвищеним вмістом в доменному шлаку оксиду кальцію (48,28 %, див. табл. 1) [3].

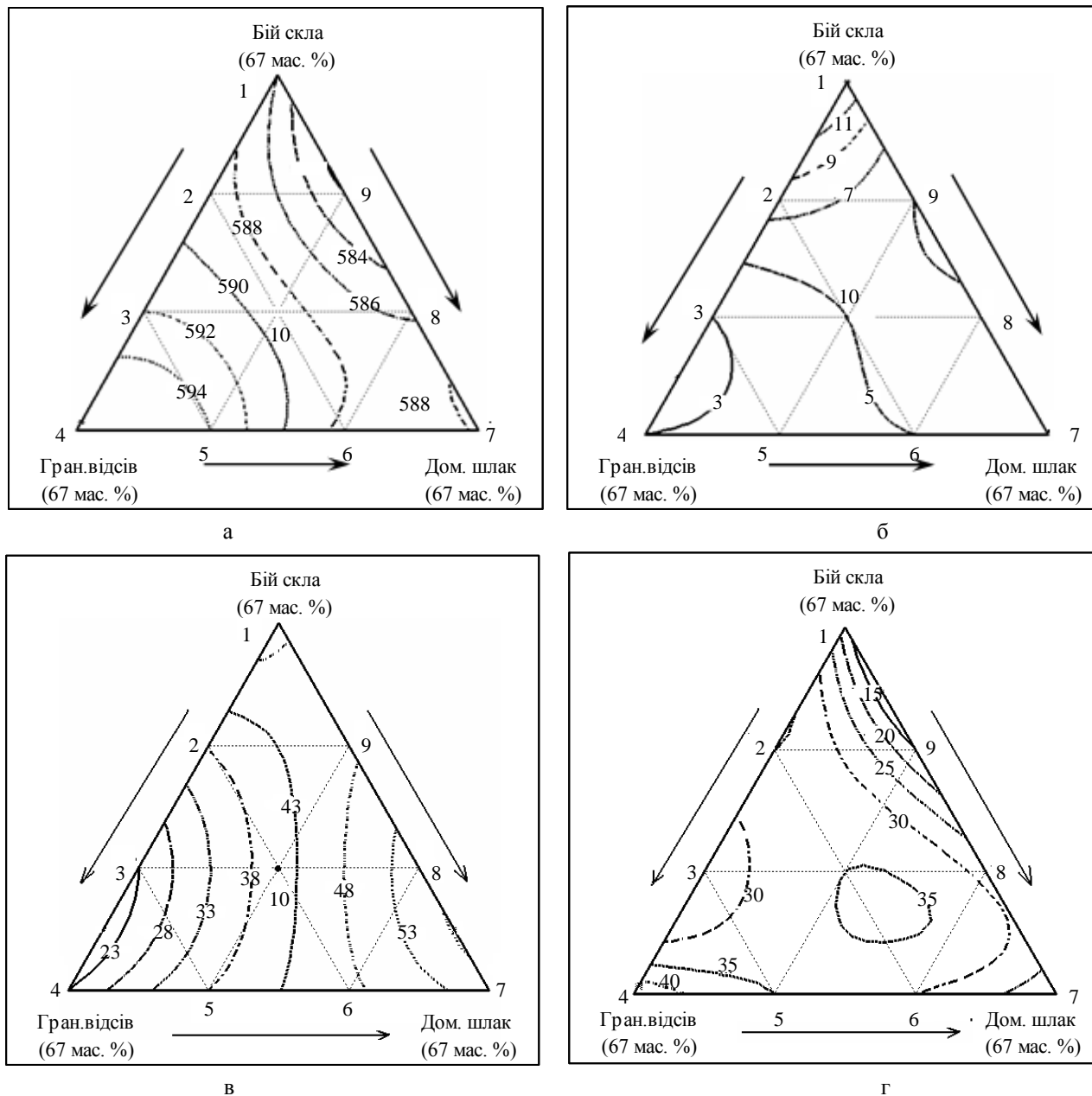


Рис. 5 – Залежність а – довжини хвилі; б – блиску; в – КДВ; г – чистоти кольору покриттів від вмісту доменного шлаку та гранітного відсіву.

Заміна склобою на гранітний відсів в складі покриттів приводила до зміни їх кольору від бежевого (22,4 % відсіву) до коричневого (67 %). Така зміна кольору пов'язана з підвищенням вмісту в їх складі оксиду заліза (III) за рахунок гранітного відсіву (див. табл. 2).

При одночасному введенні доменного шлаку та гранітного відсіву покриття набували світло-бежевого кольору – складу № 5, 6, 10.

Довжина хвилі дослідних зразків змінювалась від 582 до 599 нм (рис. 5, а), що відповідає жовто-помаранчевій області спектру. Найбільший блиск (13 %) мали зразки з вмістом бою скла (67 %).

Введення до складу покриттів дослідних добавок, знижувало показники їх блиску до 3–8 % (рис. 5, б), що пов'язано з підвищенням в складі таких покриттів вмісту оксиду алюмінію та зменшенням кількості лужних оксидів (див. табл. 2). Найбільші показники чистоти кольору до 45 % мали зразки з підвищеним вмістом гранітного відсіву (рис. 5, г). Всі дослідні покриття були матовими та шорсткими і характеризувалися гарним зчепленням з керамічним черепком.

В подальшому з метою зниження температури випалу до 1000 °С було вирішено зменшити вміст дослідних добавок в складі покриттів до 40 мас.ч.

Добавки вводили до складу №1 понад 100%. Розрахункові хімічні склади таких покриттів наведено в табл. 3, а результати визначення оптико-колірних характеристик – в табл. 4.

Після випалу при температурі 1100 °С покриття із вмістом 20 та 40 мас.ч гранітного відсіву набували бежевого кольору, який ставав більш насиченим при збільшенні кількості відходу за рахунок підвищення вмісту оксиду заліза (табл. 3). Поверхня зразків була гладкою без видимих дефектів та мала невеликий блиск. Довжина хвилі дослідних покриттів становила 589–590 нм, що знаходиться в жовто-помаранчевій області спектру; показники блиску - до 8,5 %.

При підвищенні ж вмісту доменного шлаку (склади № 14 та 15, табл. 4) покриття мали сірий колір з блакитним відтінком, а при сумісному введенні дослідних добавок (склади № 13 та 16, табл. 4) - світло-сірий з блакитним відтінком, але на їх поверхні спостерігалось скіпання глазури, що свідчить про

високу температуру випалу. Тому в подальшому дослідні зразки випалювали при більш низькій температурі 1000 °С.

Таблиця 3 – Хімічні склади дослідних покриттів з вмістом доменного шлаку та гранітного відсіву (при їх введенні понад 100 %)

№ складу	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
1	71,73	6,19	1,12	0,13	6,41	3,16	10,02	0,97	0,26
11	72,26	7,48	1,28	0,11	5,63	2,71	9,08	1,31	0,24
12	72,46	8,39	1,39	0,12	5,10	2,39	8,38	1,55	0,22
13	67,36	7,56	1,20	0,10	11,74	2,79	7,77	1,11	0,37
14	62,24	6,72	1,04	0,08	18,39	3,18	7,16	0,68	0,51
15	66,22	6,50	1,07	0,08	13,39	3,17	8,36	0,80	0,41
16	68,59	7,18	1,19	0,11	10,24	2,89	8,39	1,07	0,34

Таблиця 4 – Результати визначення оптико-колірних характеристик дослідних покриттів з вмістом доменного шлаку та гранітного відсіву (при введенні понад 100 %) при різних температурах випалу

№ складу	Вміст добавок, мас.ч		Температура випалу 1100 °С				Температура випалу 1000 °С			
	Гран. відсів	Домен. шлак	Довжина хвилі, нм	Чистота кольору, %	КДВ, %	Блиск, %	Довжина хвилі, нм	Чистота кольору, %	КДВ, %	Блиск, %
1	-	-	586	17	50	13,0	594	16	48	5,0
11	20	-	589	25	39	8,5	595	22	35	4,5
12	40	-	590	27	33	8,0	596	22	33	4,0
13*	20	20	-	-	-	-	507'	5	30	2,0
14*	-	40	-	-	-	-	512'	5	37	2,5
15*	-	20	-	-	-	-	528'	1	28	2,0
16*	13	13	-	-	-	-	519'	1	28	2,5

\*- для зразків при температурі випалу 1100 °С на поверхні спостерігається скіпання

' - довжина хвилі знаходиться в пурпурній області спектру.

Було встановлено, що при введенні гранітного відсіву покриття набували світло-коричневого кольору більш темного, ніж після випалу при температурі 1100 °С, але їх поверхня була менш оплавленою, а для складу № 12 – шорстокою. Введення доменного шлаку надавало покриттям сірого з блакитним відтінком (20 мас.ч. шлаку) та світло-сірого (40 мас.ч. шлаку) кольорів. При цьому поверхня дослідних покриттів була рівна, матова і без дефектів. Сумісне введення дослідних добавок також надавало покриттям сірого кольору з блакитним відтінком. Слід зазначити, що зразок складу № 16 із меншим вмістом добавок (табл. 4) мав шорстку поверхню. Довжина хвилі покриттів, випалених при 1000 °С, становила від 507' нм, що відповідає пурпурній області спектру, до 596 нм (табл. 4), що знаходиться в помаранчевій області спектру. Але показники їх блиску дещо знизились і знаходились в межах 2–5 %.

**Висновки.** Проведеними дослідженнями встановлена можливість отримання безпігментних кольорових матових покриттів для керамічної плитки з використанням в якості основних компонентів вторинної сировини, а саме доменного шлаку та гранітного відсіву, що буде сприяти зниженню їх собівартості.

Розроблено склади покриттів з різним вмістом таких відходів, що дозволяє проводити їх випал як при температурі 1100 °С, так і при 1000 °С. Покриття після випалу мають кольорову гамму від сірого з блакитним відтінком до коричневого. Розроблені покриття можна рекомендувати для декорування керамічної плитки.

#### Список літератури

1. Білий Я.І. Кольорові склокристалічні покриття для будівельної кераміки з використанням промислових відходів / Я.І. Білий, Я.І. Кольцова, О.А. Оніщенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 3. – С. 191-194.
2. Bely Y. Glass-crystalline surfaces for building ceramics from power station waste / Y. Bely Y. Koltsova, S. Nikitin // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2015. - V. 50, ISSUE 1. - P. 97-103.
3. Кольцова Я.І. Кольорові покриття для будівельної кераміки з використанням відходів металургійних виробництв / Я.І. Кольцова // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – № 2(106). – С. 74-78.
4. Пат. 95037 Україна, МПК<sup>7</sup> С 03 С 8/02. Глазурне покриття / Білий Я.І., Кольцова Я.І., Шепетько Н.В. (Україна). – № 201007261; Заявл. 11.06.2010; Опубл. 25.06.2011. Бюл. № 12. – 355 с.
5. Зайчук О.В. Вивчення металургійного шлаку з метою застосування у виробництві керамічних пігментів / Зайчук О.В., Білий Я.І., Шовкопляс О.В., Мамеїшин В.С. // Теория и практика металлургии. – 2011. Ч2 – № 5-6. – С. 55–58.

## References (transliterated)

1. Belyi Y.I., Koltsova Y.I., Onishchenko O.A. *Kolorovi sklokystalichni pokryttya dlya budivel'noi keramiky z vykorystanniam promyslovykh vidkhodiv* [Colored glass-crystalline coatings for building ceramics with usage of industrial waste]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 3, pp. 191-194.
2. Belyi Y., Koltsova Y., Nikitin S. *Glass-crystalline surfaces for building ceramics from power station waste*. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2015, vol. 50, ISSUE 1, pp. 97-103.
3. Koltsova Y. *Kolorovi pokryttya dlya budivel'noi keramiky z vykorystanniam vidkhodiv metalurgiinykh vyrobnytstv* [Colored glass-crystalline coatings for building ceramics with usage of metallurgical waste]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2016, vol. 2(106), pp. 74-78.
4. Belyi Y.I., Koltsova Y.I., Shepot'ko N.V. *Glazurne pokryttya* [Glaze coating]. Patent Ukraine, no. 201007261, 2011.
5. Zaichuk O.V., Belyi Y.I., Shovkoplyas O.V., Mameshin V.S. *Vyvchennya metalurgiinogo shlaku z metoyu zastosuvannya u vyrobnytstvi keramichnykh pigmentiv* [The research of metallurgical slag for the purpose of using in the ceramic pigments production]. *Teoriya i praktika metallurgii*, 2011, vol. 5-6, pp. 55-58.

Надійшла (received) 17.06.2016

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Кольорові склокристалічні покриття для будівельної кераміки з використанням вторинної сировини / Я.І.Кольцова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 91-95. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

**Цветные стеклокристаллические покрытия для строительной керамики с использованием вторичного сырья / Я.И.Кольцова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 91-95. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

**Colored glass-crystalline coatings for building ceramics with usage of waste/ Y.I.Koltsova** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.91-95. – Bibliogr.: 5. – ISSN 2079-0821

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Кольцова Ярослава Іванівна** – кандидат технічних наук, доцент, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла, тел. (050) 567-22-78; e-mail: koltsova.yak1@yandex.ua.

**Кольцова Ярослава Іванівна** - кандидат технических наук, доцент, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», доцент кафедры химической технологии керамики и стекла, тел. (050) 567-22-78; e-mail: koltsova.yak1@yandex.ua.

**Koltsova Yaroslava Ivanovna** - Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Docent, Ukrainian State University of Chemical Technology, Associate Professor at the Department of Chemical Technology of Ceramic and Glass, tel.: (050) 567-22-78; e-mail: koltsova.yak1@yandex.ua.

*А. Н. КОРОГОДСКАЯ, Г. Н. ШАБАНОВА*

## ОГНЕУПОРНЫЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Представлены результаты отримання алюмохромітних цементів з підвищеною міцністю і вогнетривкістю. Встановлено, що фазовий склад алюмохромітних клинкерів представлений алюмінатами та хромітами лужноземельного елемента. Розроблені алюмохромітні цементи у залежності від фазового складу відносяться до в'язучих матеріалів гідралічного (кальцієві), повітряного (барієві) або повітряно-вологого (стронцієві) твердіння, є швидкоотверднучими, швидкоотжужаючими, високоміцними матеріалами з високою вогнетривкістю. Порівняння експлуатаційних характеристик вказує на можливість заміни традиційних високоглиноземних цементів на розроблені алюмохромітні у футеровках печей, а також при виконанні ремонтно-відновлювальних робіт методом торкретування високотемпературних агрегатів.

**Ключові слова:** алюмінати, хроміти, цементи, терміни тужавіння, міцність, вогнетривкість.

Представлены результаты получения алюмохромитных цементов с повышенной прочностью и огнеупорностью. Установлено, что фазовый состав алюмохромитных клинкеров представлен алюминатами и хромитами щелочноземельного элемента. Разработанные алюмохромитные цементы в зависимости от фазового состава относятся к вяжущим материалам гидравлического (кальциевые), воздушного (бариевые) или воздушно-влажного (стронциевые) твердения, являются быстрохватывающимися, быстротвердеющими, высокопрочными материалами с высокой огнеупорностью. Сравнение эксплуатационных характеристик указывает на возможность замены традиционных высокоглиноземистых цементов на разработанные алюмохромитные в футеровках печей, а также при выполнении ремонтно-восстановительных работ методом торкретирования высокотемпературных агрегатов.

**Ключевые слова:** алюминаты, хромиты, цементы, сроки схватывания, прочность, огнеупорность.

The results of alumochromite cements obtain with high strength and refractoriness are presented. It was found that the phase composition of alumochromite clinkers presented of alkali-earth aluminates and chromites. In the process of firing the starting raw material mixtures by solid phase reactions is the emergence of mixed crystals of alkali-earth aluminates and chromites, as well as the formation of limited solid solutions of substitution due to the structural similarity of the synthesized phases. This results in crystals with a chemical and structural defects due to the hydraulic system of which the activity is increased compared to the hydraulic activity of the aluminate phase. Designed alumochromite cements depending on the phase composition are hydraulic binder materials (calcium), air (barium) or moist air (strontium) hardening are fast setting, high-strength material with high refractoriness. Comparison of performance points to the possibility of replacing the traditional high-alumina cements developed alumochromite cements in furnace linings, as well as in carrying out repair works by shotcrete high-temperature units.

**Keywords:** aluminates, chromites, cements, setting time, strength, refractoriness.

**Введение.** В настоящее время в развитых странах мира в металлургической отрасли, потребляющей более 70 % огнеупорной продукции, увеличивается доля неформованных огнеупорных материалов параллельно с уменьшением использования формованных изделий. Этому способствуют следующие преимущества неформованных огнеупоров:

- исключается значительная по времени и энергозатратами операция обжига штучных изделий;
- упрощается операция создания футеровочного слоя;
- герметичность и отсутствие швов в монолитной футеровке повышает ее устойчивость при высокой температуре и стойкость к структурному разрушению;
- более низкая теплопроводность неформованных огнеупоров примерно на 20 – 30 % позволяет уменьшить толщину футеровки [1 – 3].

Одним из наиболее активно развиваемых направлений в области создания неформованных огнеупоров является использование материалов на основе шпинели, присутствие которой значительно повышает шлако- и металлоустойчивость неформованного огнеупорного материала. Использование таких материалов не только позволяет повысить эффективность выплавки стали в традиционных агрегатах, но и обеспечивает внедрение прогрессивных технологических приемов внепечной обработки стали [4]. Новые области применения шпинельных неформованных материалов и интенсификация технологических процессов в

металлургии определяют поиск технологических решений, позволяющих получать огнеупорные бетоны, набивные и торкрет-массы для эксплуатации в условиях одновременного воздействия высоких температур, металлических и шлаковых расплавов, повышенных механических нагрузок и термоударов.

Неотъемлемой частью неформованных огнеупоров является вяжущий материал, который обеспечивает прочность после затвердевания и формирует износостойкую структуру. Наиболее часто в огнеупорных неформованных материалах в качестве связки используют глиноземистые и высокоглиноземистые цементы, главным недостатком которых является значительное тепловыделение при твердении и спад прочности к 28 суткам твердения вследствие перекристаллизации гидратных новообразований. Избежать этого возможно путем вариации фазового состава цемента, что придает готовому материалу повышенную прочность, низкую пористость, огнеупорность, пониженное разупрочнение при высоких температурах, термостойкость, устойчивость к воздействию агрессивных сред [5, 6]. В составе алюминатов кальция, составляющих основу глиноземистых цементов, целесообразным является замена оксида кальция на другие оксиды щелочноземельных элементов с более высокой температурой плавления, а также частичная замена оксида алюминия на оксид хрома (III), что позволит придать получаемым вяжущим материалам повышенную коррозионную

устойчивость к действию расплавов шлаков и металлов за счет образования шпинельных соединений.

**Экспериментальная часть.** В результате ранее проведенных теоретических расчетов и экспериментальных исследований в трехкомпонентных алюмохромитных системах выявлены области, рациональные с точки зрения получения огнеупорных и жаростойких алюмохромитных цементов. Выбор данных областей обусловливался наличием в их составе гидравлически активных алюминатов и огнеупорных коррозионностойких хромитов щелочноземельных элементов [7, 8].

По данным результатов физико-механических испытаний установлено, что для получения алюмохромитных цементов с повышенной прочностью и огнеупорностью наибольший интерес представляют:

- в сечении  $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$  составы, содержащие  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  в количестве 10 – 50 масс. %,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  – до 40 масс. %,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  – 30 – 70 масс. %;
- в сечении  $\text{SrCr}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  составы, содержащие  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  в количестве до 70 масс. %,  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  – до 20 масс. %,  $\text{SrCr}_2\text{O}_4$  – 40 – 70 масс. %;

– в сечениях  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaCr}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6$  и  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  соотношение фаз в обоих сечениях и достигаемые значения свойств примерно одинаковы, поэтому интерес представляют составы, содержащие  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  – 40 – 80 масс. % и  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6$  – 20 – 60 масс. %.

**Результаты и обсуждение.** Синтезированы алюмохромитные цементы на основе выбранных рациональных сечений.

Исходные сырьевые смеси синтезировались из исходных технических материалов: углекислый кальций технический (ГОСТ 4530-76), углекислый стронций технический (ГОСТ 2821-75), углекислый барий технический (ГОСТ 4158-80), глинозем технический марки Г-00 (ГОСТ 6912-94), хромитовый концентрат Южно-Сарановского месторождения, Пермский край, Россия (ГОСТ 15848.0-90).

Обжиг сырьевых смесей осуществлялся при температурах 1350 – 1500 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре 3 часа под слоем криптола для предотвращения перехода  $\text{Cr}^{+3}$  в  $\text{Cr}^{+6}$  [8]. Физико-механические и технические свойства разработанных алюмохромитных цементов рационального состава представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-механические и технические свойства разработанных алюмохромитных цементов оптимального состава

Показатели	Глиноземистый цемент (ГОСТ 969-91)	Алюмохромитные цементы рациональных составов		
		кальциевый	стронциевый	бариевый
Содержание огнеупорного оксида, %	не менее 35	69	51	37
Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте	не менее			
– 1 сутки	22,5	31	36	41
– 3 суток	40,0	43	45	51
Тонкость помола: – остаток на сите с сеткой № 008 по ГОСТ 6613, %, – удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг,	не более 10 не менее 300	5 450	5 450	5 450
Сроки схватывания: – начало, мин, – конец, ч,	не ранее 45 не позднее 10	120 3	90 4	50 1
Огнеупорность, °С,	не менее 1580	1800	1700	1650

Установлено, что разработанные алюмохромитные цементы в зависимости от фазового состава относятся к вяжущим материалам гидравлического (кальциевые), воздушного (бариевые) или воздушно-влажного (стронциевые) твердения, являются быстросхватывающимися, быстротвердеющими, высокопрочными материалами с высокой огнеупорностью [9 – 11].

Для установления технологических параметров синтеза клинкеров алюмохромитных цементов проведены исследования процессов минералообразования в сырьевых смесях, включающих  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , взятых в заданном стехиометрическом соотношении и установлено, что взаимодействие оксида щелочноземельного элемента с оксидами алюминия и

хрома с заметной скоростью начинают протекать уже при 900 °С и полностью заканчиваются при температурах 1300 – 1500 °С формированием заданного фазового состава. Установлено, что начальный период протекания процесса скорость лимитируется химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси на границе раздела фаз и только после образования непрерывного слоя продуктов твердофазных реакций скорость процесса определяется диффузией компонентов в реакционную зону. Последовательность образования соединений щелочноземельных элементов (монокромит → моноалюминат → трехосновный хромит → трехосновный алюминат) подтверждена результатами рентгенофазовых исследований, термодинамическими расчетами и структурными

расчетами энергии кристаллической решетки и является условием формирования дефектной структуры алюмохромитных клинкеров [12].

С помощью комплекса физико-химических методов анализа исследованы клинкеры алюмохромитных цементов и установлено, что

расчетный фазовый состав клинкеров соответствует реальным составам. Наличие в клинкерах ограниченных твердых растворов дефектной структуры обуславливает повышенную механическую прочность за счет возрастания свободной энергии кристаллической решетки (рис. 1).

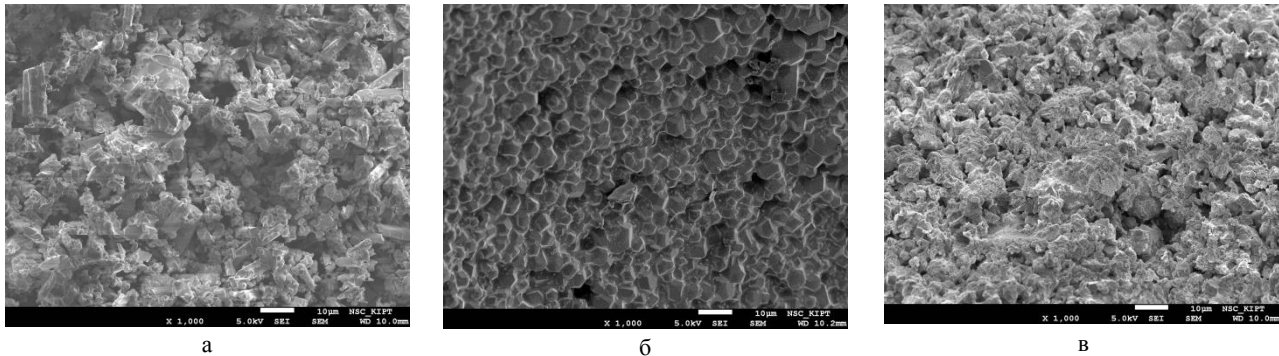


Рис. 1 – Структура клинкеров алюмохромитных цементов: а – кальциевого, б – стронциевого, в – бариевого

Таким образом, фазовый состав алюмохромитных клинкеров представлен алюминатами и хромитами щелочноземельного элемента. В процессе обжига исходных сырьевых смесей за счет твердофазных реакций происходит возникновение смешанных кристаллов алюмината и хромита щелочноземельного элемента, а также образование ограниченных твердых растворов замещения вследствие структурного сходства синтезируемых фаз. В результате возникают кристаллы с химическими и структурными дефектами, из-за чего гидравлическая активность системы увеличивается по сравнению с гидравлической активностью алюминатной фазы.

Установлена структура гидратированных алюмохромитных цементов, которая по результатам комплексного физико-химического анализа состоит из конгломерата непрореагировавших алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов, гидроалюминатов и вторичных карбонатов щелочноземельных элементов, гидроксида алюминия как в кристаллическом (для кальциевых алюмохромитных цементов), так и в коллоидном (для

стронциевых и бариевых алюмохромитных цементов) состоянии, а также гидроксида хрома. Гидравлически инертные хромиты щелочноземельных элементов активно участвуют в процессах гидратации и формировании структуры цементного камня как основа для роста гидратных новообразований. Гидравлически активная алюминатная фаза специальных алюмохромитных цементов связана с зернами непрореагировавшего хромита за счет действия адгезионных и когезионных сил, что обуславливает прочность затвердевшего цементного камня [13].

Таким образом, в результате проведенных исследований синтезированы составы алюмохромитных цементов, которые можно использовать при изготовлении неформованных материалов для применения их в высокотемпературных агрегатах различных отраслей промышленности. С этой точки зрения представляет интерес сравнение разработанных цементов с традиционными промышленными цементами. Сравнительная характеристика представлена в табл. 2.

Таблица 2 – Сравнительная характеристика огнеупорных цементов

Вид цемента	СП	Сроки схватывания, ч.-мин.		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сутки			Огнеупорность, °С
		начало	конец	3	7	28	
ВГЦ-II (Украина)	С	2-00	5-00	35	40	34	1670
Ciment Fondu Lafarge (Франция)	С	4-00	5-30	45	50	43	1300
Alcoa CA-14M (США)	П	4-40	5-50	35	50	40	1550
Gorkal-70 (Чехия)	С	1-10	2-10	40	50	40	1580
Refcon (Германия)	П	3-00	5-30	35	40	38	1540
САСг-цемент	С	1-45	3-15	41	49	59	1900
СтАСг-цемент	С	1-00	2-20	44	52	56	1750
ВАСг-цемент	С	0-25	0-55	51	56	79	1800

Примечание: СП – способ производства клинкера (С – спекание, П – плавление)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные цементы на основе алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов являются быстросхватывающимися,



быстротвердеющим вяжущим материалам с высокими прочностными показателями [14 – 17].

**Выводы.** Таким образом, сравнение эксплуатационных характеристик указывает на возможность замены традиционных высокоглиноземистых цементов на разработанные алюмохромитные в футеровках печей, а также при выполнении ремонтно-восстановительных работ методом торкретирования высокотемпературных агрегатов.

#### Список литературы

1. Аксельрод Л.М. Выплавка стали, применение огнеупорных материалов, корректировка тенденций, прогноз / Л.М. Аксельрод // Новые огнеупоры. – 2012. – № 3. – С. 117–130.
2. Spinel: In Situ Versus Preformed – Clearing the Myth / M. Schnabel, A. Buhr, R. Exenberger, C. Rampitsch / Refractories WORLDFORUM 2. – 2010. – № 2. – P. 87–93.
3. Опыт выполнения футеровки газоходов теплового агрегата с использованием технологии торкретирования / [Л.М. Аксельрод, С.В. Гуляев, А.П. Лантев и др.] // Новые огнеупоры. – 2006. – № 4. – С. 62–63.
4. Effects of Spinel Formation in  $Al_2O_3 - MgO$  Refractory Castables / [Z.X. Yang, S.H. Youn, J.J. Kim et al.] // UNITECR. – 2005. – С. 129–133.
5. Кузнецова Т.В. Специальные цементы // Т.В. Кузнецова. – СПб.: Стройиздат, 1997. – 297 с.
6. Третьякова Н.С. Состав, получение и свойства алюмомагнезимального цемента / Третьякова Н.С., Кузнецова Т.В., Бурлов И.Ю. // Новые огнеупоры. – 2004. – № 12. – С. 18–22.
7. Корогодская А.Н. Синтез специальных вяжущих на основе алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Материаловедение тугоплавких соединений: IV Междунар. Самсоновская конф., 21-23 мая 2014 г.: тезисы докл. – Киев, 2014. – С. 43.
8. Корогодська А.М. Новий клас шпінельвмісних цементів / А.М. Корогодська, Г.М. Шабанова // Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті: 76 Міжнародн. наук.-техн. конф., 15-17 квітня 2014 р.: тези доп. – Харків, 2014. – С. 272.
9. Физико - механические и технические свойства цементов на основе композиций системы  $BaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  / [А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, В.Ю. Гофман, О.А. Гамова] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2008. – Вип. 33. – С. 67–75.
10. Корогодская А.Н. Разработка составов огнеупорных цементов на основе алюминатов и хромитов стронция / [А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, И.М. Рыщенко] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – № 114. – Харків: ПАТ «УкрНДІВ», 2014. – С. 76–81.
11. Shabanova G.N. Alumina cement with spinel / [G.N. Shabanova, A.N. Korogodskaya, N.K. Vernigora et al.] // FIB – Sammlung von Beiträgen. – Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2009. – Band 1. – S. 573–578.
12. Корогодская А.Н. Физико-химические исследования клинкеров хромсодержащих цементов / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // II Байкальский материаловедческий форум: Всероссийск. науч. конф. с междунар. участ., 29 июня – 5 июля 2015 г.: матер. конф. – В 2 част. – Ч.1. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. – С. 195–196.
13. Korohodskaya A. Features of the hydration mechanism of alumina and chromite cements / Korohodskaya A., Shabanova G. // FIB – Sammlung von Beiträgen. – Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2015. – Band 2. – S. 455–462.
14. Корогодская А.Н. Физико-химические основы создания шпинельсодержащих цементов. Ч.3. Разработка составов шпинельных цементов / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2014. – № 8. – С. 6–9.
15. Корогодская А.Н. Цементы полифункционального назначения на основе соединений системы  $BaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  / [В.Ю. Гофман, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, О.А. Гамова] //

Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: I Междунар. конф. аспирантов и молодых ученых, 23-24 марта 2009 г.: тезисы докл. – Харьков, 2009. – С. 50.

16. Корогодська А.М. Порівняльні характеристики глиноземистих цементів з використанням відходів хімічних підприємств / [Р.М. Ворожбіян, Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська та інші.] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІВ», 2013. – № 113. – С. 86–93.
17. Пат. 80406 Україна, МПК С 04 В 7/22 (2006.01). Вогнетривкий цемент / Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська, Р.М. Ворожбіян та інші.; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № u201214224; заявл. 13.12.2012; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 10.

#### References (transliterated)

1. Aksel'rod L. M. Steelmaking. Use of refractory materials. Correction of trends. Predictions. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2012, vol. 53, is. 2, pp. 82–93
2. Schnabel M., Buhr A., Exenberger R., Rampitsch C. Spinel: In Situ Versus Preformed – Clearing the Myth. *Refractories WORLDFORUM* 2. 2010, no. 2, pp. 87–93.
3. Aksel'rod L.M., Guljaev S.V., Laptev A.P., Rypalov Je.M., Amurzakov A.N., Golovin M.A. Opyt vyvolnenija futerovki gazohodov teplovogo agregata s ispol'zovaniem tehnologii torkretirovanija [Experience performing lining flues thermal unit using shotcrete technology]. *Novye ognepury* [New refractories]. 2006, no. 4, pp. 63–64.
4. Yang Z.X., Youn S.H., Kim J.J., Hwang K.H., Jun B.S., Lee S.K., Jeong D.H. Effects of Spinel Formation in  $Al_2O_3 - MgO$  Refractory Castables. *UNITECR*. 2005, pp. 129–133.
5. Kuznecova T.V. Special'nye cementy [Special cements]. St. Petersburg, Stroyizdat Publ., 1997, 297 p.
6. Tretyakova N.S., Kuznetsova T.V., Burlov I.Yu. Sostav, poluchenie i svojstva aljummagnezial'nogo cementa [Composition, preparation and properties of alumina – magnesia cement]. *Novye ognepury* [New refractories]. 2006, no. 12, pp. 75–76.
7. Korogodskaya A.N., Shabanova G.N. [Synthesis of specific binding on the base of the aluminate and chromate alkaline earth elements]. *Materialovedenie tugoplavkih soedinenij: IV Mezhunarodnaja Samsonovskaja konferencija, 21-23 maja 2014 goda: tezisy dokladov* [Materials Engineering of Refractory Compounds. Abstracts of the IV Int. Samsonov Conf. (21–23 May 2014, Kiev)]. Kiev, 2014, p. 43.
8. Korogodskaya A.N., Shabanova G.N. [A new class of spinel-containing cements]. *Rozvytok naukovoyi ta innovatsijnoyi diyal'nosti na transporti: 76 Mizhnarodna nauково-tekhnichna konferentsiya, 15-17 kvitnya 2014 roku: tezy dopovidey* [The development of research and innovation in transport. Abstracts of the 76 Int. Sci.-Pract. Conf. (15–17 April 2014, Kharkov)]. Kharkiv, 2014, p. 272.
9. Korogodskaja A.N., Shabanova G.N., Gofman V.Ju., Gamova O.A. Fiziko-mehaniicheskie i tehniicheskie svojstva cementov na osnove kompozicij sistemy  $BaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  [Physico-mechanical and engineering properties of cement the based on  $BaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  system compositions]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2008, no. 33, pp. 67–75
10. Korogodskaja A.N., Shabanova G.N., Ryschenko I.M. Razrabotka sostavov ognepurnyh cementov na osnove aljuminatov i hromitov stroncija [Developing of refractory cements compositions based on strontium aluminates and chromites]. *Zb. naukovih prac' VAT «UkrNDIVognetriviv im. A.S. Berezhnogo»* [Coll. of Scientific Proceedings of OJSC «The UkrRI of Refractories named after A.S. Berezhnoy». 2014, no 114, pp. 76–81.
11. Shabanova G.N., Korogodskaya A.N., Vernigora N.K., Gamova O.A., Tsapko N.S. Alumina cement with spinel. *FIB – Sammlung von Beiträgen*. – Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2009. – Band 1. – P. 573–578.
12. Korogodskaja A.N., Shabanova G.N. Fiziko-himicheskie issledovanija klinkerov hromsoderzhashih cementov [Physico-chemical study of chromium-containing cement clinkers]. *II Bajkal'skij materialovedcheskij forum: Vserossijskaja nauchnaja konferencija s mezhunarodnym uchastiem, 29 ijunja – 5 ijulja 2015 goda: materialy konferencii – V 2 chastjah. – Chast' I.* [II Baikal Forum of materials science. Abstracts of the All-Russian Sci. Conf.

- with Int. Part. In 2 part. Part 1 (29 June – 5 July 2015, Ulan-Ude)]. Ulan-Ude, BSciC SO RASci Publ., 2015, p. 195–196.
13. Korohodska A., Shabanova G. Features of the hydration mechanism of alumina and chromite cements. FIB – Sammlung von Beiträgen, Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2015, Band 2, p. 455–462.
14. Korogodskaja A.N., Shabanova G.N. Fiziko-himicheskie osnovy sozdaniya shpinel'soderzhashhih cementov. Ch.3. Razrabotka sostavov shpinel'nyh cementov [Physical and chemical bases of development of spinel containing cements. Part 3. Development of spinel cements compositions]. *Ogneupory i tehniceskaja keramika* [Refractories and technical ceramics]. Moscow, Metteks Publ., 2014, no. 8, p. 6-9.
15. Gofman V.Ju., Korogodskaja A.N., Shabanova G.N., Gamova O.A. Cementy polifunktional'nogo naznachenija na osnove soedinenij sistemy BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Cements for multifunctional purposes on the basis of the BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system compositions]. *Sovremennye tehnologii tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnyh materialov: I Mezhdunarodnaja konferencija aspirantov i molodyh uchenyh, 23-24 marta 2009 goda: tezisy dokladov.* [Modern technology of refractory non-metal and silicate materials. Abstracts of the I Int. Sci. Conf. Graduate Students and Young Scientists (23–24 March 2009, Kharkov)]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2009, p. 50.
16. Vorozhbiyan R.M., Shabanova H.M., Korohods'ka A.M., Ryshchenko T.D., Krasjuk K.J. Porivnyal'ni kharakterystyky hlynozemystrykh tsementiv z vykorystannjam vidkhodiv khimichnykh pidpryemstv [Comparative characteristics alumina cements using waste chemical companies]. *Zb. naukovih prac' VAT «UkrNDIVognetriviv im. A.S. Berezhnogo»* [Coll. of Scientific Proceedings of OJSC «The UkrRI of Refractories named after A.S. Berezhnoy». 2013, no 113, pp. 86–93.
17. Shabanova H.M., Vorozhbiyan R.M., Korohods'ka A.M., Shumejko V.M., Ryshchenko T.D. *Vohnetryvkyu tsement* [Refractory cement]. Patent UA, no. 80406, 2013.

Поступила (received) 30.05.2016

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Вогнетривкі хромвісні цементи на основі сполук лужноземельних елементів / А.М. Корогодська, Г.М. Шабанова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 96-100. – Бібліогр.: 17 назв. – ISSN 2079-0821.

**Огнеупорные хромсодержащие цементы на основе соединений щелочноземельных элементов / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 96-100. – Бібліогр.: 17 назв. – ISSN 2079-0821.

**Chromium-containing refractory cements based on alkaline earth elements compounds / A.N. Korohodska, G.N. Shabanova** // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.96-100. – Bibliogr.: 17. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Корогодська Алла Миколаївна** – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

**Корогодская Алла Николаевна** – доктор технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya @ukr.net

**Korohodska Galina Nikolaevna** – Doctor of Technical Sciences (Sci. D.), National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Senior Researcher, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya @ukr.net

**Шабанова Галина Миколаївна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», головний науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Шабанова Галина Николаевна** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», главный научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Shabanova Galina Nikolaevna** – Doctor of Technical Sciences (Sci. D.), Full Professor, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Chief Researcher, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**О.В. КОСТЫРКИН, Г.Н. ШАБАНОВА, С.М. ЛОГВИНКОВ, Н.С. ЦАПКО, О.А. ГАМОВА**

### **АНАЛИЗ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$**

В статье произведен аналитический обзор вопроса о защите человека от вредного воздействия электромагнитного излучения. Предложена возможность получения специальных вяжущих материалов, защищающих от ЭМИ на основе системы  $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ . Произведен анализ твердофазных процессов, протекающих в системе  $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  с учетом всех стабильных двухфазных комбинаций. Приводится полное субсолидусное строение, а также геометро-топологическая характеристика системы и ее фаз. Обоснован выбор области системы для получения специальных вяжущих материалов с защитными свойствами от ЭМИ.

**Ключевые слова:** электромагнитное излучение, специальный цемент, система, термодинамическая стабильность, комбинация фаз, субсолидусное строение.

У статті зроблено аналітичний огляд питання про захист людини від шкідливого впливу електромагнітного випромінювання. Запропонована можливість отримання спеціальних в'язучих матеріалів, що захищають від ЕМВ на основі системи  $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ . Проведено аналіз твердофазних процесів, що протікають в системі  $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  з урахуванням всіх її стабільних двофазних комбінацій. Наводиться повна субсолидусна будова, а також геометро-топологічних характеристик системи та її фаз. Обґрунтовано вибір області системи для отримання спеціальних в'язучих матеріалів з захисними властивостями від ЕМВ.

**Ключові слова:** електромагнітне випромінювання, спеціальний цемент, система, термодинамічна стабільність, комбінація фаз, субсолидусна будова.

The article made an analytical overview of the issue of the protection of man from harmful effects of electromagnetic radiation. The proposed technical solution allows to obtain a protective material in a single step. The application of this method allows to reduce the energy consumption and the complexity of the process of obtaining protective materials against electromagnetic radiation. Proposed for special binders that protect from electromagnetic radiation on the basis of the system  $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ . The analysis of solid-phase processes in the system  $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  taking into account all its stable two-phase combinations. We have a full subsolidus structure, as well as geometric-topological characteristics of the system and its phases. The choice of the system area to obtain a special cementitious materials with protective properties from electromagnetic radiation. The study of the structure of the system  $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  gives the opportunity to understand the mechanism of the processes occurring in it under various conditions, to predict the possibility of obtaining materials based on it and may be the basis for more detailed studies of multicomponent systems.

**Key words:** electromagnetic radiation, special cement system, thermodynamic stability, combination of phases, subsolidus structure.

**Введение.** Использование электромагнитной энергии в самых разнообразных областях человеческой деятельности привело к тому, что к существующему электрическому и магнитному полям Земли добавилось электромагнитное излучение (ЭМИ) искусственного происхождения. Искусственные источники ЭМИ в наше время самые разнообразные: силовая и осветительная электросеть, электрифицированный транспорт, радио, телевидение, мобильная связь, СВЧ-печи, компьютеры и т.д. Однако эти технические достижения имеют и негативное влияние на человека. Нет систем организма и органов, которые бы не были подвержены заболеваниям вследствие действия электромагнитного излучения, ведущего всегда, в конечном итоге, к преждевременному старению. Поэтому актуальной проблемой является разработка методов максимального ослабления действия электромагнитного излучения на организм человека. Одним из таких методов может быть разработка специальных вяжущих материалов с высокой поглощающей способностью к ЭМИ на основе системы  $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ . Разработку специальных вяжущих материалов с высокими показателями защиты от электромагнитного излучения целесообразно начинать с изучения самой системы. Система  $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  ранее не изучалась, имеются разрозненные сведения только лишь о бинарных системах, входящих в вышеупомянутую тройную систему. Изучение строения системы  $\text{CoO-}$

$\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$  даст возможность понять механизм процессов, происходящих в ней при различных условиях, спрогнозировать возможность получения материалов на ее основе, а также может стать базисом для более детальных исследований многокомпонентных систем.

#### **Анализ литературных данных и постановка проблемы.**

Защита человека от опасного воздействия электромагнитного излучения может быть осуществлена следующими способами: уменьшение излучения от источника; экранирование источника излучения и рабочего места; установление санитарно-защитной зоны; поглощение или уменьшение образования зарядов статического электричества; устранение зарядов статического электричества; применение средств индивидуальной защиты.

Поглощение электромагнитных излучений осуществляется поглотительным материалом путем превращения энергии электромагнитного поля в тепловую. В качестве такого материала применяют каучук, поролон, пенополистирол, ферромагнитный порошок со связывающим диэлектриком, волосяные маты, пропитанные графитом [1].

Экранирование источника излучения и рабочего места осуществляется специальными экранами по ГОСТ 12.4.154-85 "ССБТ. Устройства экранирующие для защиты от электрических полей промышленной частоты" [2].

Различают отражающие и поглощающие

экраны. Первые изготавливают из материала с низким электросопротивлением – металлы и их сплавы (медь, латунь, алюминий, сталь). Поглощающие экраны выполняют из радиопоглощающих материалов, а именно: эластичных или жестких пенопластов, резиновых коврик, листов поролон или волокнистой древесины, обработанной специальным составом, а также из ферромагнитных пластин.

Естественных материалов с хорошей радиопоглощающей способностью нет, поэтому их выполняют с помощью конструктивных приемов и введением различных поглощающих добавок в основу. В качестве основы используют каучук, поролон, пенополистирол, пенопласт, керамико-металлические композиции и т. д. В качестве добавок применяют сажу, активированный уголь, порошок карбонильного железа и др. Все экраны обязательно должны заземляться для обеспечения стекания образующихся на них зарядов в землю [3].

Интересным решением защиты от электромагнитного излучения является применение специальной защитной краски, грунтовки и цементной смеси, которыми обрабатываются полы, стены и фасады домов.

Разработкой специальных защитных материалов от действия ЭМИ занимаются ученые всего мира, что отражено в огромном количестве патентов [4–9].

В основном такие защитные материалы изготавливают на основе композиционных материалов из порошка аморфного магнитомягкого металлического сплава Fe-Cu-Nb-Si-B или Co-Fe-Ni-Cu-Nb-Si-B с нанокристаллической структурой и полимерного связующего. Защитное действие таких композиционных материалов основано на следующем: электромагнитная волна, проникшая в глубь материала, интенсивней поглощается в нем за счет более высокой поглощающей способности нанокристаллической структуры, обладающей большей магнитной проницаемостью по сравнению с аморфной. При достижении электромагнитной волной противоположной поверхности происходит ее большее поглощение, что приводит к повышению коэффициента экранирования [7].

Процесс изготовления таких композиционных материалов достаточно сложен и трудоемок. Сначала необходимо получить наполнитель с нанокристаллической структурой, а затем равномерно распределить его в полимерной основе. Интересным техническим решением, позволяющим получить защитный материал в один этап, является его твердофазный синтез. Применение этого метода позволяет снизить энерго- и трудоемкость процесса получения защитных материалов, однако он требует предварительной теоретической подготовки, а именно: изучение субсолидусного строения системы, на основе которой планируется получение вышеуказанных материалов; анализ возможных фазовых комбинаций и подбор температурного режима твердофазного спекания для получения оптимальных составов с заданными

эксплуатационными характеристиками.

Таким образом, проведенный анализ литературных данных выявил высокий интерес к проблеме разработки защитных материалов от электромагнитного излучения. Особенно актуальным является получение специальных материалов, отвечающих одновременно нескольким требованиям. Например, вязущие материалы с защитными свойствами от ЭМИ для обмазки стен комнат с высокой концентрацией электромагнитных приборов. Получение таких материалов возможно на основе систем, в состав которых входят фазы, обладающие как вязущими свойствами, так и ферромагнитными. Одной из таких систем может быть система CoO–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюминаты бария которые наряду с вязущими свойствами обладают также защитными свойствами от рентгеновского и радиационного излучения, а оксид кобальта привносит в готовый материал ферромагнитные свойства, также ослабляющие электромагнитные излучения.

Таким образом, недостаточная изученность системы CoO–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вызывает исследовательский интерес собственно, к строению системы, а также к процессам, происходящим в ней в различных температурных интервалах.

#### **Термодинамические исследования твердофазных реакций в системе CoO–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Для установления сосуществующих комбинаций фаз в системе производился расчет изменений свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_T$ ) соответствующих реакций с применением методов равновесной термодинамики [10].

В процессе изучения твердофазных превращений нами были смоделированы все варианты двухфазных равновесий в системе CoO–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для проведения теоретических исследований в системе CoO – BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, целесообразно проведение термодинамического анализа протекающих процессов, что возможно только при наличии исходных термодинамических констант. В литературе нами не обнаружены все необходимые для расчета термодинамические данные для CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и BaCoO<sub>2</sub>. В связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин, а именно, коэффициентов уравнения теплоемкости с использованием известных методик [11] Исходные термодинамические данные для расчетов приведены в работе [12]. Стабильность двухфазных комбинаций определяется по результатам анализа вероятности протекания обменных реакций (тем выше, чем выше отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса при конкретных температурах). Однако, приведение всех возможных реакций, протекающих в системе (в количестве 106 шт.), а также результатов расчета изменения свободной энергии Гиббса в температурном интервале 800–2000°C в данной статье является нецелесообразным, так как это затруднит ее восприятие. Поэтому приведены только лишь реакции типа "2=3", имеющие непосредственное влияние на разбиение системы на элементарные треугольники.

Одной из таких реакций, является реакция (1), которая может внести вклад в формирование термодинамически предпочтительной трехфазной комбинации:



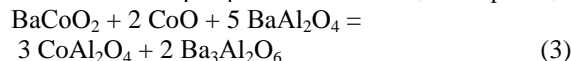
Для реакции (1) значения  $\Delta G$  отрицательны во всем интервале анализируемых температур ( $\Delta G_{1000\text{K}} = -170$  кДж/моль,  $\Delta G_{1500\text{K}} = -194$  кДж/моль) и трехфазная комбинация имеет более высокую термодинамическую вероятность образования, чем бинарная комбинация  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{CoO}$ .

Обратим внимание, что только некоторые реакции, протекающие в системе, имеют конкурирующую роль для комбинации  $\text{BaCoO}_2$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . В соответствии с отрицательным значением  $\Delta G$  этих реакций, более стабильны бинарные комбинации  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  с  $\text{CoO}$  и  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  с  $\text{CoO}$ . Соответственно, образование  $\text{BaCoO}_2$  в комбинации с  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  менее термодинамически предпочтительно ( $\Delta G_{1000\text{K}} = -10$  кДж/моль,  $\Delta G_{1500\text{K}} = -65$  кДж/моль) в сравнении с трехфазной комбинацией по реакции типа «2=3»:



Проверим, может ли трехфазная комбинация по реакции (2) дестабилизироваться за счет развития реакции между как  $\text{BaCoO}_2$ , так и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  с  $\text{BaO}$  и алюминатами бария. Только комбинация  $\text{BaCoO}_2$  и  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  может составить конкуренцию бинарным парам и трехфазной комбинации по реакции (2). Однако, анализ значений изменения свободной энергии Гиббса для твердофазных реакций между вышеуказанными фазами показал, что комбинация  $\text{BaCoO}_2$  и  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  не способна оказать дестабилизирующее влияние на трехфазную комбинацию по реакции (2). Из всех возможных в системе  $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  реакций, комбинации  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  с алюминатами бария менее термодинамически выгодны в сравнении с комбинацией  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$ .

Ранее рассмотренная реакция (2), однозначно указывает на отсутствие сосуществования фаз  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaCoO}_2$ . Вместе с тем, отсутствует и возможность сосуществования фаз  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  из-за более высокой термодинамической стабильности трехфазной комбинации по реакции:



Реакция (3) характеризуется положительными значениями изменения энергии Гиббса в анализируемом интервале температур: ( $\Delta G_{1000\text{K}} = 54,1$  кДж/моль и  $\Delta G_{1500\text{K}} = 37,5$  кДж/моль). Несосуществоемость  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  по реакции (3), наряду с несосуществоемостью  $\text{BaCoO}_2$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  по реакции (2), безальтернативно предусматривает триангуляцию пятивершинной области коннодами:  $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoO} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CoO}$ . Коннода  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CoO}$  стабильна в составе трехфазной комбинации, обусловливающей элементарный треугольник  $\text{CoO} - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ . Комбинация фаз  $\text{BaCoO}_2$  и  $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{O}_8$  стабильна во всем рассматриваемом интервале температур в соответствии с положительными значениями изменения свободной энергии Гиббса, комбинации  $\text{BaCoO}_2$  с  $\text{Ba}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$  и  $\text{BaCoO}_2$  с  $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$  также стабильны. В связи с этим существуют конноды  $\text{BaCoO}_2 - \text{Ba}_5\text{Al}_2\text{O}_8$ ,  $\text{BaCoO}_2 - \text{Ba}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{BaCoO}_2 - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$  и геометрически однозначно определенная  $\text{BaCoO}_2 - \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$ . Триангуляция на 11 элементарных треугольников с помощью установленных коннод отвечает правилу Н.С. Курнакова и представлена на рис. 1. Геометро-топологическая характеристика системы  $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  и ее фаз представлена в табл. 1–2.

Топологический граф взаимосвязи элементарных треугольников представляет собой прямую линию.

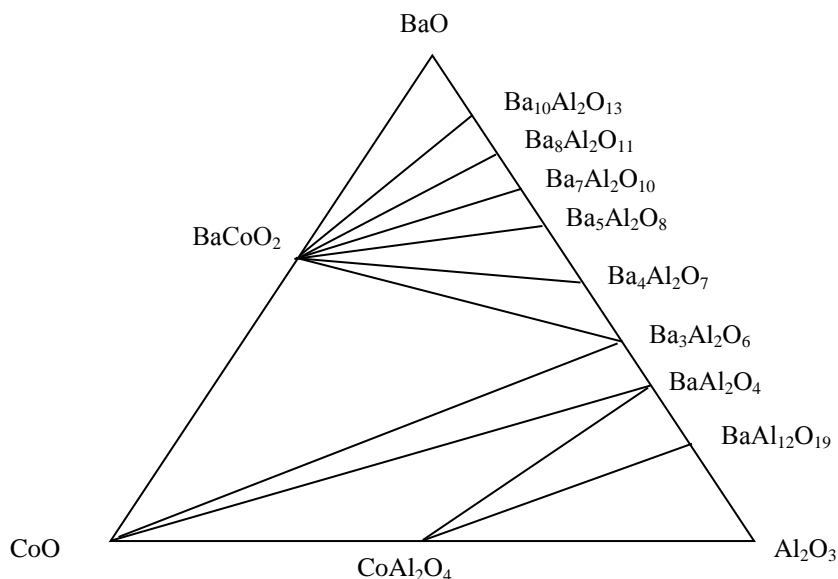


Рис. 1 – Субсолидусное строение системы  $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Таблиця 1 – Площади элементарных треугольников системы CoO–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь%
1	BaO–BaCoO <sub>2</sub> –Ba <sub>10</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	0,02045
2	BaCoO <sub>2</sub> –Ba <sub>10</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>13</sub> –Ba <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	0,0096
3	BaCoO <sub>2</sub> –Ba <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>11</sub> –Ba <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	0,00332
4	BaCoO <sub>2</sub> –Ba <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub> –Ba <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,01005
5	BaCoO <sub>2</sub> –Ba <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>8</sub> –Ba <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,00824
6	BaCoO <sub>2</sub> –Ba <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> –Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0,01277
7	CoO–BaCoO <sub>2</sub> –Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0,12158
8	CoO–Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> –BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,20811
9	CoO–BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> –CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,30318
10	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> –BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> –BaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	0,13352
11	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> –BaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17004
Сумма		1
Max		0,30318
Min		0,00332

Таблиця 2 – Геометро–топологическая характеристика фаз системы CoO–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Соединение	В ск. треугол. суц.	Со ск. фаз-ми сосущ.	Сум. площадь суцеств., S, %	Вероятность суцеств., ω, %
BaO	1	2	0,021453	0,007151
CoO	3	3	0,63278	0,210926
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	0,19084	0,063613
BaCoO <sub>2</sub>	7	8	0,43980	0,14661
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3	4	0,65894	0,219647
BaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	2	3	0,36352	0,121173
BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3	4	0,4357	0,145560
Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3	4	0,34246	0,114153
Ba <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2	3	0,02351	0,007837
Ba <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2	3	0,018795	0,006265
Ba <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	2	3	0,01535	0,005117
Ba <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	2	3	0,013914	0,004638
Ba <sub>10</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	2	3	0,030085	0,010028
Сумма			3	1
Max			0,65894	0,219647
Min			0,013914	0,004638

### Выводы

Представления о топологических различиях элементарных треугольников важны при изучении строения многокомпонентных систем, так как топологические графы упрощают, а в случае, когда число компонентов более 3, являются единственным возможным методом анализа реальной физико-химической системы.

В результате проведенных исследований установлено, что система CoO–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разбивается на 11 элементарных треугольников, которые значительно отличаются между собой по геометрическим характеристикам. Максимальную

площадь имеет треугольник CoO–BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,30318), а минимальную – треугольник BaCoO<sub>2</sub>–Ba<sub>8</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>11</sub>–Ba<sub>7</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (0,003315). Наибольшая вероятность существования фаз CoO (0,210926) и CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,219647), наименьшая – Ba<sub>8</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (0,004638).

Проведенные теоретические исследования позволяют определиться с выбором области оптимальной для получения вязущих материалов с высокими защитными свойствами от электромагнитного излучения. Наилучшие показатели специальных материалов возможно получить в области, ограниченной точками составов CoO–BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, т.к. именно этот треугольник имеет наибольшую площадь и фазы с наибольшей вероятностью существования.

### Список литературы:

1. Дунаев В. Н. Электромагнитные излучения и риск популяционному здоровью при использовании средств сотовой связи / В. Н. Дунаев // Гигиена и санитария. – 2007. – № 6. – с. 56–57.
2. ГОСТ 12.4.154-85. ССБТ Устройства экранирующие для защиты от электрических полей промышленной частоты. Общие технические требования, основные параметры и размеры. – М.: Стандартиформ, 1985. – 27 с.
3. Кудряшов Ю. Б. Радиационная биофизика: радиочастотные и микроволновые электромагнитные излучения / Ю. Б. Кудряшов, Ю. Ф. Перов, А. Б. Рубин // Учебник для ВУЗов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 184 с.
4. Фармаковский Б. В. Пат. 2324989, Российская федерация. Композиционный материал для защиты от электромагнитного излучения / Б. В. Фармаковский. – 2006.
5. Подчайнов С. Ф. Пат. 2255866, Российская федерация. Материал для защиты от воздействия электромагнитных полей радиочастотного диапазона // С. Ф. Подчайнов. – 2004.
6. Rheiner А. Пат. 2243980, США. Композиционный материал для экранирования электромагнитного излучения и способ его получения // А. Rheiner. – 2007.
7. Горшнев В. Н. Пат. 2242487, Российская федерация. Композиционный материал для поглощения электромагнитного излучения и способ его получения // В. Н. Горшнев. – 2003.
8. Wilcox А. С. Пат. 2274914, США. Магнитный и электромагнитный экран // А. С. Wilcox. – 1940.
9. Миура Харумацу. Пат. 2324757, Япония. Нанокристаллический материал со структурой аустенитной стали, обладающий высокой твердостью, прочностью и коррозионной стойкостью, и способ его изготовления // Харумацу Миура – 2002.
10. Бобкова Н. М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений / Н. М. Бобкова. – Минск: Высшая школа, 1984. – 256 с.
11. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. / Н. А. Ландия. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с.
12. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA): JCPDS (Intern. Centr. Diffr. Data). – 1985.

### References (transliterated)

1. Dunaev V. N. Jelektromagnitnye izlucheniya i risk populjacionnomu zdorov'ju pri ispol'zovanii sredstv sotovoj svjazi [Electromagnetic radiation and the risk of population health with the use of the cellular] *Gigiena i sanitarija*. – 2007. – no. 6. – pp. 56–57.
2. GOST 12.4.154-85. SSBT Ustrojstva jekranirujushhie dlja zashhity ot jelektricheskikh polej promyshlennoj chastoty. Obshhie tehniicheskie trebovanija, osnovnye parametry i razmery [The device shielding for protection against electric fields of industrial frequency. General technical requirements, basic parameters and dimensions]. Moscow, Standartinform, 1985. – 27 pp.

3. Kudrjashov Ju. B. *Radiacionnaja biofizika: radiochastotnye i mikrovolnovye jelektromagnitnye izlucheniya* [Radiation biophysics: radio frequency and microwave electromagnetic radiation]. Moscow, FIZMATLIT, 2008. — 184 pp.
4. Farmakovskij B. V. *Kompozicionnyj material dlja zashhity ot jelektromagnitnogo izlucheniya* [Composite material for protection against electromagnetic radiation]. Patent RF, no. 2324989, 2006.
5. Podchajnov S.F. *Material dlja zashhity ot vozdejstviya jelektromagnitnyh polej radiochastotnogo diapazona* [Material for protection from exposure to radiofrequency electromagnetic fields]. Patent RF, no. 2255866, 2004.
6. Rheiner A. *Kompozicionnyj material dlja jekranirovaniya jelektromagnitnogo izlucheniya i sposob ego polucheniya* [Composite material for shielding electromagnetic radiation and method for its production]. Patent USA. no. 2243980, 2007.
7. Gorshenev V.N. *Kompozicionnyj material dlja pogloshheniya jelektromagnitnogo izlucheniya i sposob ego polucheniya* [Composite material to absorb electromagnetic radiation and method for its production]. Patent RF, no. 2242487, 2003.
8. Wilcox A. C. Magnitnyj i jelektromagnitnyj jekran [Magnetic and electromagnet screen]. Patent USA. no. 2274914, 1940.
9. Miura Harumacu. *Nanokristallicheskiy material so strukturoj austenitnoj stali, obladajushhij vysokoj tverdos'ju i korrozionnoj stojkost'ju, i sposob ego izgotovleniya* [The nanocrystalline material with the structure of austenitic steel possessing high hardness, strength and corrosion resistance and method of manufacture] Patent Japan no. 2324757, 2002.
10. Bobkova N. M. *Fizicheskaja himija silikatov i tugoplavkih soedinenij* [Physical chemistry of silicates and refractory compounds]. Minsk, Vysshaja shkola, 1984. — 256 pp.
11. Landija N.A. *Raschet vysokotemperaturnyh teploemkostej tverdyh neorganicheskikh veshhestv po standartnoj jentropii* [Calculation of high-temperature heat capacities of solid inorganic substances by standard entropy]. Tbilisi, Izdatelstvo AN GruzSSR, 1962. — 223 pp.
12. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). — Pennsylvania (USA): JCPDS (Intern. Centr. Diffr. Data). — 1985.

Поступила (received) 05.06.2016

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Аналіз твердофазних реакцій в системі CoO – BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / О.В. Костиркін, Г.М. Шабанова, С.М. Логвінков, Н.С. Цапко, О.О. Гамова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 101-106. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

**Анализ твердофазных реакций в системе CoO – BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / О.В. Костыркин, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Н.С. Цапко, О.А. Гамова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 101-106. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

**Analysis of solid-state reactions in the system CoO – BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / O. V. Kostyrkin, G. N. Shabanova, S. M. Logvinov, N. S. Tsapko, O.A. Gamova** // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov : NTU "KhPI", 2016.– № 22 (1194)– P. 101-106. – Bibliogr.: 12. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Костиркін Олег Володимирович** - кандидат технічних наук, доцент, Український державний університет залізничного транспорту, доцент кафедри "Охорона праці та навколишнього середовища", тел. +38(057) 730-10-57; e-mail: olegvladkostyrkin@gmail.com

**Костыркин Олег Владимирович** - кандидат технических наук, доцент, Украинский государственный университет железнодорожного транспорта, доцент кафедры "Охрана труда и окружающей среды", тел. +38(057) 730-10-57; e-mail: olegvladkostyrkin@gmail.com

**Kostyrkin Oleg Vladimirovich** - candidate of technical Sciences, associate Professor, Ukrainian state University of railway transport, associate Professor of Department "labour Protection and environment" tel: +38(057) 730-10-57; e-mail: olegvladkostyrkin@gmail.com

**Шабанова Галина Миколаївна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», головний науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел. +38(057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Шабанова Галина Николаевна** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», главный научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел. +38(057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Shabanov Galina Nikolaevna** – doctor of technical Sciences, Professor, National technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", senior researcher of the Department of technology of ceramics, refractories, glass and enamels; tel. +38(057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Логвінков Сергій Михайлович** – доктор технічних наук, професор, Харківський національний університет імені Семена Кузнеця, завідувач кафедрою технології, екології та охорони життєдіяльності; тел. +38(057) 758-77-08; e-mail: tebgd@hneu.edu.ua

**Логвинков Сергей Михайлович** – доктор технических наук, профессор, Харьковский национальный университет имени Семена Кузнеця, заведующий кафедрой технологии, экологии и охраны жизнедеятельности; тел. +38(057) 758-77-08; e-mail: tebgd@hneu.edu.ua

**Logvinkov Sergey Mikhaylovich** – doctor of technical Sciences, Professor, Kharkiv national University named Semyon Kuznets, head of Department of technology, ecology and protection of life; tel. +38(057) 758-77-08; e-mail: tebgd@hneu.edu.ua

**Цапко Наталія Сергіївна** – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний університет імені Семе́на Кузне́ца, доцент кафедри природничих наук и технології; тел.: +38(067)4220817; e-mail: tsapkonatali@gmail.com

**Цапко Наталия Сергеевна** – кандидат технических наук, доцент, Харьковский национальный университет имени Семе́на Кузне́ца, доцент кафедры естественных наук и технологии; тел.: +38(067)4220817; e-mail: tsapkonatali@gmail.com

**Tsapko Natalia Sergeevna** – candidate of technical Sciences, associate Professor, Kharkiv national University named Semyon Kuznets, associate Professor of natural Sciences and technology; tel: +38(067)4220817; e-mail: tsapkonatali@gmail.com

**Гамова Ольга Олександрівна** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gamova@i.ua

**Гамова Ольга Александровна** – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: : gamova@i.ua

**Gamova Olga** – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", graduate student; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: gamova@i.ua



С.П. КРИВИЛЕВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ГИДРОКСИЛАПАТИТА БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУШКИ ВЫМОРАЖИВАНИЕМ И МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА

У статті розглянуті різні методи отримання синтетичного гідроксилapatиту біомедичного призначення. Виконана оцінка можливостей синтезу кристалічного гідроксилapatиту  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  високої чистоти із водних розчинів ацетату кальція  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  і триетилфосфату  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$  із використанням стадії сушіння виморожуванням та із водних розчинів  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (що містять метанол, воду і азотну кислоту) методом піролізу. Визначено оптимальні концентрації розчинів, співвідношення компонентів, pH середовища і режими термообробки. Визначено, що для отримання нанокристалічного гідроксилapatиту стехіометричного складу більш перспективним є розчинний метод з використанням на стадії сушіння виморожуванням і сублимації.

**Ключові слова:** гідроксилapatит, біокерамічні матеріали, сушіння виморожуванням, сублимація, піроліз, рентгенофазовий аналіз, процеси фазоутворення.

В статье рассмотрены различные методы получения синтетического гидроксилапатита биомедицинского назначения. Выполнена оценка возможностей синтеза кристаллического  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  высокой чистоты из водных растворов ацетата кальция  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и триэтилфосфата  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$  с использованием стадии сушки вымораживанием и сублимации и из водных растворов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (содержащих метанол, воду и азотную кислоту) методом пиролиза. Определены оптимальные концентрации растворов, pH среды, соотношения компонентов и режимы термообработки. Определено, что для получения нанокристаллического гидроксилапатита стехиометрического состава более перспективным является растворный метод с использованием на стадии сушки вымораживания и сублимации.

**Ключевые слова:** гидроксилапатит, биокерамические материалы, сушка вымораживанием, сублимация, пиролиз, рентгенофазовый анализ, процессы фазообразования.

The paper dwells on the various methods of technologies of synthetic hydroxyapatite for the biomedical supplies. Evaluated feasibility of the hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  synthesis of high frequency from mixture of water solution of calcium acetate  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and triethyl phosphate  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$  with the use on the stage of drying the freezing and sublimation is executed. The choice of triethyl phosphate as a source of phosphate ions was conditioned by the necessity of expectation of the tricalcium phosphate formation as a by-product. Freezing was produced with the purpose of prevention of triethyl phosphate hydrolysis by draining of mixture in liquid nitrogen. Synthesis of hydroxyapatite was produced also by the method of pyrolysis in the combustion chamber at the temperature range of 600 – 1200 °C from the preliminary prepared water solutions of calcium nitrate  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  and orthophosphoric acid  $\text{H}_3\text{PO}_4$  containing methanol, water and nitric acid. Addition of nitric acid was caused by the necessity to support pH balance. It is determined that to obtain hydroxyapatite of stoichiometric composition more perspective is the solution method with using on the stage of drying the freezing. The disadvantages of this method include the necessity of cryogenic influence equipment and low speed of sublimation compared with traditional drying at high temperatures. Obtained by the method of pyrolysis the powders along with a crystalline hydroxyapatite tricalcium phosphate is contained. The content of which decreased with increasing solution concentration and heat treatment temperature.

**Keywords:** hydroxyapatite, bioceramic materials, freezing drying, sublimation, pyrolysis, X-ray phase analysis, the processes of phase formation.

**Введение.** Основной кристаллической фазой костей скелета человека и животных является биогенный апатит, кристаллы которого отличаются не только структурированностью и упорядоченностью размещения в органическом матриксе, но и тесным физико-химическим и механическим взаимодействием с ним.

Костная ткань на протяжении всей жизни находится в постоянной перестройке. В организме млекопитающих непрерывно протекают процессы растворения-кристаллизации биоapatита. Особые клетки-остеокласты (выделяющие кислоту, которая растворяет фосфаты кальция) постоянно растворяют биоapatит, а остеобласты кристаллизуют его заново из имеющихся в организме ионов кальция и фосфора. На данном этапе неизвестно, кристаллизуется ли биоapatит сразу, или через образование одной или нескольких промежуточных фаз. Кроме того, важную роль в формировании нормальной структуры костной ткани играют Mg, Na, K, F, а также еще около 30 остеотропных микроэлементов (Cu, Zn, Al, Mn и др.). Современной науке их роль в остеобразовании не до конца понятна.

Оптимальной биосовместимости можно добиться при использовании в качестве искусственных заменителей поврежденных костных тканей термо-обработанного

биоapatита, получаемого из отожженных костей животных (например Cerabone®, RepGen P-15® фирмы Merck (Германия)) [1]. Но применение его имеет ряд спорных моментов, в связи с чем более рациональным является синтез искусственных аналогов костной ткани [2–5].

Различные разновидности синтетического гидроксилапатита стехиометрического или близкого к нему состава (с дефицитом Ca за счет вакансий или замещения в кристаллической решетке и/или на поверхности) получают одним из следующих методов [6–11]:

- синтезом с использованием СВЧ-излучения;
- методом механохимической активации (в планетарных мельницах);
- осаждением из растворов с последующей выдержкой в маточных растворах, фильтрованием, сушкой и последующим обжигом;
- соосаждением из растворов исходных компонентов с последующей сушкой замораживанием и сублимацией;
- золь-гель синтезом;
- растворным самораспространяющимся высокотемпературным синтезом;

- гидратацией безводных фосфатов кальция; пиролизом – разложением растворов исходных компонентов в горячей зоне реактора с их последующим взаимодействием;
- синтезом в гидротермальных условиях

Однако все эти способы получения гидроксилapatита либо осложнены образованием промежуточных и сопутствующих фаз, наличием непрореагировавших соединений и различных фосфатов кальция в широком диапазоне составов системы  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ , либо нетехнологичны, требуют сложного и дорогостоящего оборудования и являются энергозатратными.

**Экспериментальная часть.** На первый взгляд близкий к идеальной формуле гидроксилapatит проще всего получить «растворным» методом. Но для растворных методов характерно множество изменяющихся факторов (таких как pH раствора, температура реакции, порядок и скорость перемешивания, длительное время выдержки в «маточных» растворах, концентрации исходных солей и даже «предистории» сырьевых компонентов), которые не всегда дают возможность обеспечить хорошую воспроизводимость результатов и сохранить в процессе синтеза заданное стехиометрическое соотношение Ca/P, т.е. получить порошок с определенными химическими и техническими параметрами. Кроме того, традиционная сушка полученных продуктов синтеза при повышенных температурах может привести к слипанию частиц материала. Нанокристаллы гидроксилapatита имеют избыточную поверхностную энергию. Из-за этого они обладают повышенной склонностью к агломерации, что приводит к образованию более крупных частиц. Поэтому представлялось целесообразным опробовать на стадии сушки вымораживание и сублимацию с целью подавления агрегации первичных частиц и устойчивого воспроизведения результатов получения высокодисперсных порошков мономинерального состава.

Гидроксилapatит синтезировали из смеси водных растворов ацетата кальция  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и триэтилфосфата  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ . Выбор триэтилфосфата в качестве источника фосфат-ионов определяется необходимостью исключения образования  $\alpha$ -трех-кальциевого фосфата как побочного продукта. Ацетат кальция  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  растворяли в воде и по каплям смешивали с водным раствором триэтилфосфата, обеспечивая соотношение  $\text{Ca/P} = 1,67 - 1,69$ . Полученную смесь тщательно перемешивали и быстро замораживали с целью предотвращения гидролиза триэтилфосфата. Замораживание производили путем слива смеси в жидкий азот. Далее полученные замороженные капли помещали в камеру, где высушивали путем сублимации при пониженном давлении (1,5 Па) в течение 1 – 6 часов. В качестве исходных материалов использовали дистиллированную воду, ацетат кальция E263 (ГОСТ Р 54537-2011). Добавки пищевые, ТУУ 10.8-37877377-001: 2014), триэтилфосфат марки чда,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  марок хч и чда и

ортофосфорную кислоту марки чда. Обжиг производили в корундовых тиглях. Контроль температур осуществляли с помощью платино-родиевых термопар ПП-10Rh, 90-Rt. Минералогический состав определяли с помощью петрографических исследований на поляризационном микроскопе МИН-8 с применением серии стандартных иммерсионных препаратов, в которых сопоставимой средой служили жидкости с определенными оптическими константами.

Рентгенофазовый анализ производили на установке ДРОН 2 в излучении Fe- $\kappa$ , анодный ток 30 мА и ДРОН 3 в излучении Cu- $\kappa_\alpha$  с никелевым фильтром, анодный ток 16 мА. Расшифровка осуществлялась по справочным таблицам ASTM на образцах препаратов в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Инфракрасные спектры регистрировались на УК спектрометре в области от 400 до 3800  $\text{cm}^{-1}$ .

Рентгенограммы проб препаратов показали, что при малейших отклонениях от оптимальных концентраций исходных компонентов в водных растворах синтез высокопористых тонкодисперсных порошков осложняется образованием псевдоapatитов с  $\text{Ca/P} < 1,5$ , соотношение Ca : P изменяется в пределах 1,45 – 1,79, некоторые пробы содержали дополнительные кальцийфосфатные фазы ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ).

Определено (по данным электронной микроскопии), что частицы гидроксилapatита образцов оптимальных составов имеют игольчатую форму длиной 10 – 20 нм и шириной 2 – 4 нм.

Затем из полученных тонкодисперсных высокопористых порошков изостатическим прессованием при давлении 40 – 100 МПа в смеси с 1 % декстрина формовали образцы, которые в дальнейшем обжигали при температурах от 400 до 1200 °C в течение 2 – 5 часов в печи с хромит-лантановыми нагревателями в атмосфере воздуха при многоступенчатом подъеме температуры со скоростью 120 – 150 °C в час.

Проведенный РФА показал, что фазовая стабильность синтезируемых материалов в условиях обжига при  $t = 600 - 1200$  °C сохраняется, так как в полученных образцах не было обнаружено нежелательных примесных фаз. Полученные образцы были мономинеральными и состояли из кристаллического гидроксилapatита. Все дифракционные пики на рентгенограммах характерны для гидроксилapatита. С повышением температуры обжига эти пики становятся все более узкими, а их интенсивность возрастает, что свидетельствует об увеличении степени кристалличности и размера частиц. Рентгенограммы проб препаратов при синтезе гидроксилapatита из смеси водных растворов ацетата кальция и триэтилфосфата после обжига при различных температурах, подтверждающие их мономинеральность, приведены на рис. 1. По данным электронной микроскопии отжиг образцов при температуре выше 400 °C приводит к образованию кристаллов гидроксилapatита размером 25 – 40 нм. Максимальный размер кристаллов достигал 40 – 45 нм

в образцах, термообработанных при температуре 900 °С и выше. Непрерывная воздушная пористость составляла 20 – 60 %.

К недостаткам данного метода следует отнести необходимость оборудования для стадии криогенного воздействия и низкую скорость сублимационной

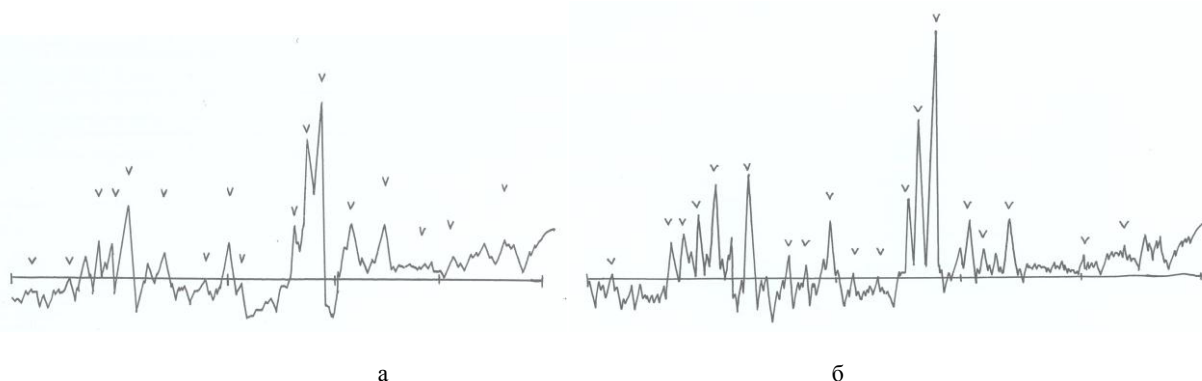


Рис. 1 – Рентгенограммы проб препаратов при синтезе гидроксилатаптита (v – гидроксилатаптит) из смеси водных растворов ацетата кальция и триэтилфосфата после термообработки при различных температурах: а – 800 °С, б – 1200 °С

сушки по сравнению с традиционными методами сушки при повышенных температурах, а также сохраняющуюся присущую всем растворным способам получения гидроксилатаптита зависимость результата от множества изменяющихся факторов.

Для улучшения остеоинтегративных и механических свойств гидроксилатаптитовой керамики необходим наноразмерный материал, поскольку он обладает лучшей биосовместимостью по сравнению с крупнокристаллическим материалом. В связи с этим также была изучена возможность синтеза нанокристаллического гидроксилатаптита высокой чистоты с отношением Ca/P = 1,67 методом пиролиза в камере сгорания в интервале температур 800 – 1200 °С.

При синтезе гидроксилатаптита в атмосфере воздуха из-за поглощения углекислого газа (содержащего в атмосферном воздухе) в качестве

содержащих метанол CH<sub>3</sub>OH, воду и азотную кислоту. Азотную кислоту использовали с целью поддержания pH баланса. Суспензию распыляли в камере сгорания при температурах 600 °С и 900 °С.

По данным РФА полученные порошки состояли преимущественно из кристаллического гидроксилатаптита и небольшого количества α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Рентгенограмма пробы препарата при синтезе Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> из раствора Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (содержащих метанол, воду и азотную кислоту) методом пиролиза при 800 °С приведены на рис. 2. С увеличением температуры пиролиза содержание гидроксилатаптита в порошке увеличивается. Повышение концентрации исходного раствора также приводит к увеличению содержания гидроксилатаптита и уменьшению количества α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>) в пробах, вплоть до следовых. Определено, что оптимальной для синтеза гидроксилатаптита является температура в камере 900 °С. При температурах ниже 900 °С в образцах присутствует трехкальцевый фосфат в количестве от 10 до 0,1 %.

По данным электронной микроскопии синтезированный Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> является кристаллическим и характеризуется размерами кристаллов от 8,7 до 25 нм, а также степенью кристалличности около 96,5 %, молярным соотношением Ca/P = 1,67, массовой долей кальция 40,82 %, массовой долей фосфора 15,8 %.

**Выводы.** Синтез практически однофазного кристаллического гидроксилатаптита, пригодного для биомедицинского применения и имеющего соотношение Ca/P = 1,66 – 1,69, близкое к стехиометрическому  $1,67 \pm 0,02$ , возможен как растворным методом из смеси водных растворов ацетата кальция и триэтилфосфата, так и из водных растворов нитрата кальция и ортофосфорной кислоты методом пиролиза. При синтезе растворным методом из водных растворов ацетата кальция и триэтилфосфата очень важен показатель pH среды: оптимальные условия достигаются при pH = 7 - 9. При

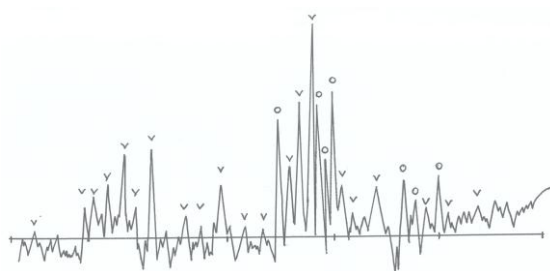


Рис. 2 – Рентгенограмма пробы препарата при синтезе гидроксилатаптита (v – гидроксилатаптит, o – трехкальцевый фосфат) из растворов нитрата кальция и ортофосфорной кислоты методом пиролиза при 800 °С

примеси может образовываться карбонатапатит переменной состава Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>y</sub>. В таком случае конечный продукт будет являться смесью нескольких фаз.

Гидроксилатаптит получали из предварительно подготовленных водных растворов Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,

этом способе стехиометрическое соотношение Ca/P, как и размеры получаемых кристаллов, варьируется состоянием фосфатных ионов в исходном растворе.

При получении гидроксилатапата методом пиролиза для синтеза практически однофазного кристаллического порошка необходимо придерживаться оптимальной температуры (900 °C), отступление от которой приводит к появлению в материале примесей трехкальциевого фосфата, количество которого увеличивается также по мере понижения концентраций исходных растворов по сравнению с оптимальными.

Таким образом, синтезированный обоими методами гидроксилатапатит имеет состав и структуру, близкие к биоапатиту и может быть использован в биомедицинских целях, однако опробованные методы требуют специального оборудования (для криогенной обработки и оборудования для последующей обработки порошка при пониженных давлениях), к тому же время сублимации превышает время традиционной сушки порошков при повышенных температурах. Получение кристаллического гидроксилатапата методом пиролиза является энергозатратным и требует специального оборудования.

#### Список литературы

1. *Joschek S.* Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics mad of natural bone / [ S. Joschek, B. Nies, R. Krotz and al.] // *Biomaterials*. – 2000. – Vol. 21. – P. 1645 – 1658.
2. *Hench L.* Bioceramics : from concept to clinic / L. Hench // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1991. – Vol. 74, N 7. – P. 1487 – 1510.
3. *Hench L.* Bioceramics / L. Hench // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 81, N 7. – P. 1705 – 1728.
4. *Gross K. A.* Biomedical Application of Apatites / K.A. Gross, C.C. Borndt // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. – 2002. – Vol. 48, N 1. – P. 631 – 672.
5. *Hench L.* Third-Generation Biomedical Materials / L. Hench, J.M. Polak // *Science*. – 2002. – Vol. 295, N 5557. – P. 1014 – 1017.
6. *Rey C.* Calcium phosphate biomaterials and bone mineral / C. Ray // *Biomaterials*. – 1990. – Vol. 11. – P. 13 – 15.
7. *Wantae K.* Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite from Ca(OH)<sub>2</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CaO – Ca(OH)<sub>2</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixture / [ K. Wantae, Z. Qiwu, S. Fumio ] // *J. Mater. Sci.* – 2000. – N 35. – P. 5401 – 5405.
8. *Yeong K. C. B.* Mechanochemical synthesis of nanocrystalhydroxyapatite from CaO and CaHPO<sub>4</sub> / [K.C.B. Yeong, J. Wang, S.C. Ng ] // *Biomaterials*. – 2001. –Vol. 22, N 20. – P. 2705 – 2712.
9. *Boskey A. L.* Bone mineral crystal size / A.L. Boskey // *Osteoporos Int.* – 2003. – Vol. 14 (5). – S. 16 – 21.
10. *Komlevel V. S.* Porous hydroxyapatite ceramics of bi-modal pore size distribution / V.S. Komlev, S.M. Barinov // *J. of M. Scientists*. – 2002. – Vol. 13. – P. 295 – 299.
11. *Liao C. J.* Thermal decomposition of hydroxyapatite in air atmosphere / [C.J. Liao, F. H. Lin, K.S.Chen at al.] // *Ceramic International*. – 1999. – Vol.20. – P. 1807 – 1813.
12. *Slosarzyk A.* Ceramic materials on the basis of hydroxyapatite and tricalcium phosphate / A. Slosarzyk, J.Piekarczyk P.N. // *Ceramic International* – 1999. Vol. 25. – P. 561 – 565.

#### Reference (transliterated)

1. *Joschek S.* Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics mad of natural bone / [ S. Joschek, B. Nies, R. Krotz and al.] // *Biomaterials*. – 2000. – Vol. 21. – P. 1645 – 1658.
2. *Hench L.* Bioceramics : from concept to clinic / L. Hench // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1991. – Vol. 74, N 7. – P. 1487 – 1510.
3. *Hench L.* Bioceramics / L. Hench // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 81, N 7. – P. 1705 – 1728.
4. *Gross K. A.* Biomedical Application of Apatites / K.A. Gross, C.C. Borndt // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. – 2002. – Vol. 48, N 1. – P. 631 – 672.
5. *Hench L.* Third-Generation Biomedical Materials / L. Hench, J.M. Polak // *Science*. – 2002. – Vol. 295, N 5557. – P. 1014 – 1017.
6. *Rey C.* Calcium phosphate biomaterials and bone mineral / C. Ray // *Biomaterials*. – 1990. – Vol. 11. – P. 13 – 15.
7. *Wantae K.* Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite from Ca(OH)<sub>2</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CaO – Ca(OH)<sub>2</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixture / [ K. Wantae, Z. Qiwu, S. Fumio ] // *J. Mater. Sci.* – 2000. – N 35. – P. 5401 – 5405.
8. *Yeong K. C. B.* Mechanochemical synthesis of nanocrystalhydroxyapatite from CaO and CaHPO<sub>4</sub> / [K.C.B. Yeong, J. Wang, S.C. Ng ] // *Biomaterials*. – 2001. –Vol. 22, N 20. – P. 2705 – 2712.
9. *Boskey A. L.* Bone mineral crystal size / A.L. Boskey // *Osteoporos Int.* – 2003. – Vol. 14 (5). – S. 16 – 21.
10. *Komlevel V. S.* Porous hydroxyapatite ceramics of bi-modal pore size distribution / V.S. Komlev, S.M. Barinov // *J. of M. Scientists*. – 2002. – Vol. 13. – P. 295 – 299.
11. *Liao C. J.* Thermal decomposition of hydroxyapatite in air atmosphere / [C.J. Liao, F. H. Lin, K.S.Chen at al.] // *Ceramic International*. – 1999. – Vol.20. – P. 1807 – 1813.
12. *Slosarzyk A.* Ceramic materials on the basis of hydroxyapatite and tricalcium phosphate / A. Slosarzyk, J.Piekarczyk P.N. // *Ceramic International* – 1999. Vol. 25. – P. 561 – 565.

Поступила (received) 05.06.2016

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Дослідження можливості синтезу гидроксилатапату біомедицинського призначення з розчинів із використанням стадії сушіння виморожуванням і методом піролізу / С.П.Кривільова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 107-111. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Исследование возможности синтеза гидроксилатапата биомедицинского назначения из растворов с использованием стадии сушки вымораживанием и методом пиролиза / С.П.Кривилева // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 107-111. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Study the possibility of synthesis hydroxyapatite for biomedical application from the solution with the use of the stage of drying freezing and by pyrolysis / S.P.Krivileva / Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov : NTU "KhPI", 2016.– № 22 (1194)– P. 107-111. – Bibliogr.: 12. – ISSN 2079-0821.**

**Кривільова Світлана Павлівна** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної техніки і промислової екології; тел.: +38 (057) 707-61-55; e-mail: spkri@ukr.net.

**Кривилева Светлана Павловна** – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры химической техники и промышленной экологии; +38 (057)707-61-55; e-mail: spkri@ukr.net.

**Krivylova Svetlana Pavlovna** – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Associate Professor of the Department of the Chemical Technics and Industrial Ecology, tel.:+38 (057) 707-61- 55; e-mail: spkri@ukr.net .

*Г. В. ЛИСАЧУК, Р. В. КРИВОБОК, А. В. ЗАХАРОВ, Е. В. ЧЕФРАНОВ*

## РАЗРАБОТКА РАДИОПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМЫ BaO-SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

У роботі представлені результати дослідження створення композицій для отримання радіопрозорих матеріалів з комплексом високих експлуатаційних характеристик: сталості радіотехнічних характеристик температурному інтервалі служби, високу термостійкість, ерозійної стійкості до впливу газопилових потоків при польотах на гіперзвукових швидкостях, високої міцності і щодо низької щільності.

**Ключові слова:** радіопрозора кераміка, діелектричні характеристики, цельзіан, славсоніт, структура та фазовий склад.

В работе представлены результаты исследования создания композиций для получения радиопрозрачных материалов с комплексом высоких эксплуатационных характеристик: постоянства радиотехнических характеристик температурном интервале службы, высокой термостойкости, эрозионной стойкости к воздействию газопылевых потоков при полетах на гиперзвуковых скоростях, высокой прочности и относительно низкой плотности.

**Ключевые слова:** радиопрозрачная керамика, диэлектрические характеристики, цельзиан, славсонит, структура и фазовый состав.

Results of investigation aimed at developing of composition and technological parameters of obtaining a radiotransparent ceramic material with high performance complex: the constancy of performance of radio service temperature range, high thermal stability, erosion resistance to the effects of gas and dust streams when flying at hypersonic speeds, high strength and relatively low density.

**Keywords:** radiotransparent ceramic, dielectric characteristics, celsian, slawsonite, structure and phase composition

**Введение.** В наше время прогресс авиастроения во многом определяется возможностями материалов, используемых при создании авиационной техники. Условия эксплуатации авиационной и космической техники предопределяют крайне жесткие требования к материалам, от качества которых в существенной степени зависят надежность и конкурентоспособность летательных аппаратов (ЛА). Удовлетворить эти требования без создания новых материалов с комплексом высоких эксплуатационных свойств невозможно [1].

При изготовлении деталей для летательных аппаратов, в том числе обтекателей для защиты электронного оборудования, которые совершают радиоуправление применяются радиопрозрачные материалы (РПМ), которые являются диэлектриками и оставляют почти неизменной амплитуду и фазу электромагнитных волн радиочастотного диапазона, отражая до 1% электромагнитного потока. Одной из важнейших задач при изготовлении деталей спецтехники является выбор радиопрозрачных материалов, удовлетворяющих ряд жестких требований по устойчивости радиотехнических характеристик во всем диапазоне температур эксплуатации, стойкости к тепловому удару, воздействию пыли и газов при полетах на гиперзвуковых скоростях, низкой теплопроводности и теплоемкости, высокой прочности и относительно низкой плотности (как фактор снижения массы) [2].

Наиболее перспективными в этом смысле являются керамические и стеклокристаллические материалы, которые сочетают диэлектрические свойства с высокими механическими характеристиками (вследствие дисперсности кристаллической фазы), повышенной термостойкостью (более 1000 °С) при невысокой плотности (до 3 г/см<sup>3</sup>). Создание радиопрозрачных материалов с комплексом высоких эксплуатационных

характеристик и разработка технологических параметров изготовления деталей различных форм и размеров является насущной необходимостью современной авиакосмической промышленности. Решение этой задачи позволит повысить ресурсность антенных обтекателей, улучшить управляемость ЛА и сократить расходы на их ремонтное обслуживание [3,4].

**Цель работы.** Целью данной работы является разработка оксидных и сырьевых композиций для получения радиопрозрачных керамических материалов цельзиан-славсонитового состава с заданными электрофизическими характеристиками.

### Методика проведения эксперимента.

Обоснование выбора составов масс осуществляли с использованием современных методов анализа многокомпонентных систем (физико-химического и термодинамического).

При проведении исследований для получения цельзиан-славсонитовой керамики использовали глинозем марки Г-00, карбонат стронция, карбонат бария марки «х.ч.» и кварц Вишневецкого месторождения (Харьковская обл.).

При проведении исследований использовали методы определения физико-механических и теплофизических свойств в соответствии с действующими стандартами. Фазовый состав лабораторных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М с CuKα-излучением и никелевым фильтром при стандартных условиях его работы. Микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии.

### Результаты эксперимента и их обсуждение.

В качестве основы для получения радиопрозрачной керамики выбрана система BaO - SrO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>. Учитывая свойства фаз данной системы для синтеза керамики с низким коэффициентом отражения

© Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров, Е. В. Чефранов, 2016

радиоволн, высокой термостойкостью и жаростойкостью выбраны фазы славсонита и цельзиана. Фигуративные точки этих соединений, соответствующие их стехиометрическому составу (для славсонита мас. %: SrO - 31,99; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 30,93; SiO<sub>2</sub> - 37,08, для цельзиана, мас. %: BaO - 40,85; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 27,17; SiO<sub>2</sub> - 31,98), нанесены на диаграмму (рис. 1).

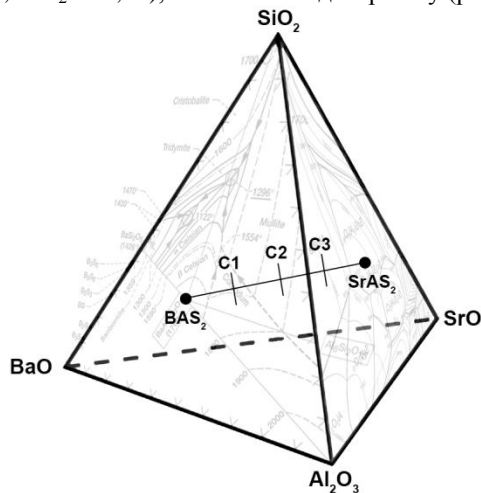


Рис. 1 – Положение фигуративных точек исследуемых оксидных композиций в системе BaO – SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

Для исследования влияния соотношения заданных кристаллических фаз на радиопрозрачность керамики выбраны три оксидные композиции, соотношение фаз SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в которых составляет: C1 - 1:3; C2 - 1:1 и C3 - 3:1. Положение фигуративных точек модельных оксидных композиций на диаграмме состояния базовой системы представлено на рис. 1. Составы модельных композиций приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Шихтовой состав модельных масс

Сырьевые материалы	Шифр модельной композиции и соотношение фаз «цельзиан : славсонит»		
	C1 Ц:С=1:3	C2 Ц:С=1:1	C3 Ц:С=3:1
Вишневецкий кварц	31,505	30,575	29,647
Глинозем Г-00	26,781	25,991	25,203
Карбонат стронция	29,998	19,998	9,999
Карбонат бария	11,717	23,434	35,152

Сырьевые материалы измельчали сухим способом в шаровых лабораторных мельницах до полного прохождения через сито № 0063. Технологические смеси готовили путем трехкратного пропускания через сито № 0315. В качестве временной связи использовали раствор декстрина. Формование проводили полусухим прессованием под давлением 20 МПа. После сушки до остаточной влажности 1% образцы обжигали в муфельной печи при температурах 1350 и 1450 °С с выдержкой 1 час.

Для обожженных материалов определяли физико-механические и радиофизические свойства (табл. 2).

Как видно из табл. 2, показатели водопоглощения керамических образцов преимущественно зависят от соотношения бариевой и стронциевой составляющей массы. Так, для образцов, обожженных при 1350 °С, максимальный уровень спекания наблюдается при минимальном содержании оксида стронция в композиции. С повышением температуры на 100 °С интенсивность уплотнения материала повышается при изменении соотношения Ц:С от 3:1 до 1:3. Как видно из табл. 2, электрофизические характеристики полученных образцов далеки от необходимого для РПМ уровня ( $\delta \cdot 10^{-2} \div 10^{-5}$ ,  $\epsilon \leq 10$ ). Это свидетельствует о необходимости интенсификации процесса спекания керамики на основе выбранных модельных композиций.

Для повышения степени спекания в состав масс в качестве минерализатора и интенсификатора спекания вводили 2 мас. % Li<sub>2</sub>O (сверх 100% на сухое вещество). Образцы готовили способом, аналогичным описанному выше. Обжиг образцов производили при температуре 1450 °С. Свойства полученных материалов представлены в табл. 3, данные которой свидетельствуют о том, что добавка оксида лития характеризуется мощным флюсующим действием. Полученные образцы характеризуются высокой степенью спекания: показатели водопоглощения не превышают 0,25 %.

Таблица 2 – Свойства лабораторных образцов

Название свойств	Свойства образцов обожженных при температуре					
	1350 °С			1450 °С		
	C1 Ц:С 1:3	C2 Ц:С 1:1	C3 Ц:С 3:1	C1 Ц:С 1:3	C2 Ц:С 1:1	C3 Ц:С 3:1
Водопоглощение W, %	31,0	27,5	22,4	18,3	26,6	24,5
Общая усадка L, %	0,81	1,53	2,40	3,84	1,75	2,15
Открытая пористость P <sub>откр</sub> , %	46,1	40,2	37,1	35,0	38,5	40,9
Кажущая плотность P <sub>каж</sub> , кг/м <sup>3</sup>	1480	1460	1660	1900	1530	1523
Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	9,4	7,2	12,3	9,7	8,7	11,6
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,01	0,00	0,03	0,01	0,01	0,02

При этом наибольшая плотность материала достигается для образцов, содержащих максимальное количество BaO, тогда как более высокую прочность демонстрируют образцы с максимальным



содержанием стронциевой составляющей. Диэлектрические характеристики полученных материалов удовлетворяют требованиям, предъявляемые к РПМ.

Анализ полученных данных показал, что по эксплуатационным характеристикам и свойствам, определяющим функциональность РПМ (диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, прочность и жаростойкость), полученные материалы могут быть рекомендованы для изготовления обтекателей ЛА.

Таблица 3. – Свойства лабораторных образцов, полученных на основе модельных масс с добавлением  $\text{Li}_2\text{O}$

Название свойств	Свойства образцов обожженных при температуре 1450 °С		
	C1* Ц:С 1:3	C2* Ц:С 1:1	C3* Ц:С 3:1
Водопоглощение W, %	0,18	0,25	0,07
Общая усадка L, %	8,05	8,75	9,05
Открытая пористость P <sub>откр</sub> , %	0,54	0,74	0,22
Кажущаяся плотность P <sub>каж</sub> , кг/м <sup>3</sup>	3010	2960	3025
Прочность на сжатие, МПа	182,95	166,90	109,14
Прочность на изгиб, МПа	18,46	34,66	15,82
Диэлектрическая проницаемость ε	7,8	7,3	8,7
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,0096	0,0090	0,0077

В дальнейшем для образцов керамики, которые удовлетворяют требования к РПМ по электрофизическим свойствам, обуславливающим функциональную пригодность материалов, методом РФА исследован качественный фазовый состав полученных материалов (табл. 4).

Таблица 4. – Качественный фазовый состав полученных материалов

Шифр	Фазы	
	1350 °С	1450 °С
C1 Ц:С 1:3	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{Sr}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2$
C2 Ц:С 1:1	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{BaSrSi}_3\text{O}_8$
C3 Ц:С 3:1	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ $\text{SiO}_2$	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_2$

Как видно из представленных данных, при увеличении температуры обжига происходит активное образование твердых растворов барий-стронциевые анортита, состав которых меняется в зависимости от соотношения оксидов бария и стронция в составе модельных композиций. В составе образцов, обожженных при температуре 1350 °С, при изменении соотношения Ц:С от 1:3 до 3:1 кроме стронций-бариевого твердого раствора состава  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  появляются сопутствующие фазы (силикат бария, алюмосиликат бария, высокотемпературный кварц), что объясняет ухудшение диэлектрических характеристик образцов. Образец С3 содержит одновременно фазы стронциевого и бариевого анортита, а также твердый раствор состава  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и высокотемпературный кварц. С увеличением температуры обжига до 1450 °С все образцы кроме основной фазы, представленной твердым раствором стронциевого и бариевого анортита, как сопутствующие содержат двойной силикат стронция и бария, высокотемпературный кварц. Образец С3 содержит стронциевый анортит и стронций-анортитовые твердые растворы. При изменении соотношения Ц:С от 1:3 до 3:1 состав твердых растворов меняется. Наиболее близким к заданному фазовому составу является образец С3, что объясняет его лучшие показатели радиофизических характеристик.

Результаты растровой электронной микроскопии свидетельствуют о наличии в материале закрытых пор размером 35-40 мкм, внутренняя поверхность которых демонстрирует высокую плотность произвольно переплетенных призматических кристаллических новообразований размером от 5×2 мкм до 8×3 мкм, которые по данным РФА идентифицированы как славсонит и славсонит-цельзиановые твердые растворы.

Положительный эффект при введении второго двухвалентного катиона, в частности оксида стронция в керамику цельзианового состава проявляется по данным авторов [5] в ослаблении роста диэлектрической проницаемости при увеличении температуры. Получение термически стабильных твердых растворов цельзиан-славсонитового состава будет способствовать повышению устойчивости диэлектрических характеристик при эксплуатации обтекателей в условиях высоких температурных нагрузок, и, в конечном счете, обеспечит надежное управление летательным аппаратом и защиту радиоантенн.

#### Выводы.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований получены материалы цельзиан-славсонитового состава, характеризуются высокой плотностью, прочностью и удовлетворяют требованиям, предъявляемые к электрофизическим характеристикам радиопрозрачных материалов. Результаты исследований позволяют установить оптимальный состав композиций и условия обжига, которые позволяют получить материалы с минимальным



количеством примесных фаз и комплексом оптимальных эксплуатационных свойств:  $W = 0,07 \div 0,25\%$ ,  $\rho_{\text{каж}} = 2960 \div 3025 \text{ кг / м}^3$ ;  $\varepsilon = 7,3 \div 8,7$ ;  $\text{tg}\delta = 0,0077 \div 0,0096$ ;  $\sigma_{\text{сж}} = 109,14 \div 182,95 \text{ МПа}$ ;  $\sigma_{\text{изг}} = 15,82 \div 34,66 \text{ МПа}$ .

#### Список литературы

1. Ромашин А. Г. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания: Учеб. пособие / А. Г. Ромашин, В. Е. Гайдачук, Я. С. Карпов [и др.]. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т «ХАИ», 2003.. – 239 с.
2. Русин М. Ю. Опыт разработки головных обтекателей для летательных аппаратов / М. Ю. Русин, А. Г. Ромашин, П. И. Камнев // Авиационно-космическая техника и технология. – 2004. – № 5. – С. 63-69.
3. Ромашин А. Г. Научные и практические аспекты изготовления крупногабаритных, сложнопрофильных изделий из кварцевой керамики / А. Г. Ромашин, Е. И. Суздальцев, М. Ю. Русин // Новые огнеупоры. – 2004. – № 9. – С. 34-40.
4. Суздальцев Е. И. Керамические радиопрозрачные материалы: вчера, сегодня, завтра / Е. И. Суздальцев // Новые огнеупоры. – 2014. – №10. – С. 5-18.
5. Машкович М. Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. – М.: Советское радио. – 1969. – 240 с.

#### References (transliterated)

1. Romashin A. G. Radioprozrachnyie obtekateli letatelnyih apparatov. Proektirovanie, konstruksionnyie materialy, tehnologiya proizvodstva, ispytaniya: Ucheb. posobie [Radome aircraft. Design, construction materials, manufacturing technology, testing: Textbook] / A. G. Romashin, V. E. Gaydachuk, Ya. S. Karpov [and others]. – Kharkov : Nat. aerospace. un-ty «KhAI», 2003.. – 239 p.
2. Rusin M. Yu. Opyit razrabotki golovnyih obtekatel'ey dlya letatelnyih apparatov [Experience in the development of nose cones for aircraft] / M. Yu. Rusin, A. G. Romashin, P. I. Kamnev // Aerospace technics and technology. – 2004. – № 5. – P. 63-69.
3. Romashin A. G. Nauchnyie i prakticheskie aspekty izgotovleniya krupnogabaritnyih, slozhnoprofilnyih izdeliy iz kvartsevoy keramiki [Scientific and practical aspects of the manufacture of large, complex-products from quartz ceramics] / A. G. Romashin, E. I. Suzdaltsev, M. Yu. Rusin // Novyie ogne-uporyi. – 2004. – № 9. – P. 34-40.
4. Suzdaltsev E. I. Keramicheskie radioprozrachnyie materialy: vchera, segodnya, zavtra [Radiotransparent ceramic materials: yesterday, today and tomorrow] / E. I. Suzdaltsev // Novyie ogneuporyi. – 2014. – №10. – P. 5-18.
5. Mashkovich M. D. Elektricheskie svoystva neorganicheskikh dielektrikov v diapazone SVCh [The electrical properties of inorganic dielectrics in microwave range]. – Moscow: Soviet Radio. – 1969. – 240 p.

Поступила (received) 20.06.16

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Розробка радіопрозорі кераміки на основі композиції системи BaO-SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> / Г. В. Лісачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров, Є. В. Чефранов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 112-116. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Разработка радиопрозрачной керамики на основе композиции системы BaO-SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> / Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров, Е. В. Чефранов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 112-116. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Development of radiotransparent ceramic based on the composition of the system BaO-SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> / G.V. Lisachuk, R.V. Krivobok, A.V. Zakharov, E.V. Chefranov // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov : NTU "KhPI", 2016.– № 22 (1194)– P. 112-116. – Bibliogr.: 5. – ISSN 2079-0821.**

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Лисачук Георгій Вікторович** – Доктор технічних наук, професор, завідує науково-дослідницькою частиною НТУ «ХПІ», Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; тел.: (057) 706-32-12; e-mail: lisachuk@kpi.kharkov.ua.

**Лисачук Георгій Вікторович** – Доктор технічних наук, професор, завідувач науково-дослідницької частини НТУ «ХПІ», Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"; тел.: (057) 706-32-12; e-mail: lisachuk@kpi.kharkov.ua.

**Lisachuk Geogriy Viktorovich** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Scientific and Research Part NTU "KhPI", National Technical University "Kharkov Politechnic Institute"; tel.: (057) 706-32-12; e-mail: lisachuk@kpi.kharkov.ua.

**Кривобок Руслан Вікторович** – Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, заступник завідувача науково-дослідницької частини НТУ «ХПІ», Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; тел.: (097) 60-68-278; e-mail: krivobok\_ruslan@ukr.net.

**Кривобок Руслан Вікторович** – Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, заступник завідувача науково-дослідницької частини НТУ «ХПІ», Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"; тел.: (097) 60-68-278; e-mail: krivobok\_ruslan@ukr.net.

**Krivobok Ruslan Viktorovich** – Candidate of Technical Sciences, Deputy Head of Scientific and Research Part NTU "KhPI", National Technical University "Kharkov Politechnic Institute"; tel.: (097) 60-68-278; e-mail: krivobok\_ruslan@ukr.net.

**Захаров Артём Вячеславович** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (099) 94-45-589; e-mail: zakharovartem106@gmail.com.

**Захаров Артем Вячеславович** – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", студент; тел.: (099) 94-45-589; e-mail: zakharovartem106@gmail.com.

**Zakharov Artem** – National Technical University "Kharkiv Politechnic Institute", student; tel.: (099) 94-45-589; e-mail: zakharovartem106@gmail.com.

**Чефранов Евгений Викторович** – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", студент; тел.: (093) 94-36-357; e-mail: eugene@chefranov.name.

**Чефранов Євген Вікторович** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (093) 94-36-357; e-mail: eugene@chefranov.name.

**Chefranov Evgeniy Viktorovich** – National Technical University "Kharkiv Politechnic Institute", student tel.: (093) 94-36-357; e-mail: eugene@chefranov.name.

Г.В. ЛІСАЧУК, К.В. ПОДЧАСОВА, Л.О. БЛОСТОЦЬКА, Ю.Д. ТРУСОВА, Л.В. ПАВЛОВА

## ЕФЕКТИВНІСТЬ МОДИФІКУЮЧИХ ДОМІШОК В ЕНЕРГОЕКОНОМІЧНИХ НЕФРИТОВАНИХ ПОКРИТТЯХ

Розроблено енергоефективний метод створення нефритованих покриттів шляхом застосування модифікуючих оксидних композицій. Нові високоресурсні покриття володіють підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками. Покриття, які розроблені, є перспективними для фарфорової промисловості та також для виробів технічної кераміки

**Ключові слова:** модифікуючі оксидні композиції, високоресурсні покриття, фізико-механічні та експлуатаційні характеристики, технічна кераміка.

Разработан энергоэффективный метод создания нефритованных покрытий путем использования модифицирующих оксидных композиций. Новые високоресурсные покрытия обладают повышенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Разработанные покрытия, перспективны для фарфоровой промышленности, а также для изделий технической керамики.

**Ключевые слова:** модифицирующие оксидные композиции, високоресурсные покрытия, физико-механические и эксплуатационные характеристики, техническая керамика.

An energy-efficient method of creation of non-frit coating, by using a modified oxide composition has been developed. New coatings have high physico-mechanical and exploitation characteristics. Developed coatings are perspective for porcelain industry and also for manufacturing of technical ceramics.

**Keywords:** modified oxide composition, coatings have high, physico-mechanical and exploitation characteristics, technical ceramics.

**Вступ.** Найбільш економічним видом поливних покриттів є нефритовані покриття, у виробництві яких відсутні затрати на попереднє виготовлення фрити.

Традиційно, нефритовані покриття застосовуються для нанесення на фарфорові, напівфарфорові вироби, а також вироби технічної кераміки, технологія одержання яких передбачає високі (1250–1350 °C) температури формування та подовжені режими випалу (більше 18–36 годин). Останнім часом є актуальним використання нефритованих складів покриттів, що призначені для кераміки, які виробляються за низькотемпературними (1150–1200 °C) швидкісними режимами випалу (9–18 год.).

**Аналіз літературних даних та постановка проблеми.** Відомо, що покриття по кераміці, які отримані на основі нефритованих полив, представляють собою склоподібний шар та до них можна застосовувати відомі положення склоподібного стану [1]. Так, при випалюванні сирі поливи безпосередньо на поверхні керамічного черепка протікають наступні процеси:

- термічне розкладання;
- поліморфні або модифікаційні перетворення;
- процеси розчинення твердих часток в розплаві, які утворюються в процесі термообробки;
- хімічна взаємодія між компонентами суміші;
- процеси, що відбуваються на межі розділу твердої і рідкої фази;
- утворення нових кристалічних сполук.

Необхідно відмітити, що перелічені стадії в повній мірі реалізуються в умовах тривалої (більш 24 годин) і високотемпературній (більш 1300 °C) термообробки із сталим тепловим потоком.

Для низькотемпературних полив утворення склокристалічної структури нефритованих покриттів є досить проблематичною. В роботі [2] показано, що на перший план виступають процеси взаємодії наповнювачів з матричним розплавом, з подальшою можливістю фазоутворення.

Абсолютною більшістю досліджень [3,4] встановлено, що факторами, які визначають умови

отримання склокристалічних полив є: оптимальні режими випалювання, наявність попереднього ліквідаційного розподілу склофази, а також присутність модифікаторів (інтенсифікаторів кристалізації).

Механізм утворення склокристалічних полив, складається з трьох послідовних стадій. Перша стадія – ліквідаційний фазовий розподіл скла, коли поливне скло розподіляється на області, збагачені фазоутворюючими оксидами, та області з підвищеним вмістом оксидів-склоутворювачів. На другій стадії відбувається утворення сиботаксичних груп в областях, які за хімічним складом відповідають складу кристалічної фази. На третій стадії синтезуються центри кристалізації та відбувається зростання новоутворених кристалів [5].

Більшість дослідників відзначає, що перспективним є синтез полив, оснований на принципі перенасичення складу поливи оксидами TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, SnO<sub>2</sub> та інших, які в залежності від температури випалювання та ступеню перенасичення забезпечують виділення на поверхні покриття кристалів різних розмірів та форм. В роботі [6] відзначається, що оптимальний розмір кристалів у покриттях не повинен перевищувати 2 мкм. Це забезпечується великою здатністю їх до спонтанної кристалізації і малою швидкістю росту кристалів.

Авторами [7] розглянута можливість застосування оксидів TiO<sub>2</sub> при розробці складів мас тілітової кераміки зі зниженою температурою синтезу. Вироби володіють високими експлуатаційними показниками.

В статті [8] застосовують оксиди стануму та титану для отримання плівок, які надають керамічним матеріалам напівпровідникові властивості. В роботі [9], були розглянуті плівки оксидів стануму та титану, які забезпечують високу фотокаталітичну активність.

**Мета та задачі дослідження.** Мета даної роботи полягає у дослідженні процесу фазоутворення при випалі низькотемпературного нефритованого покриття, до складу якого входять модифікуючі оксидні композиції TiO<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>.

Задачею досліджень є:

– дослідити вплив взаємозаміни компонентів оксидних композицій на показники експлуатаційних властивостей покриттів;

– із залученням повного факторного експерименту розбити хімічний склад покриттів та встановити температурні умови їх одержання;

– дослідити структуру та фазовий склад новітніх покриттів.

**Експериментальна частина.** Склокристалічні покриття по кераміці частіше за все представлені поліфазними структурами з розміром часток, які досягають 100 мкм [10].

Для одержання тонкокристалічних покриттів нами була обрана оксидна композиція  $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ , дослідження якої ґрунтуються на таких передумовах:

– обрані оксиди мають однакову кристалічну структуру тетрагональної сингонії, близькі значення радіусів іонів (за Полінгом,  $\text{TiO}_2 - 0,068$  нм,  $\text{SnO}_2 - 0,071$  нм) та молярних об'ємів;

– обидва оксиди здатні протистояти твердо- і рідкофазній дифузійним реакціям корозії та окисненню при високих температурах;

– система  $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$  є майже повністю змішуваною і в ній не спостерігається утворення сполук, що зумовлено кристалохімічною будовою оксидів та координаційним числом (4 і 3 для  $\text{TiO}_2$  та 4 і 2 для  $\text{SnO}_2$ ).

Для визначення впливу хімічного складу та температури випалу на властивості покриттів нами проведений повний факторний експеримент. Були розглянуті два головних змінних фактори, які чинять найбільший вплив на мікрокристалізацію – вміст компонентів (фактор хімічного складу  $X_1$ ) та температура термообробки (фактор температури  $X_2$ ). Було використано взаємозаміну каситериту  $\text{SnO}_2$  на оксид титану. Така взаємозамена розглядалася, виходячи з припущення, що  $\text{SnO}_2$  не впливатиме на синтез кристалічних фаз в покриттях. Вміст змінювався в межах від 0 до 15 мас. % із кроком 5%, а температура термообробки – 1150 °С до 1200 °С із кроком 50 °С. При цьому були взяті до уваги склади, які містили максимальну кількість взаємозамінних оксидів (15 мас. %) і мінімальну їх кількість (5 мас. %).

Факторний простір спланованого експерименту наведений на рис. 1.

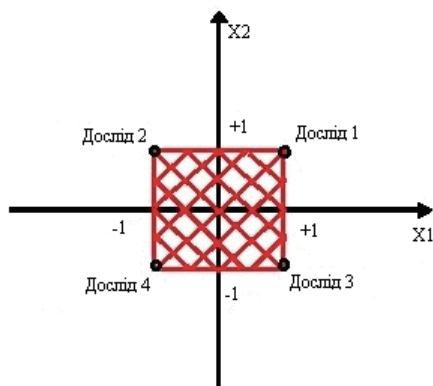


Рис. 1 – Область факторного простору повного факторного експерименту

Відгуками в даному експерименті служили такі властивості покриттів, як мікротвердість, кислотостійкість і термічна стійкість.

План-матриця експерименту з факторами в кодованому та натуральному вигляді наведений в табл. 1.

Таблиця 1 – План-матриця експерименту

№ досліду	Фактори в кодованому вигляді		Фактори в натуральному вигляді	
	$x_1$	$x_2$	$X_1$ вміст $\text{TiO}_2$ , мас. %	$X_2$ температура випалу, °С
1	+	+	15	1200
2	-	+	5	1200
3	+	-	15	1150
4	-	-	5	1150

В даному експерименті отримано лінійну модель у вигляді рівняння регресії такого загального вигляду:

$$y = b_0 + \sum_{i=0}^n b_i x_i, \quad (1)$$

де  $y$  – відгук (властивість покриттів);

$x$  – коефіцієнти рівняння регресії;

$n$  – фактори.

Рівняння регресії для властивостей покриттів становить:

Мікротвердість, МПа. . . . .  $y = 96,8 - 2,9x_1 + 2,85x_2 + 2,9x_1x_2$

Кислотостійкість, %. . . . .  $y = 7125 - 75x_1 - 925x_2$

Хімічний склад і комплекс прогнозованих властивостей покриття може бути оцінений за значеннями розрахованих показників приведені у табл. 2.

Сумісний розгляд отриманих залежностей показало, що оптимальною областю значень вище вказаних факторів є межі вмісту оксиду титану в 10–15 %, а  $\text{SnO}_2$  15 %, при температурі випалу 1150–1170 °С.

На основі розрахованого хімічного складу був сформований шихтовий склад нефритованих полив, в якому використані, як природні сировинні матеріали – граніт Долінський, пісок кварцовий, каолін Проснянівський, так і модифікуючі оксидні композиції –  $\text{TiO}_2$  та  $\text{SnO}_2$ .

Даний склад забезпечує розвиток метастабільної ліквіції та низькотемпературне утворення кристалічних фаз з великою швидкістю зародження, в результаті чого формується дрібнокристалічна структура покриття.

На покриттях, які випалені при занижених (1150–1200 °С) температурах, було проведено вивчення їх властивостей згідно з ГОСТ 27180–2001:

Мікротвердість, МПа	6000 – 7800
1150 °С.....	6500 – 8000
1200 °С.....	6500 – 8000
Кислотостійкість, %	
1150 °С.....	88,1
1200 °С.....	99,8
Термостійкість, цикл.....	>10

Таблиця 2 – Хімічний склад та властивості скло матриць

Шифр	Вміст, мас. %										Показники властивостей				Структурні коефіцієнти	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ПКЛР, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	Логарифм в'язкості, lg η	Поверхневий натяг, σ · 10 <sup>3</sup> Н/м	Модуль пружності, МПа	f <sub>Si</sub>	K <sub>кр</sub>	
1	51	15	4,5	2,5	1,5	2	3,5	5	15	5,77	2,28	305,38	95,6	0,30	7,28	
2	51	15	4,5	2,5	1,5	2	3,5	15	5	5,41	2,99	310,90	95,6	0,32	6,74	
3	51	15	4,5	2,5	1,5	2	3,5	15	15	5,88	1,54	309,57	95,6	0,28	7,08	
4	51	15	4,5	2,5	1,5	2	3,5	5	5	5,32	3,64	306,70	95,6	0,34	6,94	

За допомогою методу РФА отримані відомості про фазовий склад покриття, наведений на рис. 2. Дослідження фазового складу показало наявність кристалізації касітериту, рутилу та твердих розчинів аносовіту [5].

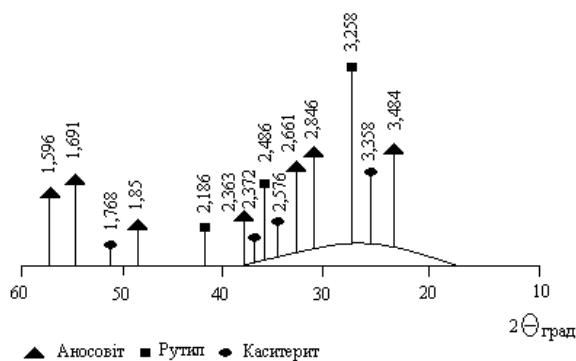


Рис. 2 – Штрих-рентгенограма покриття №3

Петрографічні дослідження показали, що різниця структур склокристалічних покриттів в залежності від вмісту оксидів титану та стануму чітко виявлялася у фазовому складі покриттів, випалених у температурному інтервалі 1150 – 1200 °С.

При термообробці покриттів при 1150 °С в інтервалі концентрацій кожного з оксидів TiO<sub>2</sub> і SnO<sub>2</sub> 5 мас. % характер покриттів є грубокристалічним. Покриття складається з безбарвної прозорої ізотропної речовини з показником світлозаломлення N<sub>сум</sub> = 1,525 ± 0,003, в якому спостерігаються відносно рівномірно розподілені вclusions з розмірами окремих елементів від крапкових до 20 мкм. Найяскравішою фазою за показником світлозаломлення є касітерит, поряд із зернами кварцу та рутилу.

Результати дослідження закристалізованих при 1150 °С покриттів із вмістом як TiO<sub>2</sub> так і SnO<sub>2</sub> 10–15 мас.% показують радикальну зміну характеру кристалізації покриттів. Вони відрізняються однорідністю тонкої «ситальної» кристалізації з рівномірним розподілом елементів по всьому об'єму. Показник світлозаломлення дещо підвищується – N<sub>сум</sub> = 1,540 ± 0,003, розмір включень не перевищує 2 мкм.

Фазовий склад зразків вміщує:

Склофаза..... 60–65%  
Касітерит..... 15%

Рутил..... 15 %  
Аносівіт..... 2–3 %

В наявності у фазовому складі нефритованих покриттів висотемпературного аносовіту, підвищує їх експлуатаційні властивості, а саме здатність вистояти термічні, хімічні та механічні навантаження в процесі експлуатації, згідно вимогам ДСТУ Б В.2.5–12–98.

#### Висновки.

- В ході проведених досліджень встановлено ефективність застосування, в якості фазоутворюючих та модифікуючих компонентів, оксидних композицій TiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub>.
- За результатами повного факторного експерименту визначен хімічний склад, оптимальна кількість модифікуючих домішок та встановлено температурні вимоги отримання (1150–1200 °С) енергоекономічного нефритованого покриття.
- Встановлено, що стимулятором тонкої (менше 2 мкм) рівномірної кристалізації є оксид стануму, який забезпечує вимоги отримання покриття заданого фазового складу.
- Рентгенофазовим методом ідентифіцирована фаза висотемпературного аносовіту, який забезпечує покриттям додатковий ресурс.

#### Список літератури

- Лисачук Г.В. Стеклокристаллические покрытия по керамике: монография / Г.В. Лисачук, М.И. Рыщенко, Л.А. Белостоцкая [и др.] // ред. Г.В. Лисачука. – НТУ «ХПИ». – 2008. – 480 с.
- Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов / П.Д. Саркисов. – М.: РХТУ, 1997. – 218 с.
- Левицкий И.А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики / И.А. Левицкий. – Минск: БГТУ, 1999. – 396 с.
- Левицкий И.А. Оптимизация состава фритованного компонента сырьевой композиции износостойких покрытий / И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, В.Г. Лугин [и др.] // Стекло и керамика. – 2010. – №9. – С. 29–32.
- Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA): JCDPDS (Intern. Centr. Diffr. Data). – 1985. – 1856 p.
- Шиманская А.Н. Особенности формирования титансодержащих глазурных покрытий плиток для полов / А.Н. Шиманская, И.А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2016. – №3. – С. 24–30.
- Рыщенко М.И. Перспективность использования титановой керамики при изготовлении химической аппаратуры / М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, М.Ю. Лисюткина [и др.] // Будівельні матеріали і виробн. – 2015. – №4. – С. 70–73
- Берсирова О.Л. Тонкие пленки оксидов титана и олова и полупроводниковые структуры на их основе, полученные

- пиролитической пульверизацией: изготовление, характеристика и коррозионные свойства / *О.Л. Берсирова, Л.И. Брук, А.И. Дуксар [и др.]* // Электронная обработка материалов. – 2007. – №6. – С. 40–49.
- Jing Shang Structure and photocatalytic performances of glass/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> interface composite film / *Jing Shang, Wenqing Yao, Yongfa Zhu, Nianzu Wu* // Applied Catalysis A: General 257. – 2004. – P. 25–32.
  - Саркисов П.Д. Стеклокристаллические материалы в структуре современного материаловедения / *П.Д. Саркисов, Н.Ю. Михайленко, Л.А. Орлова* // Стекло и керамика. – 2003. – №9. – С. 8–13.
  - Lisachuk, G., Rishchenko M.I., Bilostotska L.A. Steklokristalicheskie pokritija po keramike: monografija [Glass-ceramic coatings on ceramics: monograph] Kharkov, NTU "KhPI", 2008, 480 p.
  - Sarkisov P.D. Napravlenaja kristalizacija ctekla – osnova poluchenija mnogofunkcionalnih syeklokristalicheskikh materialov [Directional crystallization of glass - the basis for production of multifunctional glass-ceramic materials] Moscow: RChTU, 1997, 218 p.
  - Levizkiy I.A. Legkoplavkie glazuri dlja oblizovochnoy i bitovoy keramiki [Fusible glazes for ceramic tiles and household]. Minsk, BNTU, 1999, 396 p.
  - Levizkiy I.A., Baranzeva S.E., Lugin V.G. Optimizacija sostava fritovanogo komponenta sirevoy kompozicii iznosostoykih pokritiy [Optimization of fritted component feedstock composition wear-resistant coatings] Glass and ceramics, 2010, no.9, pp. 29–32.
  - Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA): JCDPDS (Intern. Centr. Diff. Data), 1985, 1856 p.
  - Shimanskaja A.N., Levizkiy I.A. Osobennosty formirovanija titansodergzashchih pokritiy plitok dlja polov [Features of formation of titanium glaze coating floor tiles] Steklo i keramika [Glass and ceramics], 2016, no.3, pp. 24–30.
  - Rishchenko M.I., Fedorenko E.Y., Lisutkina M.Y. Perspektivnost ispolzovania tialitvoi keramiki pri izgotovlenii himicheskoi apparaturi [The prospect of using violet ceramic in the manufacture of chemical apparatus] Budivelni materiali i virobi [Building materials and products], 2015, no.4, pp. 70–73.
  - Bersirova O.L., Bрук L.I., Dikusar A.I. Tonkie plenki oksidov titana i olova i poluprovodnikovie strukturi na ih osnove, poluchenie piroliticheskoy pulverizaziej: izgotovlenie, harakterizacija i korozionie svoystva [Thin films of titanium oxide and tin and semiconducting structures based on their received pyrolytic spraying: fabrication, characterization and corrosion properties] Elektronnaja obrabotka materialov [Electronic processing of materials], 2007, no.6, pp. 40–49.
  - Shang J., Wenqing Y., Nianzu W. Structure and photocatalytic performances of glass/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> interface composite film Applied Catalysis A: General 257, 2004, pp. 25–32.
  - Sarkisov P.D., Mihaylenko N.Y., Orlova L.A. Steklokristalicheskie materiali v strukture sovremennogo materialovedenija [Glass-ceramic materials in the structure of modern materials] Steklo i keramika [Glass and ceramics], 2003, no.9, pp. 8–13.

Надійшла (received) 20.06.16

## Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Ефективність модифікуючих домішок в енергоекономічних нефритованих покриттях / Г.В. Лісачук, К.В. Подчасова, Л.О. Білостоцька, Ю.Д. Трусова, Л.В. Павлова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 117-121. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

**Эффективность модифицирующих добавок в энергоэкономичных нефритованных покрытиях / Г.В. Лисачук, К.В. Подчасова, Л.О. Белостоцкая, Ю.Д. Трусова, Л.В. Павлова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 117-121. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

**Efficiency of modifying additives in energy efficient non-fritting coatings / G.V. Lisachuk, K.V. Podchasova, L.O. Belostozkaya, Yu.D. Trusova, L.V. Pavlova** // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov : NTU "KhPI", 2016.– № 22 (1194)– P. 117-121. – Bibliogr.: 10. – ISSN 2079-0821.

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Лісачук Георгій Вікторович** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; керівник науково-дослідною частиною; тел. 050-301-21-93; e-mail: lisachuk@khpі.kharkov.ua.

**Лісачук Георгій Вікторович** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; руководитель научно-исследовательской части; тел. 050-301-21-93; e-mail: lisachuk@khpі.kharkov.ua.

**Lisachuk Georgy Viktorovich** – Doctor of technical sciences, professor, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», professor the department of engineering ceramics, refractories, glass and enamel, Head of the research part, tel.: 050-301-21-93, e-mail: lisachuk@khpі.kharkov.ua.

**Подчасова Катерина Володимирівна** – молодший науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, тел. 050-943-90-67, e-mail: tripodkat@ukr.net.

**Подчасова Екатерина Владимировна** – младший научный сотрудник, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел. 050-943-90-67, e-mail: tripodkat@ukr.net.

**Podchasova Katerina Volodimirovna** – Junior Researcher, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», The department of engineering ceramics, refractories, glass and enamel, tel.: 050-943-90-67, e-mail:

tripodkat@ukr.net.

**Білостоцька Любов Олександрівна** – старший науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, тел. 068-892-23-86, e-mail: tyud48@ukr.net.

**Белостоцкая Любовь Александровна** – старший научный сотрудник, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел. 068-892-23-86, e-mail: tyud48@ukr.net.

**Bilostotska Lubov Oleksandrivna** – Senior Researcher, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», The department of engineering ceramics, refractories, glass and enamel, tel.: 068-892-23-86, e-mail: tyud48@ukr.net.

**Трусова Юлія Дмитрівна** – старший науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, тел. 050-300-02-76, e-mail: trusova-y@ukr.net.

**Трусова Юлия Дмитриевна** – старший научный сотрудник, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, тел. 050-300-02-76, e-mail: trusova-y@ukr.net.

**Trusova Yulia Dmitrivna** – Senior Researcher, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», The department of engineering ceramics, refractories, glass and enamel, tel.: 050-300-02-76, e-mail: trusova-y@ukr.net.

**Павлова Людмила Василівна** – науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, тел. 095-883-62-47.

**Павлова Людмила Васильевна** – научный сотрудник, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, тел. 095-883-62-47.

**Pavlova Ludmila Vasilivna** – Senior Researcher, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», The department of engineering ceramics, refractories, glass and enamel, tel.: 095-883-62-47.

УДК 666.536

*М. Ю. ЛИСЮТКИНА***ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ МАСС ТИАЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

Проведено оптимізацію складів мас із залученням повнофакторного експерименту (ПФЕ), для визначення співвідношення оксидів магнію і титану, які зумовлюють синтез твердого розчину тіалітового складу в керамічному матеріалі і стабілізації фазового складу, а також властивостей тіалітової кераміки в цілому. Встановлено, що в присутності 4,5 мас. % магнезиту (зразок ПФ-4) вже при температурі випалу 1200 °С утворюється твердий розчин  $Mg_{0,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}O_5$ . Кераміка з співвідношенням  $MgO:TiO_2 = 0,18$  у складі мас відрізняється високими показниками кислото- і лугостійкості, та має порівняно низьке теплове розширення ( $TKLP_{100^\circ C} = 3,63 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ).

**Ключові слова:** повнофакторний експеримент, тіалітовмісна кераміка, процеси синтезу і фазообрання, хімічна і термічна стійкість.

Проведена оптимізація складів мас с привлечением повнофакторного експеримента (ПФЭ), для определения соотношения оксидов магния и титана, которые обуславливают синтез твердого раствора титалитового состава в керамическом материале и стабилизации фазового состава, а также свойств титалитовой керамики в целом. Установлено, что в присутствии 4,5 масс. % магнезита (образец ПФ-4) уже при температуре обжига 1200 °С образуется твердый раствор  $Mg_{0,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}O_5$ . Керамика с соотношением  $MgO:TiO_2 = 0,18$  в составе масс отличается высокими показателями кислото- и щелочестойкости и имеет сравнительно низкое тепловое расширение ( $TKLP_{100^\circ C} = 3,63 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ).

**Ключевые слова:** повнофакторний експеримент, тіаліт содержача кераміка, процеси синтезу і фазообрання, хімічна і термічна стійкість.

Optimization of compositions mass with attraction full factorial experiment (PFE) was conducted to determine the ratio of magnesium and titanium oxides, which cause synthesis tial solid solution in ceramic material composition and stabilization of the phase composition and properties tial ceramics in general. It is found that in the presence of 4.5 wt. % magnesite (sample PF-4) already at temperature 1200 °C burning solid solution  $Mg_{0,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}O_5$  synthesizes. Ceramics with a ratio  $MgO : TiO_2 = 0,18$  in the composition mass has high performance acid- and alkali resistance and has a relatively low thermal expansion ( $TCLP_{100^\circ C} = 3.63 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ ).

**Keywords:** full factorial experiment (PFE), ceramic comprising of tial, sintering processes and phase formation, chemical and thermal resistance.

**Введение.** Интенсификация технологических процессов в таких важнейших отраслях, как металлургия, химическая промышленность, машиностроение, атомная энергетика, а также электрическая, авиакосмическая и ядерная техника позволит Украине войти в ряд передовых стран в сфере действия мировых рыночных отношений. Для обеспечения конкурентоспособности отечественной продукции необходима разработка новых конструктивных керамических материалов, обладающих комплексом высоких показателей эксплуатационных свойств: химической и термической стойкостью, механической прочностью и тому подобное. В наше время значительное внимание уделяется карбидным и нитридным композиционным материалам, композитам с керамической матрицей кордиеритового, муллитового или корундового состава, а также керамике на основе титанатов. Среди существующих конструктивных материалов значительный интерес вызывает титалитовая керамика, которая способна эффективно работать в условиях одновременного воздействия агрессивной среды и перепадов температур.

Традиционная технология титалитовой керамики является ресурсо- и энергозатратной: температура синтеза достигает 1400 °С; основными сырьевыми компонентами являются технические продукты, которые требуют предварительного синтеза. Следует отметить, что получение титалитовой керамики при пониженной температуре обжига (до 1250 °С) усложняются из-за нестабильности титалита ( $Al_2TiO_5$ ) в

интервале температур 900÷1200 °С. Известные попытки получения монофазной титалитовой керамики оказались неудачными в связи с выраженной анизотропией материала ТКЛР титалита по различным кристаллографическим осям. Это приводит к образованию в обожженном материале микротрещин, которые ухудшают эксплуатационные свойства керамики [1].

С целью реализации резервов ресурсо- и энергосбережения при производстве титалитовой керамики на этапе предварительных исследований разработаны составы оксидных и сырьевых композиций, позволившие получить при температуре 1250-1350 °С химически- и термически- стойкую керамику, основная фаза которой представлена твердым раствором  $MgO$  в титалите [2, 3]. Установлено, что стабилизация  $Al_2TiO_5$  обусловлена образованием твердого раствора состава  $Mg_{0,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}O_5$  в присутствии  $Fe_2O_3$  как минерализующей добавки.

Целью данных исследований является оптимізація складів мас с привлечением повнофакторного експеримента (ПФЭ), для определения соотношения оксидов магния и титана, которые обуславливают синтез твердого раствора титалитового состава в керамическом материале и стабилизацию фазового состава и свойств титалитовой керамики в целом. Это позволит получить керамический материал с комплексом высоких физико-механических, теплофизических и химических свойств при температуре 1200 °С.

© М. Ю. Лисюткина, 2016



### Методика проведения эксперимента

При разработке масс использовали как технические продукты (глинозем, титановые белила), так и природные материалы (Красновский сиенит, каолинито-гидрослюдистую глину Гранитик (ООО «Веско»), Овручский пирофиллит). С целью интенсификации спекания керамических материалов для достижения минимальной открытой пористости изделий в состав масс вводили 1,5 масс. % свинцового глета (сверх 100 %). Шихтовой состав разработанных материалов приведен в табл. 1.

Для обожженных образцов определяли характеристики спекания керамики (плотность, водопоглощение и общую усадку), а также ТКЛР (20÷100 °С) и эксплуатационные свойства: прочность при сжатии, химическую стойкость по отношению к 20 %-му раствору соляной кислоты и 35 %-му раствору гидроксида натрия. Качественный фазовый состав полученных материалов определяли методом рентгенофазового анализа образцов, обожженных при температуре 1200 °С.

Таблица 1 – Шихтовой состав масс низкотемпературной тиалитовой керамики

Шифр образца	Шихтовой склад, масс. %						
	глина Гранитик	пирофиллит Овручский	Красновский сиенит	технический глинозем	титановый пигмент	обоженный магнезит	свинцовый глет
ПФ-1	10	20	6	23	35	4,5	1,5
ПФ-2	10	20	9	23	35	1,5	1,5
ПФ-3	10	20	16	23	25	4,5	1,5
ПФ-4	10	20	19	23	25	1,5	1,5

Как переменные факторы при проведении ПФЭ 2<sup>2</sup> служили количественные показатели титановых белил и магнезита в составе шихты, что позволило оценить влияние соотношения MgO и TiO<sub>2</sub> на фазовый состав и свойства продуктов синтеза. В качестве отзыхов определяли показатели ТКЛР, прочности при сжатии, кислото - и щелочестойкости. Результаты исследований представлены в табл. 2.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Как видно из данных таблицы 2, более низким термическим расширением характеризуются образцы керамики, полученные на основе массы ПФ-2. Значение  $T_{КЛР100^{\circ}C} = 3,41 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> позволяет предположить повышенную термостойкость этой керамики. Впрочем за комплексом свойств предпочтение отдано образцам, полученным из массы ПФ-3, для которой соотношение MgO:TiO<sub>2</sub> = 0,18. Эта керамика отличается высокими показателями кислото - и щелочестойкости и имеет сравнительно низкое тепловое расширение ( $T_{КЛР100^{\circ}C} = 3,63 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>).

Анализ показателей прочности образцов указывает на преимущество материалов, полученных из

массы ПФ-1, что является вполне логичным, так как в их составе высокое содержание оксида алюминия. Вероятнее всего при обжиге большая часть избыточного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который не входит в состав тиалита, превращается в корунд ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), который существенно укрепляет керамический материал. Данное предположение подтверждается результатами РФА образца состава ПФ-1, которое содержит наиболее высокие пики корунда (d/n = 0,3477; 0,2553; 0,2380; 0,2085; 0,1740; 0,1602 нм).

Таблица 2 – Физико-химические и механические свойства полученных образцов

Шифр массы	Водопоглощение W, %	Общая усадка Γ <sub>об.</sub> , %	Прочность на сжатие σ <sub>сж.</sub> , МПа	ТКЛР α 10 <sup>6</sup> , град <sup>-1</sup> (20÷100°С)	Кислото- и щелочестойкость при н.у. КС и ШС, %	
					20 % HCl	35 % NaOH
ПФ-1	29,3	3,30	58,9	4,39	83,8	99,7
ПФ-2	37,0	-0,75	30,3	3,41	79,0	99,6
ПФ-3	28,9	0,85	40,4	3,63	95,7	99,7
ПФ-4	30,7	0,25	38,3	3,89	94,8	99,3

Сравнительно высокие показатели щелочестойкости образцов ПФ-3 обусловлены скорее всего, избытком оксида MgO, что не входит в состав твердого раствора тиалитового состава и переходит в состав стеклофазы, что делает ее более инертной к воздействию агрессивных сред: 20 % раствора HCl и 35 % раствора NaOH. Несколько сниженные показатели прочности, по отношению к образцам состава ПФ-1, согласуются с уменьшенным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе этой массы.

В результате обработки данных ПФЭ получены уравнения регрессии, адекватно описывающие зависимость свойств керамики от содержания титановых белил и магнезита в составе масс, которые представлены на рис. 1. и рис. 2. Для достижения максимальной прочности при сжатии образцов необходимым является максимальное содержание магнезита и титановых белил (4,5 масс. % и 35 масс. % соответственно). Однако при этом соотношении (MgO:TiO<sub>2</sub> = 0,13) максимального значения достигает показатель ТКЛР и минимального кислотостойкость. Исходя из выше сказанного, для получения химически и термически стойкой керамики, оптимальным является содержание магнезита 3,75 масс. % и титановых белил – 30 масс. %.

Прогнозную оценку фазового состава полученных материалов осуществляли по результатам качественного РФА. По данным рентгенограмм рассчитывали площади рефлексов каждой кристаллической фазы и по отношению их суммарного значения к общей площади пиков определено примерное содержание идентифицированных кристаллических фаз [4]. Из полученных данных РФА видно, что основными кристаллическими фазами синтезированных материалов являются: плагиоклаз, корунд и рутил, с незначительным содержанием тиалита. Данные результаты согласуются с экспериментально полученными значениями эксплуатационных свойств: несколько снижены

показателями кислотостойкости по отношению к щелочестойкости, повышена прочность на сжатие в образцах ПФ-1 и ПФ-4 (большая интенсивность пиков корунда).

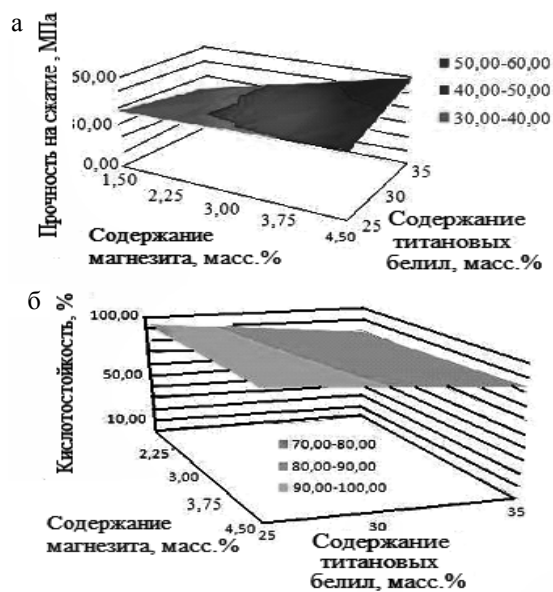


Рис. 1 – Влияние содержания титановых белил и магнезита на свойства образцов керамики: а – прочность на сжатие, б – кислотостойкость

Установлено, что наибольшее количество титалита содержится в образцах ПФ-1 и ПФ-2 (6,0 % и 5,5 % соответственно).

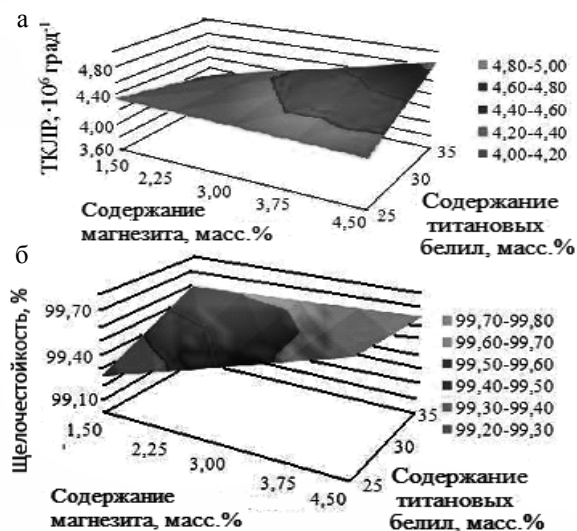


Рис. 2 – Влияние содержания титановых белил и магнезита на свойства образцов керамики: а – ТКЛР, б – щелочестойкость.

В образцах ПФ-3 и ПФ-4 при уменьшении содержания титановых белил до 25 масс. % количество титалита уменьшается примерно в 2 раза. Содержание магнезита в меньшей степени влияет на синтез  $Al_2TiO_5$ , поскольку при увеличении его содержания в составе масс в три раза — содержание

синтезированной указанной фазы увеличивается только на 0,5 масс. %.

Для экспериментальных составов химически стойкой керамики построены графические зависимости, что иллюстрируют изменение уровня свойств от соотношения содержания оксидов  $MgO:TiO_2$ . Полученные результаты представлены на рис. 3.

С увеличением доли оксида  $MgO$  возрастает механическая прочность, кислотостойкость, ТКЛР, плотность и усадка материала. Однако максимальное содержание этого оксида приводит к резкому снижению прочности при сжатии (почти на 30 МПа).

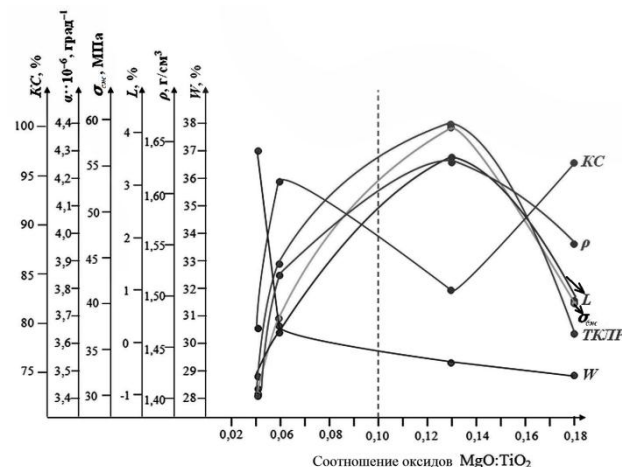


Рис. 3 – Зависимость свойств от соотношения оксидов  $MgO:TiO_2$  для титалитовой керамики синтезированной при 1200 °С

Уровень показателей водопоглощения и прочности свидетельствует о высокой пористости исследуемых материалов, что приводит к увеличению поверхности частиц, подвергающихся агрессивному воздействию кислот и щелочей. И, как следствие, кислотостойкость таких материалов снижается.

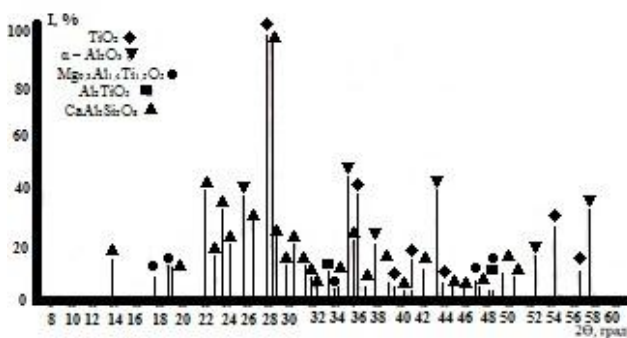


Рис. 4 – Рентгенограмма обожжённого образца состава ПФ-3

Установлено, что в присутствии 4,5 масс. % магнезита (образец ПФ-3) уже при температуре обжига 1200 °С образуется твердый раствор  $Mg_{0.3}Al_{1.4}Ti_{1.5}O_5$  ( $d/n = 0,4870; 0,4776; 0,2688; 0,1924; 0,1914$  нм) (См. рис. 4).

**Выводы**

Установлено, что в присутствии 4,5 масс. % магнезита (образец ПФ-4) уже при температуре обжига 1200 °С образуется твердый раствор

$Mg_{0,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}O_5$ . Керамика с соотношением  $MgO:TiO_2=0,18$  в составе масс отличается высокими показателями кислото- и щелочестойкости и имеет сравнительно низкое тепловое расширение ( $TKLP_{100^\circ C} = 3,63 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ).

Учитывая выше сказанное, для получения термостабильных материалов, способных выдерживать температурные нагрузки при одновременном воздействии агрессивных сред целесообразным является модификация массы ПФ-3 с целью повышения степени спекания керамики. Дальнейшие исследования будут направлены на поиск путей интенсификации спекания титановой керамики в условиях энергосберегающих режимов обжига, что позволит повысить показатели прочности и химической стойкости за счет снижения пористости керамики.

#### Список литературы

1. Волочко А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 385 с.
2. Рыщенко М. И. Разработка составов масс конструкционной керамики с использованием отходов ферротитанового производства / [М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, А. В. Шевцов, А. А. Горбунова] // Ежекварт. научно-производст. журн. / Экология и промышленность / учредитель и издатель государственное предприятие «Укр НТЦ «Энергосталь»». – Харьков. – 2015. – № 4(45). – С. 82–87.

3. Рыщенко М. И. Субсолидное строение системы  $CaO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$  и ее значение для производства конструкционной керамики / [М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, А. В. Шевцов] / Огнеупоры Китая / учредитель и издатель «Сообщество редколлегии Китайских огнеупоров». – Хенан, 01-03.2016. – №. 25, Вып. 1. – С. 44–52.
4. Каллиги Б. Д. Элементы рентгеновской дифракции / Б. Д. Каллиги / Эдисон-Уэсли Издательская компания. – США. – 1978. – № 2. – С. 575.

#### References (transliterated)

1. Volochko A. T., Podbolotov K. B., Dyatlova E. M. *Ogneupornye i tugoplavkie keramicheskie materialy* [Refractory and heat-resistant ceramic materials]. Minsk, Belarus. Navuka, 2013. 385 p
2. Rudenik M. I., Fedorenko E. Yu., Lazutkina M. Y., Shevtsov A. V., Gorbunova A. A. *Razrabotka sostavov mass konstrukcionnoj keramiki s ispol'zovaniem othodov ferrotitanovogo proizvodstva* [Development of the mass composition of structural ceramics using waste ferrotitanium production]. Kharkiv, Icar. nauchno-proizvodst. Sib., Ecology and industry, founder and publisher state enterprise "Ukrainian SEC "Energostal"", 2015, № 4(45), PP. 82-87.
3. Ryschenko M. I., Pitak Y. N., Fedorenko E. Y., Lisyutkina M. Y., Shevtsov O. V. *Subsolidus conceptual design of  $CaO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$  system and its significance for manufacturing structural ceramics*. Henan, China's refractories, Editor and Publisher: The Editorial Board of CHINA'S REFRACTORIES, Jan. – Mar., 2016, Vol. 25, No. 1, PP. 44–52.
4. Cullity B. D. *Elements of X-ray Diffraction*, USA, Edison-Wesley Publishing Company Inc., 1978, No. 2, P. 575.

Поступила (received) 30.05.16

#### «Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions»

**Оптимизация составов масс титановой керамики низкотемпературного синтеза / М. Ю. Лисюткина** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 122-125. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

**Оптимизация составов масс титановой керамики низкотемпературного синтеза / М. Ю. Лисюткина** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 122-125. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

**Optimization of structure masses for the tial ceramics low-temperature synthesis / M. Yu. Lisyutkina** // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.122-125. – Bibliogr.: 4. – ISSN 2079-0821.

#### «Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors»

**Лисюткіна Марія Юрїївна** – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, аспірант; тел.: (066) 86-73-135; e-mail: lisyutkinamaria@mail.ru.

**Лисюткіна Марія Юрїївна** – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, аспирант; тел.: (066) 86-73-135; e-mail: lisyutkinamaria@mail.ru.

**Lisyutkina Maria Yuryevna** – National Technical University “Kharkiv Politechnic Institute”, graduate student, tel.: (066) 86-73-135; e-mail: lisyutkinamaria@mail.ru.

С. М. ЛОГВИНКОВ, О. Н. БОРИСЕНКО, Г. С. ПОПЕНКО, А. А. ИВАШУРА

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ДИССИПАТИВНОЙ СТРУКТУРЫ В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Обговорюються аспекти зміцнення керамічних матеріалів за рахунок наноструктурування фазового складу безпосередньо під час випалювання при досягненні температури спряження твердофазних реакцій. Розглядаються перспективи нанодисперсного зміцнення міжфазних границь, при якому рівномірність розподілу дисперсної фази регулюється власне самоорганізуючим характером протікання твердофазних взаємодій.

**Ключові слова:** керамічні матеріали, диссипативна структура, спікання, самоорганізація, твердофазні реакції.

Обсуждаются аспекты упрочнения керамических материалов за счет наноструктурирования фазового состава непосредственно в обжиге при достижении температуры сопряжения твердофазных реакций. Рассматриваются перспективы нанодисперсного упрочнения межфазных границ, при котором равномерность распределения дисперсной фазы регулируется собственно самоорганизующимся характером протекания твердофазных взаимодействий.

**Ключевые слова:** керамические материалы, диссипативная структура, спекание, самоорганизация, твердофазные реакции.

As the main reasons for the formation of dissipative structures considered pairing solid-exchange reactions. In this case, the term "conjugate" refers to the state of the reaction system at a certain value of the external parameter (temperature), when at the same time ensures the thermodynamic condition of equality of the Gibbs free energy change of solid state reactions of exchange and kinetic condition of equality of the velocities of these reactions (steady state). At a temperature pairing of the material with equal probability is present all reactants and all products are solid-state interactions that are at the nanoscale level, and have a higher degree of combinatorial possibilities of the organization of the structural elements. Generated principles of dissipative structures in ceramic materials from the standpoint of heat resistance, the effect of nanostructuring directly to the heat treatment time, the thermal conductivity anisotropy, high temperature hardening. The characteristic experimental results of studies demonstrating the future prospects of the development of appropriate technologies and supporting the competitiveness of ceramic materials with dissipative structure.

**Keywords:** ceramic materials, dissipative structure, sintering, self-organization, solid-phase reactions.

### Введение.

Отличительным признаком керамических материалов является то, что их получают при термообработке и спекание можно считать основной технологической стадией при изготовлении самого представительного класса керамических изделий – спеченных. Применение в исходной шихте чистых оксидов и удаление из полуфабрикатов паров воды, углекислого газа и других летучих соединений до температуры начала активного спекания, - позволяет рассматривать синтез керамического материала в приближении к закрытому типу термодинамической системы, т.е. способной обмениваться с окружающей средой энергией (тепловой, в частности), но не веществом. Дополнительное – квазиравновесное приближение позволяет применять для моделирования синтеза керамического материала термодинамически изолированные системы, т.е. не обменивающиеся с окружающей средой ни веществом, ни энергией. При этом весь процесс рассматривают как последовательную смену во времени состояний системы с фиксированными значениями температуры. Отмеченные приближения позволяют устранить проблему отсутствия в настоящее время количественных методов расчета для открытых термодинамических систем и с некоторой долей погрешности применять достаточно хорошо апробированные методы равновесной термодинамики изолированных систем [1–3]. Соответственно, специалисты керамического материаловедения получают дополнительные возможности познания специфики неравновесных процессов и их применения для создания материалов нового типа. Одна из таких возможностей обусловлена понятием

диссипативная структура, которое ввел в научную лексику Нобелевский лауреат Илья Пригожин для подчеркивания отличия от равновесных структур [4].

### Цель работы.

Цель настоящей работы заключалась в указании расчетного метода прогнозирования реализации диссипативной структуры при реакционном спекании керамических материалов и обобщении практических следствий, характеризующих подобную структуру и позволяющих обеспечить в синтезируемом материале новый комплекс свойств.

### Теоретические понятия и положения.

Равновесная термодинамика рассматривает процессы в изолированных системах и без учета времени [1–5]. По сути, весь математический аппарат описывает термостатику, в которой все физико-химические процессы в изолированной системе реализуются в направлении достижения равновесного состояния, отвечающего максимуму энтропии ( $S$ ) или равенству нулю изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G = 0$ ). При этом критерием протекания химической реакции (в прямом направлении при формульной записи реакции «слева – направо») выступает неравенство  $\Delta G < 0$ , отвечающее условию возрастания энтропии в изолированной системе ( $dS/dt > 0$ ) до максимального значения за время  $t$ . В неравновесной термодинамике особую роль играет баланс между производством энтропии внутри системы за счет концентрационных различий и потоком энтропии извне за счет обмена веществом и энергией. В условиях неравновесности могут возникать устойчивые состояния реакционной системы [4, 6–9]. Они имеют определенную структурную и функциональную упорядоченность, стационарность

состава. Критерием неустойчивости подобных упорядоченных стационарных состояний является значение производной избытка энтропии по времени ( $\delta^2 S \leq 0$ ), отвечающей за способность системы рассеивать или диссипировать внешние возмущения. Для подчеркивания того, что такие состояния являются не статичными структурами, а динамически изменяющимися образованиями, обладающими способностью максимально быстро перестраивать фазовый состав и комбинации структурных элементов для рассеивания внешних тепловых потоков без нарушения целостности и функциональной способности материала, – их предложено называть диссипативными структурами [4].

Для технологии спеченных керамических материалов перспективность диссипативных структур определена, прежде всего, высшей степенью их адаптации к внешним энергетическим воздействиям. Такая адаптационная способность проявляется в прохождении реакционной системой серии стационарных состояний с участием различных комбинаций из компонентов материала. Каждое из стационарных состояний достигается как результат сопряжения двух или более химических реакций, различающихся механизмом взаимодействия. Сопряжение рассматривается [3] в виде взаимообъединения массообменных процессов через общие «элементарные» стадии химических реакций с установлением нового типа механизма взаимодействия, обладающего повышенным химическим потенциалом, равным сумме химических потенциалов сопрягающихся реакций. По мнению [4], основу такого процесса составляет синхронизация локальных колебаний концентраций в стационарных состояниях, для которых избыточное производство энтропии равно нулю, что определяет наличие «константы сопряжения» ( $D_i/L^2$ , где  $D_i$  – коэффициенты диффузии компонентов реакционной системы;  $L$  – характеристический размер системы). По сути, в стационарном состоянии организуется когерентность поведения огромного количества наноразмерных частиц (группировок атомов, ионов) веществ реакционной системы, так как протекание каждой из сопрягающихся реакций термодинамически равновероятно и их скорости взаимосогласованы. Переход реакционной системы в стационарное состояние происходит скачкообразно и является «разумным» откликом на возрастающую внешнюю энергетическую нагрузку (внешним потоком вещества для спекающихся керамических материалов можно пренебречь). Обусловлено это тем, что возросший химический потенциал нового механизма взаимодействия отдаляет систему от равновесного состояния и при дальнейшем повышении интенсивности теплового потока определяет взаимодействие в направлении образования продуктов реакции, способных более эффективно диссипировать энергию, в частности, за счет образования соединений с более высокой температурой плавления. Количество компонентов реакционной системы и число индивидуальных химических соединений в ней, –

определяют разнообразие возможных взаимодействий и при дальнейшем повышении интенсивности тепловой нагрузки может наблюдаться последовательная серия сопряжений, отдаляющих момент окончательного плавления материала. Смена стационарных состояний в таком случае обеспечивает колебательный процесс, в котором периодически изменяются комбинации сосуществующих фаз и их концентрации. Подобные химические взаимодействия называют самоорганизующимися, осциллирующими, автокаталитическими, с эффективной обратной связью и т.п. [1, 4, 10–12]. В спекающихся керамических материалах колебания не могут быть незатухающими, так как массообменном с окружающей средой фактически можно пренебречь, а количество компонентов и химических соединений в составах материалов ограничено.

Пониманию сути самоорганизации физико-химических процессов [3, 4, 7, 10] предшествовали исследования экологических систем и математическое моделирование возможных взаимодействий в биоценозах [13–15]. Единство математических моделей, описывающих механизмы химических реакций и взаимодействий между биологическими группировками в биоценозах, было осознано позже, после становления химической термодинамики и кинетики [3–5, 10]. Математические модели в экологии оперируют фактически четырьмя типами взаимодействий между двумя группировками [15], которые можно наглядно ассоциировать с термодинамикой протекания двух реакций в химической системе (рис. 1):

1. «хищник – жертва», где одна группировка развивается за счет другой и угнетает ее развитие;
2. «конкуренция», где обе группировки развиваются за счет потребления одного ресурса;
3. «симбиоз», где обе группировки развиваются, стимулируя друг друга;
4. «комменсализм», где одна из группировок развивается не оказывая влияния на стабильное существование другой.

Показательно, что все возможные простые комбинации двух химических реакций полностью исчерпываются вариантами экологических взаимодействий 1 – 4 (рис. 1). Отображение зависимостей  $\Delta G = f(T)$  для реакций на рис. 1 отрезками прямых вполне допустимо для твердофазных керамических процессов, т.к. подобные зависимости, как правило, имеют незначительную кривизну в технологически значимом интервале температур [3]. Из рис. 1 также следует, что только вариант 1 может обеспечить сопряжение процессов в единый механизм взаимодействия в каком-то критическом моменте времени или температуры.

Кинетика подобных процессов как в экологии, так и в физической химии описывается нелинейными дифференциальными уравнениями, в которых имеется слагаемое, отвечающее за эффект «внутреннего отравления» или ингибирования и которые при

графических построениях отображаются S-образными кривыми с точкой перегиба [3–5, 15].

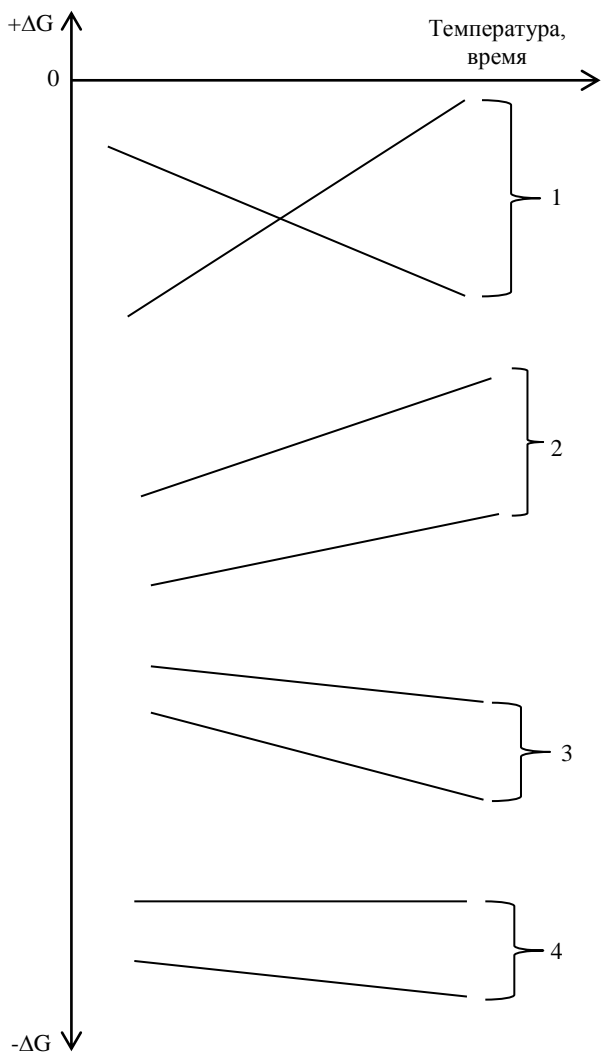


Рис. 1 – Термодинамические варианты протекания двух реакций в химической системе и их взаимосвязь с типами взаимодействий в экологических системах

Кинетика подобных процессов как в экологии, так и в физической химии описывается нелинейными дифференциальными уравнениями, в которых имеется слагаемое, отвечающее за эффект «внутреннего отравления» или ингибирования и которые при графических построениях отображаются S-образными кривыми с точкой перегиба [3–5, 15]. Подобные кривые называются логистическими и их наличие в математических моделях полагают индикатором самоорганизующихся процессов [15]. В природе известно множество процессов, когда хищник и жертва в критические моменты не следуют типичному механизму поведения и объединяют свои усилия для противодействия внешним факторам, что обеспечивает им дальнейшую жизнеспособность. Термодинамическая интерпретация подобных процессов в приложении к химическим реакциям в спекающихся материалах представлена на рис. 2.

На рис. 2 показано, что сопряжение является скачкообразным процессом, объединяющим

механизмы реакций а, б и имеющим более высокую термодинамическую вероятность развития из-за суммирования значений  $\Delta G$  обеих реакций, что удаляет реакцию систему в неравновесную область (указано стрелками), где возможно установление новых стационарных состояний. Именно сопряжение химических реакций лежит в основе, так называемого [4, 8–10], синергетического эффекта, а синергетика стала междисциплинарным научным направлением, изучающим самоорганизующиеся системы различной природы [8].

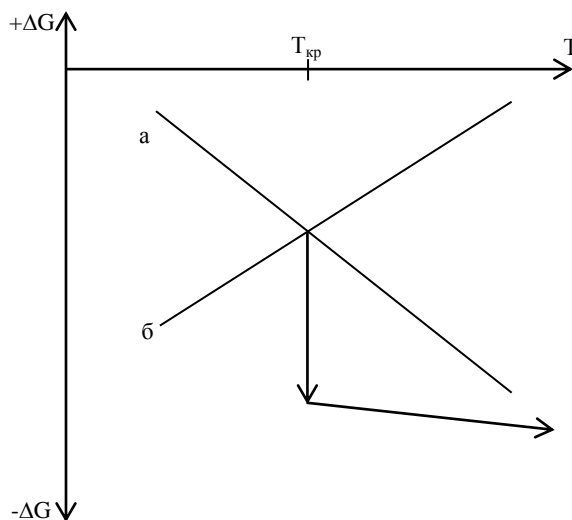


Рис. 2 – Сопряжение при  $T_{кр}$  реакций а, б и объединение их механизмов, определяющих новый механизм взаимодействия, отдаляющий систему от наступления равновесия ( $\Delta G = 0$ )

Методика прогнозирования и перспективы диссипативных структур.

Наиболее приемлемым для технологической практики методом прогнозирования температур сопряжения твердофазных реакций является аналитическая запись всех комбинаций взаимодействия соединений в трех или четырех компонентных системах с последующим термодинамическим расчетом и построением графических зависимостей  $\Delta G = f(T)$ . При этом следует учитывать, что не всякая точка пересечения зависимостей  $\Delta G = f(T)$  для отдельных реакций отвечает их сопряжению в новый механизм взаимодействия. Отличительные признаки мнимых стационарных сопряжений описаны [3]. На примерах материалов в системах  $Al_2O_3 - SiO_2$ ,  $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ ,  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ ,  $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$  и других [16–22] установлены отличительные характеры спеченной керамики с диссипативной структурой. В частности, спеченные при температурах сопряжения и резко охлажденные алюмосиликатные материалы имеют характерную микроструктуру, в основе которой наноразмерные сростки с определенной упорядоченностью. Подобную структуру называют графической или модулированной, она обеспечивает очень высокую прочность материалам как при

нормальных температурах эксплуатации, так и повышенную высокотемпературную прочность. При этом структура «замороженного» стационарного состояния наиболее адаптирована к температурным перепадам и материал обладает очень высокой термостойкостью. Оригинальный эффект реализуют спеченные керамические материалы, которые при нормальных температурах имеют неогнеупорный фазовый состав (в частности, корундомуллитокордиеритовый), но при нагреве до эксплуатационных температур меняют его на огнеупорный (корундомуллитошпинельный) за счет расхода еще до своего плавления неогнеупорного компонента (кордиерит) в ходе обменных твердофазных реакций с образованием более огнеупорного соединения (шпинель).

Достижение температур спекания, отвечающих сопряжению обменных твердофазных реакций и установлению стационарного состояния диссипативной структуры, позволяет обеспечить эффект эндотаксии зернистым керамическим материалам. Определенный режим нагрева сырца обеспечивает протекание твердофазных взаимодействий в поверхностном слое крупных зерен, кристаллическая структура которых является подложкой и определяет эпитаксиальную ориентировку всех кристаллических новообразований. Однако, полной когерентности срастаний не происходит и компенсация несогласованности в параметрах кристаллических решеток обеспечивается возникновением в реакционном слое упругих напряжений, способных оказывать дополнительное сопряжение внешним механическим нагрузкам. На принципах реализации диссипативных структур в спеченных керамических материалах появляется ряд новых технологических возможностей армирования микроструктуры дендритовидными кристаллическими сростками, которые могут быть организованы как результат неполноты твердофазного обменного взаимодействия и наличия в конечной структуре реликтов исходной структурной упорядоченности. Совершенно новые возможности представляются материаловедам при объемнодеформационном упрочнении за счет различий в объемах кристаллических решеток реагентов и продуктов твердофазных обменных реакций. При этом важную роль могут иметь твердые растворы, через механизм образования, насыщения и распада которых протекают многие твердофазные обменные реакции с участием оксидов, что позволяет реализовать особенности их механизмов, например, демпфировать термомеханические нагрузки [3, 21].

**Выводы.** В заключении отметим, что выявление возможностей протекания твердофазных обменных реакций между компонентами спеченных керамических материалов представляет технологам чрезвычайно эффективные и сравнительно недавно используемые на практике новые методы управления взаимосвязью «состав – структура – свойства» на принципе сопряжения процессов.

#### Список литературы

1. Краснов К. С. Физическая химия / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев [и др.]. – В 2-х кн. – Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1995. – 512 с. – Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. – М.: Высшая школа, 1995. – 319 с. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / К. Люпис. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
2. Логвинков С. М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография / С. М. Логвинков. – Х.: Изд. ХНЭУ, 2013. – 248 с.
3. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуацию / Г. Николис, И. Пригожин. – М.: Мир, 1979. – 512 с.
4. Кнотько А. В. Химия твердого тела / А. В. Кнотько, И. А. Пресняков, Ю. Д. Третьяков. – М.: ИЦ «Академия», 2006. – 304 с.
5. Ивахненко А. Г. Самоорганизация прогнозирующих моделей / А. Г. Ивахненко, И. А. Моллер. – К.: Техника, 1985. – 223 с.
6. Свирежев Ю. М. Нелинейные волны, диссипативные структуры и катастрофы в экологии / Ю. М. Свирежев. – М.: Наука, 1987. – 366 с.
7. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивости в самоорганизующихся системах и устройствах / Г. Хакен. – М.: Мир, 1985. – 423 с.
8. Эйген М. Гиперцикл. Принципы самоорганизации макромолекул / М. Эйген, П. Шустер. – М.: Мир, 1982. – 279 с.
9. Клебания и бегущие волны в химических системах / пер. с англ. под ред. Р. Филда, Р. Бургера, А. М. Жаботинского. – М.: Мир, 1988. – 720 с.
10. Кернер Б. С. Пульсирующие «гетерофазные» области в неравновесных системах / Б. С. Кернер, В. В. Осипов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1982. – Т. 83, № 6. – С. 2201–2214.
11. Горбань А. Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ) / А. Н. Горбань. – Новосибирск: Наука, 1984. – 226 с.
12. Lotka A. J. Elements of mathematical biology / A. J. Lotka // Dover Publications Inc. – 1956. – P. 88–94.
13. Вольтерра В. Математическая теория борьбы за существование / В. Вольтерра. – М.: Наука, 1976. – 285 с.
14. Лаврик В. І. Методи математичного моделювання в екології / В. І. Лаврик. – К.: Видавничий дім «КМ Академія», 2002. – 203 с.
15. Шабанова Г. Н. Анализ фазовых изменений в материалах высокотемпературной области системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков, Н. С. Цанко [и др.] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х.: Каравелла, 2009. – № 109. – С. 132–138.
16. Логвинков С. М. Влияние низкотемпературного твердофазного взаимодействия на фазовый состав и микроструктуру материалов системы  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / С. М. Логвинков, В. Н. Шумейко, Н. К. Вернигора [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 12. – С. 4–10.
17. Логвинков С. М. О механизмах обратимых твердофазных химических реакций в системе  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 8. – С. 29–34.
18. Логвинков С. М. Особенности твердофазных взаимодействий и субсолидного строения системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / С. М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 6. – С. 7–15.
19. Логвинков С. М. Эффекты от твердофазных обменных реакций при получении гетерофазных тугоплавких оксидных материалов / С. М. Логвинков // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х.: Каравелла, 2009. – № 109. – С. 103–116.
20. Логвинков С. М. Перспективи технологічного використання спінодального фазового розпаду сапфіринових і кордиеритових розчинів / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 2, С. 341–345.
21. Логвинков С. М. Методика расчета равновесного количества фаз при синтезе материалов системы  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / С. М. Логвинков, В. Г. Кобзин, Г. Н. Шабанова [и др.] // Вісник



НТУ «ХПІ». – 2015. – № 50. – С. 27–54.

#### References (transliterated)

1. Krasnov K. S., Vorob'ev N. K., Godnev I. N. *Fizicheskaja himija* [Physical chemistry]. V 2-h kn. Kn. 1. *Stroenie veshhestva. Termodinamika* [Structure of matter. Thermodynamics]. Moscow, Vysshaja shkola, 1995, 512 p. Kn. 2. *Jelektrohimiya. Himicheskaja kinetika i kataliz* [Electrochemistry. Chemical kinetics and catalysis]. Moscow, Vysshaja shkola, 1995, 319 p.
2. Ljupis K. *Himicheskaja termodinamika materialov* [Chemical thermodynamics of materials]. Moscow, Metallurgija, 1989, – 503 p.
3. Logvinkov S. M. *Tverdogaznye reakcii obmena v tehnologii keramiki : monografija* [Solid-phase exchange reaction in ceramic technology : monograph]. Kharkov, Izd. HNJeU, 2013, 248 p.
4. Nikolis G., Prigozhin I. *Samoorganizacija v neravnovesnyh sistemah. Ot dissipativnyh struktur k uporyadochennosti cherez fluktuaciju* [Self-organization in nonequilibrium systems . From dissipative structures for ordering through fluctuation]. Moscow, Mir, 1979, 512 p.
5. Knot'ko A. V., Presnjakov I. A., Tret'jakov Ju. D. *Himija tverdogo tela* [Solid State Chemistry]. Moscow, IC «Akademija», 2006, 304 p.
6. Ivahnenko A. G., Mjuller I. A. *Samoorganizacija prognoziruujushih modelej* [Self-organization of predictive models]. Kiev, Tehnika, 1985, 223 p.
7. Svirezhev Ju. M. *Nelinejnye volny, dissipativnye struktury i katastrofy v jekologii* [Nonlinear waves, dissipative structures and catastrophes in ecology]. Moscow, Nauka, 1987, 366 p.
8. Haken G. *Sinergetika. Ierarhija neustojchivosti v samoorganizujushih sistemah i ustrojstvah* [Synergetics . Hierarchy of instability in self-organizing systems and devices]. Moscow, Mir, 1985, 423 p.
9. Jejgen M., Shuster P. *Gipercykl. Principy samoorganizacii makromolekul* [Hypercycle. The principles of self-organization of macromolecules]. Moscow, Mir, 1982, 279 p.
10. Filda R., Burgera R., Zhabotinskogo A. M. *Kolebanija i begushhie volny v himicheskijh sistemah* [Vibrations and traveling waves in chemical systems]. Moscow, Mir, 1988, 720 p.
11. Kerner B. S., Osipov V. V. Pul'sirujushhie «geterofaznye» oblasti v neravnovesnyh sistemah [Pulsating «heterophasic» field in nonequilibrium systems]. *Zhurnal jeksperimental'noj i teoreticheskoj fiziki*, 1982, vol. 83, no. 6, pp. 2201–2214.
12. Gorban' A. N. Obhod ravnesija (uravnenija himicheskijh kinetiki i ih termodinamicheskijh analiz) [Balance bypass (chemical kinetics equations and thermodynamic analysis)]. Novosibirsk, Nauka, 1984, 226 p.
13. Lotka A. J. *Elements of mathematical biology*, Dover Publications Inc., 1956, pp. 88–94.
14. Vol'terra V. *Matematicheskaja teorija bor'by za sushhestvovanie* [The mathematical theory of the struggle for existence]. Moscow, Nauka, 1976, 285 p.
15. Lavryk V. I. *Metody matematychnoho modelyuvannya v ekologii* [Methods of mathematical modeling in ecology]. Kiev, Vydavnychyy dim «KM Akademiya», 2002, 203 p.
16. Shabanova G. N., Logvinkov S. M., Capko N. S., Proskurnja E. M., Antonenko S. A., Mokrickaja V. K. Analiz fazovyh izmenenij v materialah vysokobarievoj oblasti systemy BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> [Analysis of phase change materials in the field high barium system BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>]. *Zbirnyk naukovykh prats' VAT «UkrNDI Vohnetryviv im. A. S. Berezhnoho»*. Kharkov, Karavella, 2009, no. 109, pp. 132–138.
17. Logvinkov S. M. Shumejko V. N., Vernigora N. K., Zelencov S. Z., Tishhenko S. V. Vlijanie nizkotemperaturnogo tverdogaznogo vzaimodejstvija na fazovyj sostav i mikrostrukturu materialov systemy ZrO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> [Effect of low-temperature solid-phase interaction on the phase composition and microstructure of the material system ZrO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>]. *Ogneupory i tehničeskaja keramika*, 2006, no 12, pp. 4–10.
18. Logvinkov S. M. Semchenko G. D., Kobzyeva D. A. O mehanizmah obratnyh tverdogaznyh himicheskijh reakcij v sisteme MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> [About mechanisms of reversible solid-phase chemical reactions in the MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>]. *Ogneupory i tehničeskaja keramika*, 1998, no 8, pp. 29–34.
19. Logvinkov S. M. Osobennosti tverdogaznyh vzaimodejstvij i subsolidusnogo stroenija systemy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> [Features solid-phase interactions and subsolidus structure system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>]. *Ogneupory i tehničeskaja keramika*, 2005, no 6, pp. 7–15.
20. Logvinkov S. M. Jeffekty ot tverdogaznyh obmennyh reakcij pri poluchenii geterofaznyh tugoplavkijh oksidnyh materialov [The effects of the solid-exchange reactions in the preparation of hetero-oxide refractory materials]. *Zbirnyk naukovykh prats' VAT «UkrNDI Vohnetryviv im. A. S. Berezhnoho»*. Kharkov, Karavella, 2009, no. 109, pp. 103–116.
21. Logvinkov S. M., Semchenko H. D., Kobzyeva D. A., Hurenko L. P. Perspektivy tehnolohičnogo vykorystannja spinodal'noho fazovoho rozpadu sapfirnyovykh i kordieritovykh tverdijh rozchyniv [Prospects for technological use spinodal decay phase sapphirine and cordierite solid solutions]. *Fizyka i khimiya tverdoho tila*, 2002, vol. 3, no 2, pp. 341–345.
22. Logvinkov S. M., Kobzin V. G., Shabanova G. N., Korogodskaja A. N., Hristich E. V. Metodika rascheta ravnesnogo kolichestva faz pri sinteze materialov systemy MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> [Method for calculating quantity ravnesnogo phase materials in the synthesis of systems MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>] // *Visnyk NTU "KhPI"*. 2015, no 50, pp. 27–54.

Поступила (received) 30.06.2016

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Прогнозування та перспективи дисипативної структури в керамічних матеріалах / С. М. Логвінков, О. М. Борисенко, Г. С. Попеко, А. А. Івашура** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 126-131. – Бібліогр.: 22 назв. – ISSN 2079-0821.

**Прогнозирование и перспективы диссипативной структуры в керамических материалах / С. М. Логвинков, О. Н. Борисенко, Г. С. Попеко, А. А. Ивашура** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 126-131. – Бібліогр.: 22 назв. – ISSN 2079-0821.

**Forecasting and prospects of dissipative structures in ceramic materials / S. M. Logvinkov, O. N. Borisenko, G. S. Popenko, A. A. Ivashura** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.126-131. – Bibliogr.: 22. – ISSN 2079-0821.

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Логвінков Сергій Михайлович** – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, завідувач кафедри технології, екології та безпеки життєдіяльності; тел.: (057) 758-77-08; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.



**Логвинков Сергей Михайлович** – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, заведующий кафедрой технологии, экологии и безопасности жизнедеятельности; тел.: (057) 758-77-08; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

**Logvinkov Sergey Mikhailovich** – Doctor of Technical Sciences, Senior Research Officer, Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Head of the Department of Technology, Ecology and Safety of Vital Activity; tel.: (057) 758-77-08; Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

**Борисенко Оксана Миколаївна** – кандидат технічних наук, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, старший викладач кафедри технології, екології та безпеки життєдіяльності; тел.: (057) 758-77-08; e-mail: Oksana.Borysenko@m.hneu.edu.ua.

**Борисенко Оксана Николаевна** – кандидат технических наук, Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, старший преподаватель кафедры технологии, экологии и безопасности жизнедеятельности; тел.: (057) 758 77 08; e mail: Oksana.Borysenko@m.hneu.edu.ua.

**Borisenko Oksana Nikolaevna** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Senior Lecturer at the Department of Technology, Ecology and Safety of Vital Activity; tel.: (057) 758-77-08; e-mail: Oksana.Borysenko@m.hneu.edu.ua.

**Попенко Галина Степанівна** – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, доцент кафедри технології, екології та безпеки життєдіяльності; тел.: (057) 758-77-08; e-mail: Halyna.Popenko@m.hneu.edu.ua.

**Попенко Галина Степановна** - кандидат технических наук, доцент, Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, доцент кафедры технологии, экологии и безопасности жизнедеятельности; тел.: (057) 758 77 08; e-mail: Halyna.Popenko@m.hneu.edu.ua.

**Popenko Galina Stepanovna** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Associate Professor at the Department of Technology, Ecology and Safety of Vital Activity; tel.: (057) 758-77-08; e-mail: Halyna.Popenko@m.hneu.edu.ua

**Ивашура Андрій Анатолійович** – кандидат сільськогосподарських наук, доцент, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, доцент кафедри технології, екології та безпеки життєдіяльності; тел.: (057) 758-77-08; e-mail: Andrii.Ivashura@m.hneu.edu.ua.

**Ивашура Андрей Анатольевич** - кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, доцент кафедры технологии, экологии и безопасности жизнедеятельности; тел.: (057) 758 77 08; e-mail: Andrii.Ivashura@m.hneu.edu.ua.

**Ivashura Andrey Anatolyevich** – Candidate of Agricultural Sciences, Docent, Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Associate Professor at the Department of Technology, Ecology and Safety of Vital Activity; tel.: (057) 758-77-08; e-mail: Andrii.Ivashura@m.hneu.edu.ua.

УДК 621.762.22+621.926.55

**Н. Д. ОРЛОВА****МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА ПРИ СОПУТСТВУЮЩЕМ СМЕШЕНИИ**

Розглянуто імовірнісний підхід до вивчення процесів подрібнення і супутнього змішання в вібраційних млинах. Якісний аналіз процесу подрібнення і супутнього змішання було проведено з позицій марковських процесів безперервних по часу і дискретних в просторі. Дослідження процесу, пов'язане з ймовірними оцінками попадання частинок в «робочу зону» агрегатів і з функцією щільності ймовірності руйнування і змішання частинок. Передбачається, що обробка матеріалів не супроводжується хімічною реакцією і не враховуються фізико-механічні властивості матеріалів. В основному цей метод пов'язаний з оцінкою експериментальних даних і пошуком оптимальних параметрів.

**Ключові слова:** вібраційний подрібнення, змішування, оптимальні параметри.

Рассмотрен вероятностный подход к изучению процессов измельчения и сопутствующего смешения в вибрационных мельницах. Качественный анализ процесса измельчения и сопутствующего смешения был проведен с позиций марковских процессов непрерывных по времени и дискретных в пространстве. Исследование процесса, связанно с вероятностными оценками попадания частиц в «рабочую зону» агрегатов и с функцией плотности вероятности разрушения и смешения частиц. Предполагается, что обработка материалов не сопровождается химической реакцией и не учитываются физико-механические свойства материалов. В основном этот метод связан с оценкой экспериментальных данных и поиском оптимальных параметров.

**Ключевые слова:** вибрационное измельчение, смешение, оптимальные параметры.

Considered a probabilistic approach to the study of the processes of grinding and mixing accompanying vibratory mills. Qualitative analysis of the grinding process and the concomitant mixing was carried out from the standpoint of Markov processes, continuous-time and discrete in space. Investigation of the process associated with the probability of particles entering the estimates in the "work area" and units with probability density function of destruction and confusion of particles. It is assumed that the processing of materials not accompanied by chemical reaction and are not considered the physical and mechanical properties of materials. Basically, this method involves the assessment of experimental data and searching optimum parameters. In these equations the values of the unknown parameters are determined for each material from experimental data and found Nelder-Mead method. Check the adequacy of the constructed mathematical model was carried out in two ways. A theoretical and experimental kinetic curves and depending on the quality of the mixture from the mixing time and the rate constant.

**Keywords:** vibration grinding, mixing, optimal parameters.

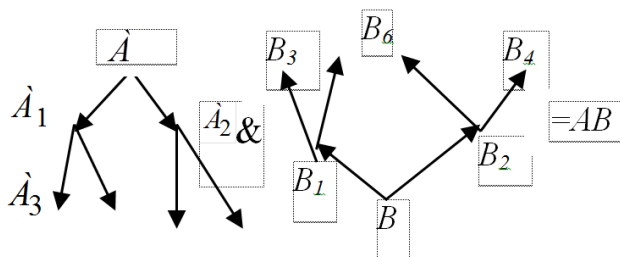
**Введение.** Метод измельчения и сопутствующего смешения материалов широко распространен на практике, и реализуется в вибрационных мельницах, в барабанных (инерционных) смесителях и используется тогда, когда необходимо получить качественную смесь тонкоизмельченных твердых компонентов, таких как песок и известь, селитра и тротил и т.п. Процесс измельчения и одновременного смешения осуществляется на различных типах измельчающих аппаратах, в основе которых заложены различные способы разрушения и смешения материалов, и, как правило, составление физических и математических моделей проводится с учетом типа измельчающего устройства, способа измельчения и смешения материала. Известно несколько [1,2,3,4] физических и математических модели, процесса измельчения и смешения композиций.

В статье рассматривается подход, связанный с вероятностными оценками попадания частиц в «рабочую зону» агрегатов и с функцией плотности вероятности разрушения и смешения частиц. Предполагается, что обработка материалов не сопровождается химической реакцией и не учитываются физико-механические свойства материалов [1,3]. В основном этот метод связан с оценкой экспериментальных данных.

Рассмотрим случай, когда периодический процесс измельчения осуществляется при сопутствующем смешении частиц на вибрационных

мельницах. Исследования [2,5,6,7] процесса смешения твердых сыпучих мелкодисперсных материалов показали, что рассматриваемое явление есть случайный Марковский процесс, непрерывный во времени и дискретный в пространстве обрабатываемых частиц.

**Математическая модель.** Измельчение компонентов  $A$  &  $B$  и образование смеси при сопутствующем смешении компонентов представим схемой



Из объединений частиц  $A$  &  $B$  образуется ассоциат смеси  $AB$ . Наличие в схеме ветвей  $\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3, \dots, \hat{A}_n$  и  $\hat{B}_1, \hat{B}_2, \hat{B}_3, \dots, \hat{B}_n$  показывает, что любая частица смеси одновременно подвергается измельчению и смешению. Обозначив через  $X_A(t)$  и  $X_B(t)$  случайные величины, характеризующие соответственно количество объединений из частиц  $A$  и  $B$  в момент  $t$  времени, в рабочей камере вибромельницы. Обозначим через  $x_1^A(t), x_2^B(t)$  те

целочисленные значения, которые эти случайные величин могут принимать.

Обозначим через  $P_{x_1}(t) = \{X_1^A = x_1\}$  вероятность того, что целочисленная величина  $X_1(t)$  примет значение  $x_1^A$  где  $x_1^A = 1, 2, 3 \dots n^* \dots n_{1k}$ :  $n_{1k}$  – максимальное число объединений частиц сорта  $A$ , которое при завершении процесса измельчения и смешения находится в рабочей камере вибромельницы;  $n^*$  – максимальное число объединений, которое не вошло в ассоциаты смеси при отсутствии измельчения частиц.

Аналогично [5] считаем, что процесс измельчения при сопутствующем смешении соответствует однородному Марковскому процессу рождения и гибели популяций. Интенсивность однородного Марковского процесса рождения (измельчения) равна  $\lambda_{x_i} = \lambda \cdot x_i$   $i = 1, 2, \dots n^* \dots n_{1k}$  (интенсивности измельчения частиц  $A$  и  $B$  одинаковы). Интенсивность Марковского процесса смешения равна

$$\mu_{x_i} = \mu \cdot x_1 \cdot x_2 = \mu \cdot h_{x_1} \quad i = 1, 2, \dots n^* \dots n_{1k}.$$

Тогда [5,1,2] для вероятностей имеет место уравнение

$$P_{x_1}(t + \Delta t) = (1 - \lambda_{x_1} \Delta t - \mu_{x_1} \Delta t) P_{x_1}(t) + \mu_{x_1+1} P_{x_1+1}(t) \Delta t + \lambda_{x_1-1} P_{x_1-1}(t) \Delta t + o(\Delta t)$$

где первое слагаемое правой части означает, что в интервале  $(t, t + \Delta t)$  произойдет изменения в системе, второе и третье характеризуют вероятность перехода системы из состояния  $x$  в состояния  $x \pm 1$ , а  $o(\Delta t)$  показывает, что в системе появится более одного объединения частиц сорта  $A(B)$ .

Для использования полученных уравнений в изучении процессов измельчения при сопутствующем смешении их следует привести к уравнениям изменения среднего размера частиц сорта  $A$  и  $B$  и уравнениям концентраций компонентов. Согласно [5,6], их можно записать в виде

$$\frac{d(d_{cp}(t))}{dt} = -\frac{\alpha}{3}(1 - \beta t) d_{cp}(t) \quad (1)$$

$$\frac{d(c_A - m_A)}{dt} = -ke^{\lambda t} \left[ (c_A - m_A)^2 - D_A \right] \quad (2)$$

$$\frac{d(c_B - m_B)}{dt} = -ke^{\lambda t} \left[ (c_B - m_B)^2 - D_B \right] \quad (3)$$

где  $c_A, c_B, m_A, m_B$  – соответственно концентрация и математическое ожидание компонента  $A$  или  $B$ ;  $D_A, D_B$  – дисперсии, замедляющие процесс смешения компонентов  $A$  и  $B$ ;  $k$  – константа скорости смешения;  $\lambda$  – параметр, характеризующий скорость измельчения

смешиваемых компонентов;  $\beta$  – параметр, определяющий долю частиц находящихся в зоне измельчения;  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности.

На практике для оценки степени измельчения часто используется удельная поверхность обрабатываемого материала, которая определяется приборами ПСХ или БЭТ. Приборы ПСХ- $J$  ( $J=1,2,\dots,9$ ) определяют удельную поверхность в диапазоне  $S(t) = 0.03 - 5 \text{ м}^2/\text{г}, (300-50000 \text{ см}^2/\text{г})$  и среднемассовый размер частиц порошков. Измерений удельной поверхности приборами ПСХ- $J$  и прибором БЭТ соответствует стандартам - европейским (ГОСТ, DIN, ISO) и американскому (ASTM). Аналогично [6] в последнем уравнении вместо среднего размера частиц  $d_{cp}(t)$ , можно использовать удельную поверхность  $S(t)$

$$\frac{d(S(t))}{dt} = -\frac{\alpha}{3}(1 - \beta t) \cdot S(t)$$

В полученных уравнениях значения параметров  $k, \beta, \alpha, \lambda$  определяются для каждого материала по экспериментальным данным.

Значения этих неизвестных параметров, по экспериментальным данным зависимости удельной поверхности от времени, могут быть найдены методом Нелдера-Мида [6].

#### Результата эксперимента и их обсуждение.

Расчетные данные для некоторых металлических порошков, полученные с помощью метода Нелдера-Мида приведены в таблице

Таблица 1 – Результаты расчетных данных

параметры	$\alpha$	$\beta$
X15H18	$8 \cdot 10^{-2}$	$-1.5 \cdot 10^{-2}$
X13M2Ю2	$12.5 \cdot 10^{-2}$	$-1.4 \cdot 10^{-2}$
X13M2C2	$6 \cdot 10^{-3}$	$-1.25 \cdot 10^{-3}$
ПЖ2ОМ	$28 \cdot 10^{-2}$	$-35 \cdot 10^{-2}$
ПЖ2М2	$-1.9 \cdot 10^{-2}$	$-1.5 \cdot 10^{-2}$
ТН	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$-5 \cdot 10^{-5}$
10Р6М5	$6 \cdot 10^{-2}$	$-1.2 \cdot 10^{-5}$
вольфрам	$59 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Молибден вольфрам	$11 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-5}$

По данным экспериментальных данных зависимости удельной поверхности от времени измельчения металлических порошков (X13M2Ю2, X13M2C2, X18H15, ТН, 10Р6М5) найдены зависимости удельной поверхности от времени измельчения.

$$\text{Для порошка X18H15 } S(t) = S_0 e^{-0.03t - 0.008t^2};$$

для X13M2Ю2  $S(t) = S_0 e^{-0.04t - 0.007t^2}$  ;

для X13M2C2  $S(t) = S_0 e^{-0.002t - 0.000001t^2}$  ;

для ПЖ2ОМ  $S(t) = S_0 e^{-0.09t - 0.016t^2}$  ;

для ПЖ2М2  $S(t) = S_0 e^{0.06t + 0.005t^2}$  ;

для ТН  $S(t) = S_0 e^{-0.2t}$  ;

для 10Р6М5  $S(t) = S_0 e^{-0.02t}$  ;

для вольфрам  $S(t) = S_0 e^{-0.20t + 0.0029t^2}$  ;

для молибден +вольфрам  $S(t) = S_0 e^{-0.037t}$  .

Проверка адекватности предложенной математической модели экспериментальным данным и идентификация неизвестных параметров процесса измельчения и сопутствующего смещения были проведены для вибрационной мельницы. В качестве исследуемых материалов были выбраны хлористый натрий и кварцевый песок.

Таблица 2 – Значения коэффициентов

материал	$\alpha$	$\beta$
NaCl	1,1264	0,0022
KCl	0,0511	0,00001

В результате проведенных экспериментов получены опытные зависимости (рис.1)  $\ln \frac{S(t)}{S_0}$  ,

(рис.2)  $\ln \frac{d_{\text{ср}}(t)}{d_0}$

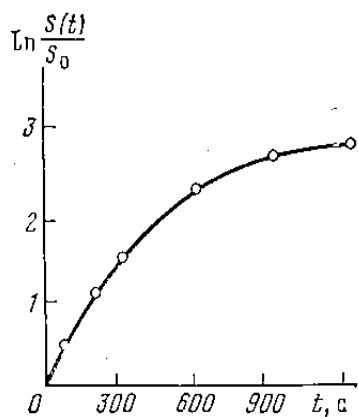


Рис. 1 – Кинетическая зависимость, характеризующая изменение средней поверхности частиц поврмени.

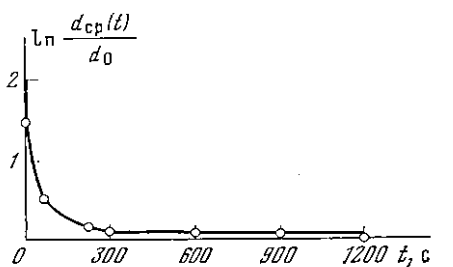


Рис. 2 – Кинетическая зависимость, характеризующая изменение среднего диаметра частиц поврмени.

Были построены функциональные зависимости  $\alpha = \alpha(t)$  при фиксированном  $\beta$ . Из рис.3 следует, что эта зависимость есть стационарная случайная функция характеризующаяся средним значением  $\bar{\alpha} = \text{const}$   $\bar{\alpha} = 1,7$  .

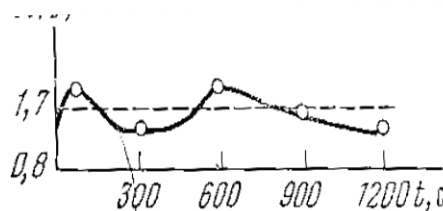


Рис. 3 – Зависимость  $\alpha = \alpha(t)$ .

Последнее служит признаком соответствия принятого постулата неоднородного Марковского процесса рождения физической картине рассматриваемого явления.

Проверку адекватности математической модели (2) ,(3) проводили двумя способами. Построены теоретические (пунктирная линия) и экспериментальные (сплошная линия) кинетические кривые (рис.4) и зависимости качества смеси (рис 5 а–б) от времени и константы скорости смещения.

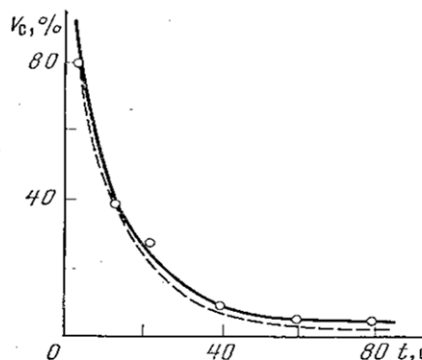


Рис. 4 –Расчетная и экспериментальная кинетические кривые,  $V_c$  – коэффициент вариации.

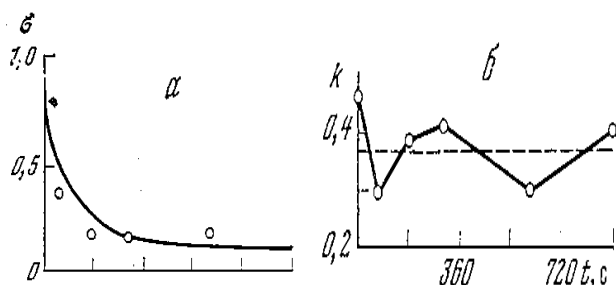


Рис. 5 – Зависимость качества смеси: а – времени.  $\sigma^2$  – дисперсия концентрации компонентов смеси; б – скорости процесса смешения.

Так же как и в предыдущем случае, функциональная зависимость  $\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}(t)$  при фиксированном  $\alpha$  (const скорости измельчения), будет случайной функцией имеющей среднее значение  $\bar{\alpha} = \text{const } \bar{\alpha} = 0,4$ .

**Выводы.** Полученные из экспериментальных данных значения параметров  $k, \beta, \alpha, \lambda$  дают возможность оптимизации режимов работы вибромельницы. Переменные параметры вибромельницы обеспечат оптимальное время измельчения при сопутствующем смешении материалов.

#### Список литературы

1. Александровский А.А. Кинетика смешения бинарной композиции при сопутствующем измельчении твердой фазы / Галиакберов З.К., Эмих Л.А. – Теоретические основы химической технологии. – 1981. – т.15., №2 – С. 227-231.
2. В.В.Кафаров О механизме дробления частиц дисперсной фазы в двухфазной системе / И.Н. Дорохов, Э.М. Кольцова, С.Ю. Арытунов. – Докл. АН СССР: 1982. –т.264 – №2. – С.377-440.
3. Овчинников П.Ф. Виброреология – Киев: Наукова Думка.1983. – 271с.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Математичний опис процесу подрібнення матеріалу при супутньому змішенні / Н.Д. Орлова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 132-135. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Математическое описание процесса измельчения материала при сопутствующем смешении / Н.Д. Орлова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 132-135. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.**

**A mathematical description of the crushed material with concomitant mixing / N. D. Orlova // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.132-135. – Bibliogr.: 7. – ISSN 2079-0821.**

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Орлова Наталія Дмитрівна** - кандидат технічних наук, доцент, Національний університет "Одеська морська академія", доцент кафедри «Вища математика»; тел.+(380)50 336 29 69; E-mail: natorl@mail.ru: natorl2969@gmail.com

**Орлова Наталья Дмитриевна** – кандидат технических наук, доцент, Национальный университет “Одесская морская академия”, доцент кафедры «Высшая математика»; тел.+(380 )50 336 29 69;E-mail: natorl@mail.ru: natorl2969@gmail.com

**Natalia Orlova** - Ph.D., Associate Professor, National University of "Odessa Maritime Academy", an assistant professor of "Higher Mathematics"; tel. (+380 )50 336 29 69; E-mail: natorl@mail.ru: natorl2969@gmail.com

4. Ишлинский А.Ю. Разрушение неполне упругих материалов – Москва: Уч. записки МГУ вып.117, Механика,т.1. 1946. – С.26-46.
5. Феллер В.Введение в теорию вероятностей и её приложения. М.: – Мир – 1967.т.1 – 484с.
6. Бурденко А.Ф. Определение коэффициентов дифференциальных уравнений по экспериментальным данным / Орлова Н.Д. – Деп.в ВИНТИ №3895 – В89 от 12.06.89.
7. Орлова Н.Д. О некоторых оценках результатов вибрационного измельчения материалов. Вісник національного технічного університету „ХПІ” Збірник наукових праць. Тематичний випуск „Хімія, хімічна технологія та екологія” – Харків:НТУ „ХПІ” . – 2007 – №31. – С.120 – 127.

#### References (transliterated)

1. Aleksandrovskiy A.A. Kinetika smesheniya binarnoy kompozitsii pri sopushtvuyuschem izmelchenii tverdoy fazyi./Galiakberov Z.K.,Emih L.A – Teoreticheskie osnovyi himicheskoy tehnologii. – 1981. t.15. №2 P. 227-231.
2. V.V.Kafarov O mehanizme drobleniya chastits dispersnoy fazyi v dvuhfaznoy sisteme / I.N.Dorohov, E.M.Koltsova, S.Yu.Aryutunov. – Dokl. AN SSSR: 1982.– t.264.№2. – P.377–440.
3. Ovchinnikov P.F. Vibrorreologiya – Kiev: Naukova Dumka, 1983. – 271s.
4. Ishlinskiy A.Yu. Razrushenie nevpolne uprugih materialov – Moskva: Uch .zapiski MGU vyip.117, Mehanika,t.1. 1946. – P.26-46.
5. Feller V.Vvedenie v teoriyu veroyatnostey i eYo prilozheniya. M.: – Mir – 1967.t.1 – 484 p.
6. Burdenko A.F.Opredeleniy koefitsientov differentsialnyih uravneniy po eksperimentalnyim danniyim / Orlova N.D. – Dep.v VINITI #3895 – V89 ot 12.06.89.
7. Orlova N.D. O nekotoryih otsenkah rezultatov vibratsionnogo izmelcheniya materialov. VIsnik natsionalnogo tehnichnogo unIversitetu „HPI” Zblrnik naukovih prats. Tematichniy vipusk «HImIlya, hImIchna tehnologIya ta ekologIya» – HarkIv: NTU «HPI» . – 2007 – №31. – P.120 – 127.

*Поступила (received) 30.06.2016*

**В.Н. ПЕТРОВ, Д.В. ПЕТРОВ, Л.Л. БРАГИНА, С.В. ФІЛОНЕНКО, С.О. ОЛИМ**

## ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ОПТИЧНИХ СКЛОВИРОБІВ СКЛАДНОЇ КОНФІГУРАЦІЇ

Наведено результати порівняльного аналізу існуючих способів формування виробів з оптичного скла. Створено новий спосіб виробництва деталей складної конфігурації з такого скла і вирішені питання щодо конструктивних особливостей печі формування вказаних деталей. Розроблена технологічна лінія для нового способу формування деталей з оптичного скла. Обрано необхідну марку оптичного скла, що відповідає технічному завданню на виготовлення приладів військового призначення.

**Ключові слова:** оптичні скловироби складної конфігурації, формування скла, в'язкість, вакуумне моллювання, термостійкість.

Приведены результаты сравнительного анализа известных способов формирования изделий из оптического стекла. Создан новый способ производства деталей сложной конфигурации из такого стекла и решены вопросы, относящиеся к конструктивным особенностям печи формирования указанных деталей. Разработана технологическая линия формирования деталей из оптического стекла по новому способу. Выбрана необходимая марка стекла, которое отвечает техническому заданию на изготовление деталей военного назначения.

**Ключевые слова:** оптические стеклоизделия сложной конфигурации, формирование стекла, вязкость, вакуумное моллирование, термостойкость.

The results of comparative analysis of the known methods of products forming from optical glass are given. A new method for the production of parts with complex configuration from such glass created and issues relating to the design features of the furnace forming these parts decided. The technological line for the forming of details from the optical glass by the novel process developed. The select of the necessary brand of glass that meets the technical specifications on the manufacture of apparatus for military purposes was made.

**Keywords:** optical glass products of complex configuration, the formation of the glass, the viscosity, vacuum bending, heat resistance.

**Вступ.** За станом справ на сьогоднішній момент важливим завданням є поліпшення якості продукції та збільшення її видів в багатьох галузях виробництва, зокрема у виробництві оптичного скла.

Єдиним виробником такого скла в Україні є ДП «Ізюмський приладобудівний завод». Основний напрямком цього підприємства - виробництво продукції військово-оборонного характеру. Перед заводом стоїть безліч завдань, що відносяться як до розробки нових технологій у виробництві скла, так і до рішення технологічних завдань, обумовлених економічним станом і геополітичною ситуацією.

Особливо складним завданням є створення лінії виробництва для нової продукції при малих партіях і неперіодичних замовленнях. Така лінія повинна відповідати наступним вимогам: забезпечення виключно високої якості кінцевої продукції і мінімальні витрати на її створення та обслуговування під час технологічного простоя. Це завдання було поставлено при створенні виробів з оптичного скла зі складною конфігурацією для приладів військового озброєння. Зокрема, відбиваюча поверхня даних виробів задана наступними залежностями:

$$\begin{aligned} x^2 + y^2 &= 206 & (1) \\ 3614z - 0.068z^2 & & (2) \\ y^2 &= 4fx, & (3) \end{aligned}$$

де  $f$  – фокусна відстань.

Діаметр виробів повинен складати 300 мм, висота - 230 мм, товщина - 5 мм. Крім цього, дане оптичне скло повинне мати низькі значення температурного коефіцієнту лінійного розширення ТКЛР і високу термостійкість.

Виробництво деталей з комплексом вказаних специфічних параметрів є складним науково-технічним завданням, рішення якого потребувало розробки нового

способа формування скла і створення такої технологічної лінії виробництва та такого обладнання, які б забезпечили випуск виробів з властивостями згідно наведених вимог. Саме це і склало мету даної роботи.

**Базові положення створення нового способу формування скловиробів.** З усіх фізико-хімічних властивостей, які характеризують скло як матеріал, найважливішу роль в процесі гарячого формування грають в'язкість і поверхневий натяг [1]. Процес формування будь-якого матеріалу, що знаходиться в пластичному стані, поділяють на дві стадії: утворення форми та її закріплення. Дуже часто фіксація форми є більш тривалою, трудомісткою і вартісною операцією, ніж сам процес формування.

У скляному виробництві обидві стадії процесу формування базуються на використанні в'язкості скломаси, яка значною мірою залежить від температури. Доводячи охолодження звареного скла до однієї чи іншої межі, фахівці забезпечують будь-яку ступінь пластичності, найбільш зручну для обраного способу формування. Для закріплення ж одержаної форми досить охолодити виріб до ще більш низької температури, при якій розплав втратить останні ознаки плинності. Це свідчить про важливу роль в'язкості в процесі формування скловиробів [2].

Зі зниженням температури розплавленого скла в'язкість його безперервно зростає від 10 Па·с в процесі освітлення до 10<sup>12</sup> Па·с при нижній температурі відпалу і далі до практично повної відсутності плинності. Абсолютні значення в'язкості і її температурний градієнт залежать не тільки від температури, але і від складу скла [3].

Таким чином, в залежності від температури змінюються в'язкість та значно меншою мірою поверхневий натяг скломаси. Це створює ті специфічні сприятливі умови, що дозволяють

використовувати різноманітні і прості способи формування, які не вживають в інших галузях промисловості.

При виробництві скла його в'язкість змінюється більш ніж на 14-15 порядків. Тому для вивчення залежності в'язкість-температура доводиться застосовувати кілька різних методів. Складну форму кривої залежності в'язкості від температури зазвичай описують рівнянням Фогеля-Фулчера-Таммана[4]:

$$\ln \tau_{VFT}(1/T) = A + B/(T - T_0)$$

де

- $\tau_{VFT}$  - час діелектричної релаксації;
- $A, B, T_0$  - константи.

Зміни складу скла, що знижують ступінь зв'язності склообтворюючої сітки, призводять до зменшення в'язкості; зміни, які підвищують ступінь зв'язності, збільшують в'язкість. Гідроксильні групи, фториди і РbO діють як плавні і знижують в'язкість оксидних розплавів. В інтервалі переходу в склоподібний стан в'язкість значно залежить від температури розплаву і змінюється з часом, якщо зразок піддається термічній обробці при температурі. Фазовий поділ і кристалізація значно впливають на в'язкість розплавів, особливо в області переходу у склоподібний стан. При визначенні в'язкості розділених на фази зразків скла особливо важливо враховувати ці фактори.

Ще одним важливим параметром формування є відповідна температура розм'якшення скломаси. Початок розм'якшення скла характеризується температурою, при якій величина в'язкості набуває значення приблизно  $10^{11}$  Па·с. Для звичайних промислових стекел початок розм'якшення скла настає при температурі 400-550 °С. За кінець розм'якшення скла приймають температуру, за якої величина в'язкості дорівнює приблизно  $2 \cdot 10^7$  Па·с, що відповідає температурі від 700 до 750 °С. На практиці температура початку розм'якшення відповідає стану скла, при якому воно під дією певного навантаження починає деформуватися. На температуру початку розм'якшення дуже сильно впливає хімічний склад скла. Зокрема, зниженню температури початку розм'якшення скла, як і його в'язкості, сприяють наступні оксиди:  $V_2O_5$ , BaO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $Fe_2O_3$ , MnO і PbO. Підвищують температуру розм'якшення і в'язкість  $Al_2O_3$ , CaO, MgO,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  [1,3]

Механічні ж властивості скла характеризуються міцністю при стисканні, міцністю при розтягуванні, крихкістю, твердістю і відносною щільністю. Міцність скла при стисненні становить від 490 до 1960 Па; сила стиснення повинна бути спрямована перпендикулярно до поверхні зразка і рівномірно розподілена. Міцність при стисненні становить від 34 до 83 Па. Слід зазначити, що міцність при розтягуванні залежить більшою мірою від стану поверхні та інших причин. Наприклад, опір розриву для скляних ниток діаметром 0,1 і 0,03 мм становить відповідно 490 і 980 Па, а при подальшому зменшенні діаметра значно зростає [4].

Таким чином, розглянувши основні фізико-хімічні властивості оптичного скла, переходимо до розгляду способів його формування. На даний час їх

можна розділити на чотири основні групи: пресування, прокатка, видування і витягування.

**Пресування** - це формування виробів з рідкої скломаси на автоматичних пресах. Дозовану краплю скломаси при температурі вище температури розм'якшення  $t_g$ , подають у матрицю автоматичного преса і зверху притискають пуансоном, надаючи краплі скломаси форму, задану геометрією матриці і пуансона. Однак, діаметр виробів при такому методі формування не повинен перевищувати 120 мм. Це обумовлено нерівномірним прогріванням виробів з розміром більше 120 мм, що може призвести до механічних пошкоджень. Тому цей спосіб формування не може бути застосований у вирішенні вказаного вище завдання.

**Видування** - відмітний від всіх застосованих способів формування, який найбільш повно використовує своєрідність робочих властивостей скла, таких як поверхневий натяг і температурну залежність в'язкості. Процес видування використовують при формуванні з рідкої скломаси при температурі вище температури розм'якшення  $t_g$ , тобто скломаса повинна мати не тільки розм'якшення, але і плинність. Даний спосіб є досить популярним в скловарному виробництві виробів побутового споживання, проте для вирішення завдання даної роботи він не є припустимим: при такому способі формування немає можливості задавати конкретні складні геометричні параметри і забезпечити рівномірність товщини виробу.

**Витягування** - як спосіб формування виник з видування та є його логічним продовженням. Найбільш поширеним способом витягування є спосіб, коли основним робочим органом є «мундштук», що представляє собою керамічний наконечник, насаджений на трубу з жароміцної сталі. Даний спосіб також не дозволяє вирішити поставлене завдання, так як немає можливості створення деталей необхідної геометричної форми.

**Прокатка** - з усіх способів формування виробів зі є найменш специфічним, запозиченим у інших технологій. При прокатці скломаса випливає по жолобу з басейну ванної печі і надходить в прокатний пристрій, що складається з двох порожніх вальців, які охолоджуються водою. Прокатана стрічка скла надходить на охолоджену плиту, далі по роликовому транспортеру - в тунельну піч відпалу. За таким способом формування, застосовуючи гравіруючі вальці, можна отримати рифлене візерункове скло з зовнішнім або внутрішнім малюнком.

Найбільш прийнятний спосіб формування, який частково відповідав би необхідним вимогам для вирішення завдання, є **моллювання**. Операція, що носить цю назву, має за мету надати неправильним шматках скла, отриманим в результаті розбиття, більш-менш правильну геометричну форму завдяки здатності скла розм'якшуватися при нагріванні. Температура, до якої потрібно нагріти скло для приведення його у пластичний, найбільш прийнятний для формування стан, залежить від складу скла і коливається від 500 до 800 °С[5].



Цей спосіб найбільше підходить для досягнення поставленої мети, проте він не дає можливості створити деталь зі значною стрілою прогину. Все це обумовлює перегрів деталі і неоднорідності кінцевої продукції.

Ще один спосіб формування скла, який набув поширення в останні роки, це **відцентрове формування**. При відцентровому формуванні порція гарячої скломаси подається в роз'ємну металеву форму, що обертається зі швидкістю 800-1200 об / хв. Під дією відцентрових сил скломаса рівномірно розподіляється по стінках форми та точно копіює її конфігурацію. Так виготовляються лінзи Френеля, що представляють собою бочкоподібні скляні тіла з поясними лінзами і призми зовнішньої поверхні. Даний спосіб має лише один недолік: необхідність додаткової обробки внутрішньої поверхні, яка утворюється хвилями за рахунок відцентрової сили під час процесу формування[6].

Останній спосіб задовольняє всі вимоги для оптичного виробу, однак сама розробка і установка конструкції відцентрового апарату є вартісною. Крім того, економічний ефект установка приносить лише при повному завантаженні продукції, що випускається. У моменти технологічного простою вона потребує дорогого обслуговування. Тому, виходячи з усього цього, необхідним було створити конструкцію, яка задовольняла б технологічним вимогам до виробу і була звичайною і економною в обслуговуванні при її неперіодичній експлуатації.

**Розробка нового методу формування скловиробів.** З усього перерахованого вище можна зробити висновок, що процес формування скла зводиться до перетворення в'язкого розплаву скломаси у твердий виріб заданої конфігурації в результаті прикладення зовнішніх сил до об'єкта формування і його поступового охолодження і затвердіння. Обираючи для формування температурний інтервал, можна забезпечити швидкість мимовільної фіксації доданої склу форми. Що ж стосовно проблем формування скловиробів зі складною конфігурацією, можна впевнено сказати, що такі способи, як пресування, видування, витягування, прокатка, моллювання і відцентрове формування, не вирішують завдань формування скловиробів зі складною конфігурацією за причини, що до поверхні цих виробів висуваються жорсткі вимоги до чистоти поверхні, а точність геометричних розмірів повинна забезпечувати задану фокусну відстань.

Тому, спираючись на значний практичний досвід і ґрунтуючись на науково-теоретичних положеннях, висококваліфіковані фахівці ДП ІПЗ створили новий спосіб формування деталей з оптичного скла зі складною конфігурацією. Для забезпечення виконання вимог до чистоти поверхонь виробу кругла пластина з оптичного скла заданого діаметра піддається механічній обробці. Потім готову поліровану пластину встановлюють на борт чаші із заданою поверхнею кривої і розміщують її у печі моллювання. Температура в ній дорівнює температурі розм'якшення скла (~ 800 °С), що відповідає в'язкості скла  $10^6 - 10^7$  Па·с. Це дуже важливий момент, тому що при таких температурах і в'язкості скло

розм'якшується, але ще не має властивостей плинності, що дозволяє зберігати необхідну поверхню пластини. Витримавши її в печі протягом часу, достатнього для розм'якшення пластини по всій товщині, через отвір в дні чаші підключається вакуумний насос і розм'якшена пластина вакуумом розтягується по поверхні чаші, набуваючи необхідну конфігурацію.

В якості оптичного скла з низьким ТКЛР і високою температурною стійкістю було вибрано оптичне скло марки ЛК-105 [7], яке повністю задовольняло необхідним вимогам, пов'язаним з виготовленням з нього деталей виробів військового призначення.

**Висновки.** Таким чином, була створена пів вакуумного моллювання, що в підсумку дозволило створити вироби з відбиваючою поверхнею, яка відповідає залежностям  $x^2+y^2=206,3614z - 0,068z^2$ ;  $y^2=4fx$ . Обрано оптичне скло з низьким ТКЛР і високою температурною стійкістю, формування з якого за розробленою технологією деталей виробів військового призначення призвело до забезпечення необхідних службових характеристик.

#### Список літератури

1. Технология стекла /И.И. Китайгородский, Н.Н. Качалов, В.В. Варгин и др. ; под общей ред. И.И. Китайгородского. – [4-е издание]. – М.: Госстройиздат, 1967. – 564 с.
2. Немилев С.В. Оптическое материаловедение: Оптическое стекло: учебн. пособие/ С.В.Немилев. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. – 175 с.
3. Shelby J. E. Introduction to Glass Science and Technology / J. E. Shelby. – New York: The royal society of chemistry, 2003. – 288 p.
4. Сандитов Д.С. Температурная зависимость вязкости стеклообразующих жидкостей/ Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Машанов А.А. – Вестник Бурятского государственного университета,- 2011.- №3. – С. 170-184.
5. Качалов Н.Н. Основы производства оптического стекла / Н.Н. Качалов, В.Г.Воано. – Л.: ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ, 1936. – 194 с.
6. Сулим А.В. Производство оптических деталей / А.В.Сулим– [3-е издание, переработанное и дополненное]. – М.: Высшая школа, 1975. – 317 с.
7. ГОСТ 3514-94. Стекло оптическое бесцветное. Технические условия. – Минск, 1997. – 36 с

#### References (transliterated)

1. Tehnologiya stekla / [I.I. Kitaigorodskii, N.N. Kachalov, V.V. Vargin i dr.] ; pod obschei red. I.I. Kitaigorodskogo. – [4\_e izdanie]. – M.: Gos. izdatelstvo literaturi po stroitelstvu, arhitekture i stroitel'nim materialam, 1961. - 623 p.
2. Nemilov S.V. Opticheskoe materialovedenie: Opticheskoe steklo: uchebn. posobie /S.V. Nemilov. – SPb: SPbU ITMO, 2011. – 175 p.
3. Shelby J. E. Introduction to Glass Science and Technology / J. E. Shelby. – New York: The royal society of chemistry, 2003. – 288 p.
4. Sanditov D.S. Temperaturnaja zavisimost' viazkosti stekloobrazuushchih zhidkostej / Sanditov D.S., Munkueva S.B., Mashanov A.A. – Vestnik Buriatskogo gosugarstvennogo universiteta,- 2011.- №3. – P. 170-184.
5. Kachalov N.N. Osnovi proizvodstva opticheskogo stekla / Kachalov N.N., Voano V.G. – L.: ONTI-HIMTEORET, 1936. – 194 p.
6. Sulim A.V. Proizvodstvo opticheskikh detalei / Sulim A.V. – [3-e izdanie, pererabotannoe i dopolnennoe]. – Moscow: Visshaya shkola, 1975. – 317 p.



*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Особливості формування оптичних скловиробів складної конфігурації / В.Н. Петров, Д.В. Петров, Л.Л. Брагіна, С.В. Філоненко, С.О. Олым** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 136-139. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

**Особенности формования оптических изделий сложной конфигурации / В.Н. Петров, Д.В. Петров, Л.Л. Брагіна, С.В. Філоненко, С.О. Олым** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 136-139. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

**Features of Optical Products of Complex Configuration Forming / V. Petrov, D. Petrov, L. Bragina, S. Filonenko, S. Olym** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.136-139. – Bibliogr.: 7. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Петров Віктор Миколайович** – Державне підприємство «Ізюмський приладобудівний завод», зам. головного технолога з нової техніки 1987-1998, 2000-2010;

**Петров Віктор Николаевич** – Государственное предприятие «Изюмский приборостроительный завод», зам. главного технолога по новой технике 1987-1998, 2000-2010;

**Petrov Viktor** – State Development «Izyum’s Instrument-Making Plant», Vice - Chief Technologist for New Technology 1987-1998, 2000-2010;

**Петров Дмитро Вікторович** – Державне підприємство «Ізюмський приладобудівний завод», інженер відділу головного метролога; тел.: 066-947-8031; e-mail: petrovdmityr@ukr.net

**Петров Дмитрий Викторович** – Государственное предприятие «Изюмский приборостроительный завод», инженер отдела главного метролога; тел.: 066-947-8031; e-mail: petrovdmityr@ukr.net

**Petrov Dmitry** – State Development «Izyum’s Instrument-Making Plant», Engineer of a Chief Metrologist’s Department; тел.: 066-947-8031; e-mail: petrovdmityr@ukr.net

**Брагіна Людмила Лазарівна** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доктор технічних наук, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: bragina\_l@ukr.net

**Брагіна Людмила Лазаревна** – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доктор технических наук, профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: bragina\_l@ukr.net

**Bragina Liudmyla** – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Dr. Sci, Professor of Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: bragina\_l@ukr.net

**Філоненко Сергій Вікторович** – Державне підприємство «Ізюмський приладобудівний завод», директор підприємства; тел.: 057 432 15 48, e-mail: ipz@ipz.com.ua

**Філоненко Сергей Викторович** – Государственное предприятие «Изюмский приборостроительный завод», директор предприятия; тел.: 057 432 15 48, e-mail: ipz@ipz.com.ua

**Philonenko Sergey** – State Development «Izyum’s Instrument-Making Plant», Director of Development; тел.: 057 432 15 48, e-mail: ipz@ipz.com.ua

**Олым Світлана Олегівна** – Державне підприємство «Ізюмський приладобудівний завод», головний технолог оптичного скловарного виробництва; тел.: 0951436144, e-mail: ipz@ipz.com.ua

**Олым Светлана Олеговна** – Государственное предприятие «Изюмский приборостроительный завод», главный технолог оптического стекловарного производства; тел.: 0951436144, e-mail: ipz@ipz.com.ua

**Olym Svetlana** – State Development «Izyum’s Instrument-Making Plant», Chief Technologist of Optical Glass-Making Manufactory, тел.: 0951436144, e-mail: ipz@ipz.com.ua

**В. В. ПІСЧАНСЬКА, Г. С. ВОЙТЮК**

## **ВПЛИВ МІКРОКРЕМНЕЗЕМУ НА СПІКАННЯ МАТРИЧНОГО КОМПОНЕНТУ ГЛІНОЗЕММАГНЕЗІАЛЬНОГО БЕТОНУ**

Досліджено вплив добавки мікрокремнезему на показники властивостей і фазовий склад зразків матричного компонента глиноземмагнезійного бетону в інтервалі температур випалу 1100-1500 °С. Встановлено, що збільшення добавки мікрокремнезему в матричній композиції, яка містить кальцій-алюмінатний цемент, периклаз і кальцінований глинозем, інтенсифікує процеси спікання і ущільнення матеріалу. Аналіз результатів рентгенофазового і петрографічного аналізу фазового складу зразків показав, що алюмомагнезійна шпінель є основною кристалічною фазою, а аморфна фаза представлена склофазою геленіто-анортитового складу.

**Ключові слова:** глиноземмагнезійний бетон, мікрокремнезем, шпінель, фазовий склад, легкоплавкі сполуки, показники властивостей.

Исследовано влияние добавки микрокремнезема на показатели свойств и фазовый состав образцов матричного компонента глиноземмагнезійного бетона в интервале температур обжига 1100–1500 °С. Установлено, что увеличение добавки микрокремнезема в матричной композиции, которая содержит кальций-алюминатный цемент, периклаз и кальцинированный глинозем, интенсифицирует процессы спекания и уплотнения материала. Анализ результатов рентгенофазового и петрографического анализа фазового состава образцов показал, что алюмомагнезійная шпинель является основной кристаллической фазой, а аморфная фаза представлена стеклофазой геленито-анортитового состава.

**Ключевые слова:** глиноземмагнезійный бетон, микрокремнезем, шпинель, фазовый состав, легкоплавкие соединения, показатели свойств.

Influence of addition of microsilica is investigational on the indexes of properties and phase composition of standards of matrix component of aluminamagnesia concrete in the interval of temperatures of burning of 1100-1500 °C. It is set that the increase of addition of microsilica in matrix composition, that contains calcium-aluminate cement, periclase and calcinated alumina, intensifies the processes of sintering and compression of material. The analysis of results of X-ray and petrographic analysis of phase composition of standards showed that a aluminamagnesia spinel was a basic crystalline phase, and an amorphous phase is presented glassy gehlenite-anorthite composition.

**Keywords:** aluminamagnesia concrete, silica fume, spinel, phase composition, fusible connect, performance characteristics.

**Вступ.** Сучасна концепція створення диференційованих футеровок сталеплавильних агрегатів передбачає використання низькоцементних і ультранизкоцементних вогнетривких бетонів: алюмосилікатних, корундових, глиноземшпінельних з попередньо синтезованої алюмомагнезійною шпінеллю та глиноземмагнезійних бетонів, які містять шпінелеутворюючі реагенти і утворюють шпінель в умовах експлуатації («in situ»).

Практичний досвід застосування глиноземмагнезійних бетонів для виготовлення гніздових блоків і стаканів-колекторів, монолітних футеровок патрубків вакууматорів, стін сталерозливних ковшів і блоків для днища визначив їх високу термостійкість та шлакостійкість у порівнянні з корундошпінельними бетонами [1–5]. Підвищений експлуатаційний ресурс глиноземмагнезійних бетонів та їх менша вартість визначили перспективу щодо розвитку бетонів цього типу та розширення їх застосування.

**Аналіз літературних даних та постановка проблеми.** Особливість глиноземмагнезійних бетонів, що містять шпінелеутворюючі реагенти, визначила комплекс задач при проектуванні їх речовинних і зернових складів, складових матричного компонента, який повинен забезпечувати необхідні реологічні властивості бетонних мас, запобігати утворенню бруситу при гідратації периклазу, сприяти усуненню або компенсації негативного впливу об'ємного розширення при синтезі шпінелі.

В якості способів спрямованого регулювання температури шпінелеутворення, швидкості синтезу

шпінелі та спікання бетону використовують матеріали з високою реакційною здатністю: реактивний та кальцінований глинозем, тонкодисперсний периклазовий порошок та інтенсифікатори спікання, зокрема, мікрокремнезем. Поліфункціональність дії мікрокремнезему визначається водоредуруючим і розріджуючим ефектом, зниженням гідравлічної активності периклазу, компенсацією об'ємного розширення при синтезі шпінелі, інтенсифікацією процесів спікання бетону, що сприяє покращенню реотехнологічних властивостей бетонних мас, зниженню пористості та підвищенню міцності бетону в умовах високих температур [6–8]. Ступінь впливу кількості мікрокремнезему в межах 0,3–3 % на змінення термічного розширення бетонів пов'язують з утворенням скловидних кальцієво-магнієвих і кальцій-алюмосилікатів, гексаалюмінату кальцію і муліту, співвідношення яких визначається вмістом кальцій-алюмінатного цементу і вільного глинозему, що залишився після синтезу алюмомагнезійної шпінелі в матричному компоненті бетонів [1–3, 7, 8].

Багатофакторність впливу гранулометричного складу шпінелеутворюючих реагентів, співвідношення кальцій-алюмінатного цементу, глинозему і мікрокремнезему на синтез бажаних вогнетривких фаз при достатній для спікання кількості аморфних кальцій-магнієвих алюмосилікатів обумовлює необхідність визначення ступеню впливу мікрокремнезему на процеси фазоутворення, спікання і властивості композиційного матеріалу.

**Мета та задачі дослідження.** Мета роботи – визначити вплив мікрокремнезему у складі

матричного компоненту глиноземмагнезійного бетону на спікання, фазовий склад та властивості експериментальних зразків. Згідно до мети були поставлені наступні задачі: встановити характер зміння показників властивостей зразків композиційних сумішей в інтервалі температур випалу 1100–1500 °С в залежності від вмісту мікрокремнезему у складі суміші, що містить шпінелеутворюючі реагенти і кальцій-алюмінатний цемент.

**Експериментальна частина.** Для проведення досліджень використовували спечений периклаз з розміром зерен менше 0,088 мкм і вмістом MgO 96,7 %, кальцій-алюмінатний цемент «Gorkal-70» з вмістом CaO 28,7 %, мікрокремнезем 971U, кальціований глинозем СТ 9FG. Речовинний склад дослідних композицій, що містять шпінелеутворюючі реагенти, в перерахунку на 100 % у відповідності з прийнятим вмістом матричного компоненту у складі бетону 25 % наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Речовинний склад композицій

Найменування матеріалу	Номер та склад композиції			
	1	2	3	4
Кальціований глинозем	56	53	52	51
Спечений периклаз	24	24	24	24
Кальцій-алюмінатний цемент	20	20	20	20
Мікрокремнезем	-	3	4	5

Для приготування формувальних мас вологістю 3,6–3,8 % композиційні суміші зволожували 5 % водним розчином полівінілового спирту. Формування експериментальних зразків-циліндрів діаметром 36 мм і висотою 50 мм здійснювали на лабораторному гідравлічному пресі при тиску пресування 80 Н/мм<sup>2</sup>. Після витримки зразків на повітрі протягом однієї доби і сушки при 110 °С зразки випалювали в інтервалі температур 1100–1500 °С з витримкою 5 год. Дослідження мінералогічного складу проб зразків проводили з використанням петрографічного аналізу в імерсійних рідинах за допомогою мікроскопу ПОЛАМ P112 і рентгенофазового аналізу на дифрактометрі фірми Rigaku – MiniFlex 600/300 (програмний пакет PDXL, база даних ICDD). Визначення показників властивостей зразків: уявну щільність ( $\rho$ ), відкриту пористість ( $P$ ) і границю міцності при стиску ( $\sigma$ ) проводили згідно до вимог стандартів України.

**Результати дослідження.** Результати визначення показників властивостей експериментальних зразків наведені в табл. 2 вказують на загальну тенденцію зростання уявної щільності і зниження відкритої пористості зразків з підвищенням температури випалу з 1100 °С до 1500 °С. Внаслідок синтезу шпінелі і пов'язаних з цим об'ємних змін пористість зразків випалених при 1100 °С змінюється в межах 34,25–35,0 %.

З підвищенням температури до 1300 °С спостерігається інтенсивне зростання щільності на 0,03–0,21 г/см<sup>3</sup> і зниження пористості на 8,78–17,38 % зразків, що містять мікрокремнезем. Причому, збільшення кількості мікрокремнезему з 3 % до 5 %

інтенсифікує процеси спікання матеріалу, що обумовлює зростання і щільність зразків на 0,07–0,19 г/см<sup>3</sup>. При підвищенні температури випалу зразків до 1500 °С завершується синтез шпінелі і формування фазового складу і структури композиту, що визначає характер зміння механічної міцності зразків. Так, при підвищенні температури випалу з 1100 °С до 1500 °С зразків без добавки (склад № 1) і з добавкою 3 % мікрокремнезему (склад № 2) границя міцності при стиску зростає на 48,3 Н/мм<sup>2</sup> і 82,9 Н/мм<sup>2</sup>.

Таблиця 2 – Властивості експериментальних зразків

Номер складу	Температура випалу, °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$P$ , %	$\sigma$ , Н/мм <sup>2</sup>
1	1100	2,40	34,25	50
	1200	2,40	33,87	51,4
	1300	2,43	31,96	54,8
	1400	2,48	29,67	71,7
	1500	2,64	14,66	98,3
2	1100	2,43	35,00	57,4
	1200	2,46	32,84	60,0
	1300	2,50	28,12	73,4
	1400	2,58	26,22	82,1
	1500	2,96	12,96	140,3
3	1100	2,44	34,95	63,0
	1200	2,52	31,02	68,5
	1300	2,61	25,15	91,5
	1400	2,77	19,03	130,2
	1500	3,02	9,42	121,2
4	1100	2,45	34,52	68,2
	1200	2,53	28,41	75,8
	1300	2,66	21,65	81,0
	1400	2,78	17,14	87,2
	1500	3,05	5,12	82,7

Для зразків, що містять 4 % і 5 % мікрокремнезему (склад № 3 і № 4) механічна міцність зростає на 67 Н/мм<sup>2</sup> і 19 Н/мм<sup>2</sup> в інтервалі температур 1100–1400 °С, і при максимальній температурі випалу міцність зразків знижується на 9 Н/мм<sup>2</sup> і 4,5 Н/мм<sup>2</sup>. Відмічено, що введення добавки мікрокремнезему в кількості 3 % і 4 % (див. табл. 2) забезпечує більш високу механічну міцність у порівнянні зі зразками без спікаючої добавки.

Для визначення мінералогічного складу композицій після випалу при температурах 1100 °С, 1400 °С і 1500 °С проводили рентгенофазовий аналіз (рис. 1) проб зразків складу № 1, № 2 і № 4 (див. табл. 1.). Загальним для всіх зразків є синтез алюмомагнезійної шпінелі, якій відповідають дифракційні максимуми ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 4,68; 2,85; 2,02; 1,42; 1,22$ , де  $d$  – міжплощинна відстань); повне зв'язування у шпінель периклазу ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,43; 2,10; 1,48$ ) в композиціях з мікрокремнеземом до температур випалу зразків 1400 °С і в композиціях без добавки – до 1500 °С; незначна кількість вільного корунду ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 1,37; 1,60$ ). Крім того, відсутність рефлексів, які відповідають муліту та гексаалюмінату кальцію, що верогідно пов'язано з недостатньою кількістю глинозему в матричному компоненті і несуперечить результатам досліджень авторів [1, 8].

На дифрактограмах зразків після випалу при 1100 °С (рис. 1, а-в) сумісно з корундом і шпінеллю присутній моноалюмінат кальцію ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,54$ ; 1,60; 1,55); в зразках зі спікаючою добавкою (№ 2 і

№ 4) відсутні дифракційні максимуми корунду ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 1,74$ ) і діалюмінату кальцію ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 1,62$ ), які відповідають рефлексам низької інтенсивності проби без мікрокремнезему (рис. 1, а).

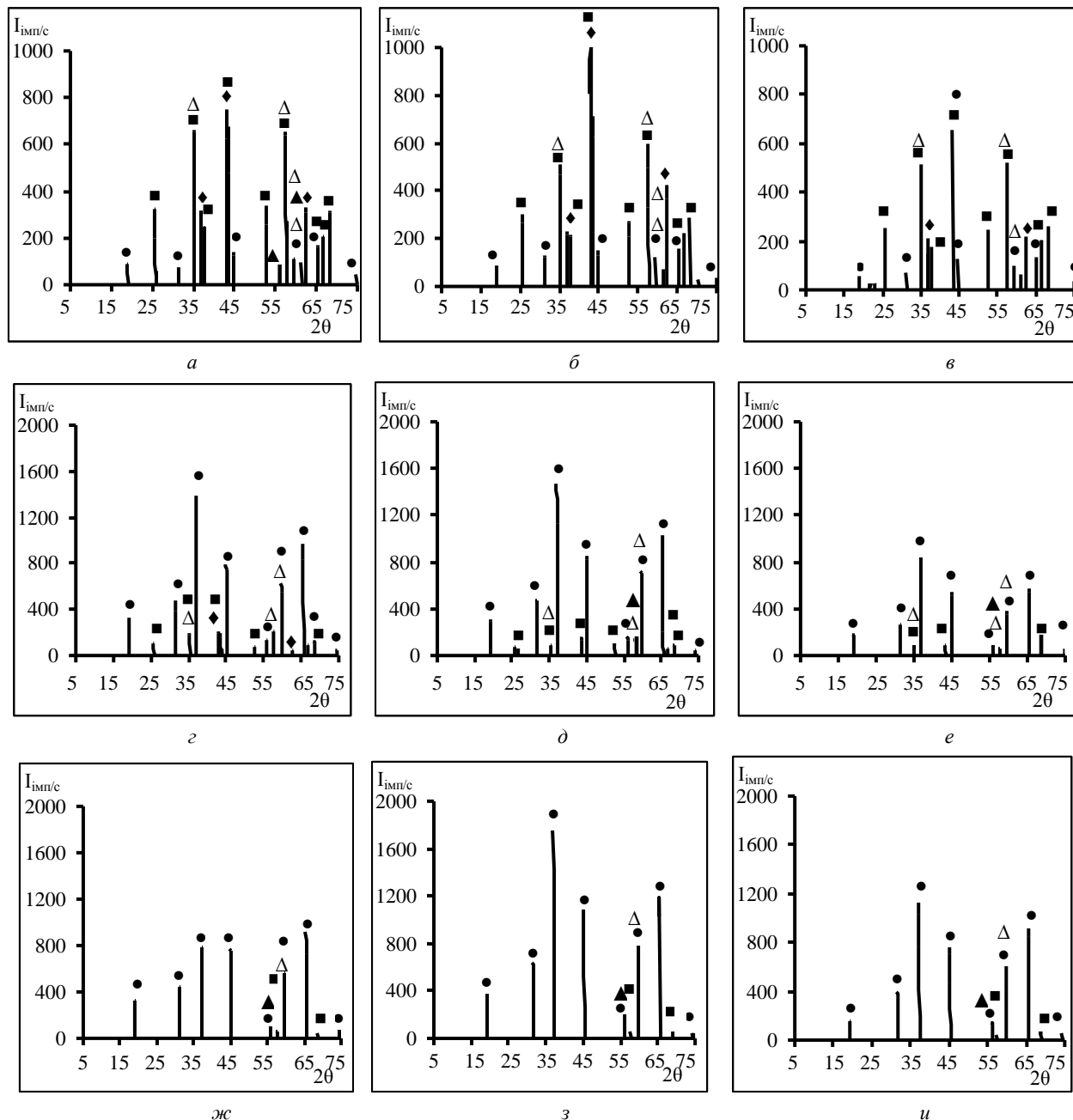


Рис. 1 – Дифрактограми матричних композицій: номер складу: 1 – а, г, ж; 2 – б, д, з; 4 – в, е, и; температура випалу 1100 °С (а, б, в), 1400 °С (г, д, е), 1500 °С (ж, з, и); ● –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ;  $\Delta$  –  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\blacktriangle$  –  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\blacksquare$  –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\blacklozenge$  –  $\text{MgO}$ .

Відмічено, що на рентгенограмах зразків № 1 і № 2 (рис. 1, а, б) присутні рефлекси периклазу ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,10$ ,  $2\theta = 43^\circ$ ) і корунду ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,08$ ,  $2\theta = 43,4^\circ$ ), а у зразку № 4 – корунду і шпінелю ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,02$ ,  $2\theta = 44,8^\circ$ ).

Характер змінення інтенсивності дифракційних максимумів зразків композицій при підвищенні температури випалу з 1400 °С до 1500 °С (рис. 1, г-и) свідчить про завершення процесу шпінелюутворення. Порівняльний аналіз інтенсивності дифракційних максимумів зразків після випалу при 1500 °С (рис. 1, ж-и) вказує на те, що мінімальний вміст

мікрокремнезему в матричній композиції – 3 % сприяє створенню умов для досягнення певного ступеню досконалості кристалів, інтенсифікує спікання маси. Зниження інтенсивності рефлексів кристалічних фаз в композиції, що містить 5 % мікрокремнезему, пов'язано з утворенням легкоплавких сполук і збільшенням кількості аморфної фази (склофази). За даними петрографічних досліджень зразків складу № 2 і № 3 після випалу при 1500 °С визначено, що вони складаються з безбарвних ізотропних зерен шпінелю з нормальним показником світлозаломлення ( $N_g = 1,718$ ).

Структура зразків характеризується однорідністю і щільністю, і сформована агрегатними зростками дрібних кристалів шпінелі та розташованих між зернами шпінелі кристалів моноалюмінату кальцію ( $N_g=1,663$ ,  $N_p=1,643$ ), зв'язаними прошарками склофазы анортито-геленитового складу ( $N_g=1,775$ ,  $N_g=1,638$ ) товщина яких значно збільшена у зразку з вмістом мікрокремнезему 5 % (склад № 3).

Зіставлення результатів визначення показників властивостей зразків матричних композицій в діапазоні температур випалу 1100 °C до 1500 °C (див. табл. 1.) і даних щодо мінералогічного складу експериментальних зразків свідчить про спікаючу дію мікрокремнезему внаслідок утворення рідинної фази, що надає можливість регулювання кількісного вмісту склофазы, її в'язкості шляхом корегування вмісту мікрокремнезему і додаткового введення добавок призначених для часткового його зв'язування у вогнетривкі сполуки.

**Висновки.** На підставі визначеного характеру змінення показників властивостей зразків матричного компоненту глиноземмагнезійального бетону встановлено, що добавка мікрокремнезему сприяє інтенсифікації процесів рідиннофазного спікання маси, її ущільнення і визначальним чином впливає на формування мінералогічного складу і структури композиту та обумовлює змінення структурно-механічних властивостей композиту.

Враховуючи ступінь впливу мікрокремнезему на спікання матричного компоненту за рахунок утворення легкоплавких сполук доцільно обмежувати вміст мікрокремнезему у складі матричного компоненту в межах 3–4 % (0,75–1 % в бетонній суміші), що забезпечить покращення фізико-технічних і високотемпературних властивостей бетону, сприятиме підвищенню експлуатаційного ресурсу монолітних футеровок і виробів із глиноземмагнезійальних бетонів.

#### Список літератури

1. Полонский М. Г. Применение глиноземшпинельных и глиноземмагнезиевых бетонов в футеровках сталеразливочных ковшей / М. Г. Полонский // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 3. – С. 33–38.
2. Ретторе Р. Да. Влияние соотношения «цемент/оксид магния» на свойства бетонов системы  $Al_2O_3 - MgO$  / Р. Да. Ретторе, С. Силва, М. Бриту, С. Мацурра, С. Андраде // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 8. – С. 39–45.
3. Очагова И. Г. Мокрое торкретирование бетонами низкой влажности – новый способ ремонта и изготовления футеровки сталеразливочных ковшей / И. Г. Очагова // Новые огнеупоры. – 2002. – № 6. – С. 50–53.
4. Мигаль В. П. Неформованные огнеупоры, выпускаемые ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» / В. П. Мигаль, В. В. Скурин, В. В. Булин // Новые огнеупоры. – 2011. – № 10. – С. 11–14.
5. Кондратьев Е. А. Перспективные технологии неформованных огнеупоров, выпускаемых в Богдановичском ОАО «Огнеупоры» / Е. А. Кондратьев, М. А. Валиулина // Новые огнеупоры. – 2014. – № 9. – С. 14–16.
6. Саманта А. К. Влияние микрокремнезема и алюминаткальцевого цемента на термомеханические свойства

низкоцементных огнеупорных бетонов / А. К. Саманта, С. Самтафи, С. Гангули, Ж. Госвани, С. Адак // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 1–2. – С. 66–70.

8. Salomao R. Microsilika addition as on antihydration technique for magnesia-containing refractory castables / R. Salomao, V. C. Pandolfelli // American Ceramic Society Bulletin. – 2007 – № 86. – P. 9301–9306.
9. Немати А. Сравнение влияния органических и неорганических добавок в бетонах с низким содержанием цемента / А. Немати, Э. Немати // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 6. – С. 22–26.
10. Пісчанська В. В. Вплив мікрокремнезему на фазовий склад і властивості шпінелеутворюючої композиції / В. В. Пісчанська, Г. С. Войтюк, Я. М. Пітак // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 4/6 (76). – С. 4–12.

#### References (transliterated)

1. Polonskij M. G. Primenenie glinozemshpinel'nyh i glinozemmagnezial'nyh betonov v futerovkah stalerazlivochnykh kovshej [Application glinozemshpinelnyh glinozemmagnezialnyh and concrete linings in steel ladles]. *Ogneupory i tehniceskaja keramika*, 2003, no. 3, pp. 33–38.
2. Rettore R. Da., Silva S., Britu M., Macura S., Andrade S. Vlijanie sootnoshenija «cement/oksid magnija» na svojstva betonov sistemy  $Al_2O_3 - MgO$  [Influence of ratio "cement / magnesia" on the properties of concrete system  $Al_2O_3 - MgO$ ]. *Ogneupory i tehniceskaja keramika*, 2007, no. 8, pp. 39–45.
3. Ochagova I. G. Mokroe torcretirovanie betonami nizkoj vlazhnosti – novyj sposob remonta i izgotovlenija futerovki stalerazlivochnykh kovshej [Wet shotcrete low humidity - a new way to repair and manufacture of lining stalerazlivochnykh buckets]. *Novye ogneupory*, 2002, no.6, pp. 50–53.
4. Migal V. P., Skurikhin V. V., Bulin V. V. Neformovannye ogneupory, vypuskaemye ОАО «Borovchinskij kombinat ogneuporov» [Unwet-process refractories produced by JIC "Borovchinskij combine of refractories"]. *Novye ogneupory*, 2011, no. 10, pp. 11–14.
5. Kondratev E. A., Valiulina M. A. Perspektivnye tekhnologii neformovannykh ogneuporov vypuskaemykh v Bogdanovichskom ОАО «Ogneupory». [Perspective technologies of the unwet-process refractories produced in Bogdanovichskom of JIC "Refractories"]. *Novye ogneupory*, 2014, no. 9, pp. 14–16.
6. Samanta A. K., Satpafi S., Ganguli S., Gosvani Zh., Adak S. Vlijanie mikrokreznemzema i aljuminatkal'cievogo cementa na termomechanicheskie svojstva nizkocementnyh ogneupornyh betonov [Influence of silica fume and cement aljuminatkaltsievogo on thermomechanical properties of low-cement refractory concretes]. *Ogneupory i tehniceskaja keramika*, 2013, no. 1–2, pp. 66–70.
7. Salomao R., Pandolfelli V. Microsilika addition as on antihydration technique for magnesia-containing refractory castables. [Microsilika addition as on antihydration technique for magnesia-containing refractory castables]. *American Ceramic Society Bulletin*, 2007, no. 86, pp. 9301–9306.
8. Nemati A., Nemati E. Sravnenie vliyanija organicheskikh i neorganicheskikh dobavok v betonakh s nizkim sodержaniem tsementa. [Comparison of influence of organic and inorganic additions in concretes with subzero maintenance of cement]. *Ogneupory i tekhnicheskaja keramika*, 2010, no. 6, pp. 22–26.
9. Peschanskaya V. V., Voytyuk A. S., Pitak Ya. N. Vlijanie mikrokreznemzema na fazovyy sostav i svojstva shpineleobrazuyushey compozitsii. [Influence of silica fume is on phase composition and properties of shpineleformative composition]. *Vostochno-Evropejskij zhurnal peredovyh tehnologii*, 2015, no. 4/6 (76), pp. 4–12.

Надійшла (received) 30.06.2016

**Вплив мікрокремнезему на спікання матричного компоненту глиноземмагнезійального бетону / В.В.Пісчанська, Г.С.Войтюк // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 140-144. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Влияние микрокремнезема на спекание матричного компонента глиноземмагнезиевого бетона / В.В.Песчанская, А.С.Войтюк // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 140-144. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.**

**The influence of silica fume on the sintering of the matrix component of the aluminamagnesia concrete / V.V.Peschanskaya, A.S.Voytyuk // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. – № 22. – P.140-144. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Пісчанська Вікторія Вікторівна** – кандидат технічних наук, доцент, Національна металургійна академія України, доцент кафедри металургійного палива та вогнетривів; тел.: (095) 75-257-41; e-mail: v\_peschanska@mail.ru.

**Песчанская Виктория Викторовна** – кандидат технических наук, доцент, Национальная металлургическая академия Украины, доцент кафедры металлургического топлива и огнеупоров; тел.: (095) 75-257-41; e-mail: v\_peschanska@mail.ru.

**Peschanskaya Victoria Victorovna** – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Docent, National Metallurgical Academy of Ukraine, Docent at the department of metallurgical fuel and refractories; tel.: (095) 75-257-41; e-mail: v\_peschanska@mail.ru.

**Войтюк Ганна Сергіївна** – Національна металургійна академія України, аспірант кафедри металургійного палива та вогнетривів; тел.: (093) 93-52-401; e-mail: makaronchik2@yandex.ru

**Войтюк Анна Сергеевна** – Национальная металлургическая академия Украины, аспирант кафедры металлургического топлива и огнеупоров; тел.: (093) 93-52-401; e-mail: makaronchik2@yandex.ru

**Voytyuk Anna Sergeevna** – National Metallurgical Academy of Ukraine, PhD student at the department of metallurgical fuel and refractories; tel.: (093) 93-52-401; e-mail: makaronchik2@yandex.ru

**В.В. ПОВШУК, Г.Д. СЕМЧЕНКО**

## НАНОЗМІЦНЕНІ ПВ ВОГНЕТРИВИ ДЛЯ ФУТЕРІВКИ КОНВЕРТЕРІВ З КОМПЛЕКСНИМ АНТИОКСИДАНТОМ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ СТІЙКОСТІ ДО ОКИСНЕННЯ

Представлено результати розробки технології периклазовуглецевих (ПВ) вогнетривів з використанням комплексного антиоксиданту  $Al+SiC+Ni(NiO)$ . Розглянуто процеси утворення наночастинок  $\beta-SiC$  та  $Ni(NiO)$  відповідно з модифікатора фенолформальдегідної смоли і алкоксиду кремнію та з органічного прекурсору – оксалату нікелю або неорганічних солей нікелю. Досліджено фізико-механічні властивості безвипалюваного ПВ вогнетрива після коксування фенолформальдегідної смоли при 180-220 °С та при нагріванні до 800 та 1400 °С. Представлено результати досліджень особливостей структури матеріалу. Встановлено підвищену стійкість до дії шлаку та окиснення.

**Ключові слова:** ПВ вогнетриви, графіт, ффс, модифікування, ЕТС-40, золь-гель композиції з солями нікелю, комплексний антиоксидант, новоутворення, шлакостійкість, окиснення

Представлены результаты разработки технологии периклазоуглеродистых (ПУ) огнеупоров с использованием комплексного антиоксиданта  $Al+SiC+Ni(NiO)$ . Рассмотрен процесс образования наночастиц  $\beta-SiC$  та  $Ni(NiO)$  соответственно из модификатора фенолформальдегидной смолы и алкоксида кремния и из органического прекурсора ник еля- оксалата ник еля или неорганических солей ник еля. Исследованы физико-механические свойства ПУ огнеупоров после коксования фенолформальдегидной смолы при при 180-220 °С и при нагріванні до 800 и 1400 °С. Представлены результаты исследований структуры материала. Установлена повышенная стойкость к шлаку и окислению.

**Ключевые слова:** ПУ огнеупоры, графит, ффс, модифицирование, ЭТС-40, золь-гель композиции с солями ник еля, комплексный антиоксидант, новообразования, шлакостойкость, окисление

The thesis is devoted to development of structures and the main technological parameters of the obtaining of the nano-strengthened periclase-carbonaceous (PC) refractories for various zones of converter's lining with the set parameters of physico-mechanical properties and the increased resistance to influence of slag and oxidation. Mg-Ni-O-C system triangulation has been carried out, the coexistence of phases in it has been defined. Possibility of formation of a complex antioxidant of Al-Ni (NiO) - SiC has been experimentally confirmed when using ETS-40 and zol-gel of compositions ETS-40/80 – non-organic or organic salts of nickel. High resistance of PC refractories to influence of slag has been established. It is provided while using a complex antioxidant due to formation of dense film on a lining surface on border with slag under which the darkened zone on the basis of carbon binder and graphite is formed which surface is covered with a layer from nano-formations of  $\beta-SiC$ , NiO and  $MgAlO_4$ .

**Keywords:** PC refractory, graphite, PhFR, modifying, ETS-40, zol-gel composition with nickel salts, complex antioxidant, new formations, slag resistance, oxidation

**Вступ.** В наш час основною проблемою, що виникає при виробництві та використанні периклазовуглецевих (ПВ) вогнетривів є окиснення вуглецю вище 600 °С. Розробка більш стійких до окиснення ПВ вогнетривів [1,2] за рахунок підвищення їх фізико-механічних характеристик та введення антиоксидантів є одним з найбільш надійних та універсальних засобів підвищення стійкості футерівки конвертерів до дії металу і шлаку. Основним методом підвищення стійкості до окиснення ПВ вогнетривів є розробка більш щільних матеріалів з одночасним введенням в структуру вуглецевої зв'язки комплексних модифікаторів, компоненти яких зможуть нанозміцнювати її та виконувати роль антиоксидантів. Для забезпечення складного комплексу дії введених речовин до фенолформальдегідних смол (ффс), які застосовують зараз для створення вуглецевої зв'язки, та одержання необхідних характеристик ПВ матеріалу можна використовувати золь-гель процес Синтез прекурсорів нікелевого антиоксиданту, визначення їх сумісної дії з ЕТС або золем на властивості ПВ вогнетривів та їх окиснення й розробка технології нанозміцнених ПВ матеріалів з їх використанням для створення стійкої до окиснення футерівки різних зон конвертера є актуальною науково-практичною задачею. В роботі представлено аналіз науково-технічної інформації щодо характеристики ПВ вогнетривів, способів захисту від окиснення вуглецьвмісних матеріалів, футерівки конверторів, показано особливості вмісту

графіту в вогнетривах від зони футерівки конвертера, мас. %: шлакова зона – 3, зона завантаження – 5–12, зона ванни – 14, дно робочого шару – 10–12, зона жужільного навантаження – до 22, зона верхнього конуса – 10–12, зона цапф – 14–18 Наведено функціональні характеристики різних видів антиоксидантів, підтверджено доцільність використання саме  $SiC$ ,  $SiO_2$ ,  $NiO$ ,  $Al$  в якості антиоксидантів, обрано технологію їх введення в шихту вогнетриву шляхом модифікування ффс та графіту.

Визначено, що розробка комплексного антиоксиданту для модифікування ффс та графіту при виробництві ПВ вогнетривів, а також способів його внесення в шихту є перспективним напрямком в технології тугоплавких неметалічних матеріалів [2,3]. для покращення фізико-механічних властивостей ПВ вогнетривів і їх стійкості в службі

**Мета роботи.** Метою дослідження є розробка складів та технології ПВ вогнетривів для різних зон футерівки конвертера з заданими показниками фізико-механічних властивостей і підвищеною стійкістю до дії шлаку та до окиснення.

**Методика проведення експерименту.** Теоретичні дослідження здійснювали із залученням комплексу фізико-хімічних розрахунків в системі  $Mg-Ni-O-C$  згідно до положень фізичної хімії та термодинаміки силікатів Фазовий склад і структуру матеріалів визначали експериментально за допомогою петрографічного, рентгенофазового та електронно-

мікроскопічного аналізу. Фізико-хімічні процеси при термообробці досліджено термографічним методом аналізу на дериватографі ОД-103. Математична обробка експериментальних даних та оптимізація складів ПВ вогнетривів здійснені за допомогою методів апроксимації та математичного планування експерименту. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості матеріалів визначали згідно з вимогами діючих нормативних документів, дослідження здійснювались з використанням сучасного обладнання.

#### Результати експерименту та їх обговорення.

Найпоширенішим методом підвищення стійкості до окиснення ПВ вогнетривів є розробка більш щільних матеріалів з одночасним введенням в структуру вуглецевої зв'язки комплексних модифікаторів, компоненти яких зможуть нанозміцнювати її та виконувати роль антиоксидантів.

Для забезпечення складного комплексу дії введених речовин до фенол формальдегідних смол (фмс), які застосовують зараз для створення вуглецевої зв'язки, та одержання необхідних характеристик ПВ матеріалу можна використовувати золь-гель процес. Синтез прекурсорів нікелевого антиоксиданту, визначення їх сумісної дії з ЕТС або золем на властивості ПВ вогнетривів та їх окиснення й розробка технології нанозміцнених ПВ матеріалів з їх використанням для створення стійкої до окиснення

футерівки різних зон конвертора є актуальною науково-практичною задачею.

В роботі теоретично обґрунтовано і експериментально доведено можливість одержання нанозміцнених ПВ вогнетривів шляхом синтезу наповненої наночастинами  $\beta$ -SiC та NiO вуглецевої матриці-основи заданої структури ПВ вогнетривів і забезпечення її максимальної структурної міцності за рахунок використання оптимальних співвідношень модифікуючих фмс золь-гель добавок і компонентів прекурсорів нікелевого антиоксиданту;

Комплексний модифікатор фмс та графіту виготовляли з золю на засаді етилсилікату та неорганічних солей нікелю та з ЕТС-40 і оксалату нікелю. Гідроліз ЕТС-40 здійснювали стехіометричною нормою дистильованої води за реакцією:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . При виготовленні комплексного модифікатора замість води використовували водний розчин солей  $\text{NiCl}_2$  або  $\text{NiSO}_4$ . Процес гідролізу відбувається практично ідентично При використанні щавлевої кислоти її змішували з ЕТС-40. При 1000 °C із модифікованої ЕТС фмс синтезується  $\beta$ -SiC, який зберігається в службі ПВ вогнетривів Створено комплексний антиоксидант, визначено вплив його складу на властивості зразків (рис. 1).

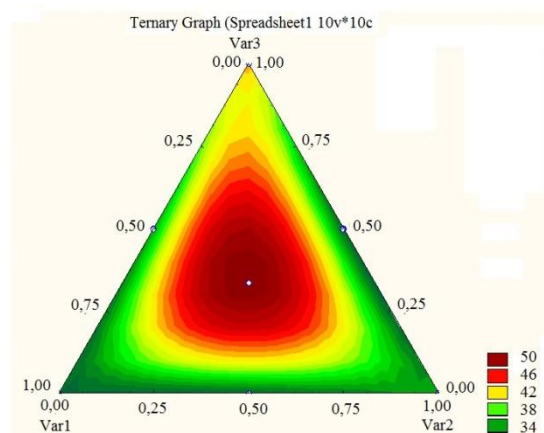


Рис. 1 – Залежність «склад комплексного антиоксиданту – межа міцності» ПВ вогнетривів при стиску» (МПа)

Визначено оптимальні кількості модифікуючих фмс добавок в складах ПВ матеріалів із різною кількістю графіту, які забезпечують задані фізико-механічні властивості і зріст шлакостійкості вогнетривів, за рахунок створення комплексного антиоксиданту  $\text{Al}+\beta\text{-SiC}+\text{Ni}$  (NiO); визначено склад та співвідношення компонентів для синтезу нікелевих органічних прекурсорів, досліджено їх фізико-хімічні перетворення при нагріванні, що визначило температуру термообробки прекурсорів для підвищення ефективності дії комплексного антиоксиданту.

Таким чином, використовуючи модифікування фмс та графіту відповідно ЕТС-40 та ЕТС-40/80 з солями нікелю, до складу ПВ вогнетривів з використанням антиоксидантом Al додатково вводимо

антиоксиданти  $\beta$ -SiC та Ni(NiO). Утворений комплексний антиоксидант  $\text{Al}+\text{SiC}+\text{Ni}$  (NiO) має підвищити захист вуглецевмісного матеріалу від окиснення.

Розроблено технологічні схеми виробництва ПВ вогнетривів на модифікованій фмс 1 % ЕТС-40 з використанням в шихті золь-гель композицій з неорганічними солями нікелю. Оптимізовані складі ПВ вогнетривів з комплексним антиоксидантом ЕТС-40+неорганічна сіль нікелю з різною кількістю графіту в шихті (5–10 %, 10–15 % та 15–20 %). Показано, що дія такого антиоксиданту не залежить від виду неорганічної солі ( $\text{NiCl}_2$  або  $\text{NiSO}_4$ ) в складі використаної золь-гель композиції

Встановлено, що розроблені зразки із мас, до складу яких введено золь із сульфатом нікелю замість



хлориду нікелю, за своїми показниками поруватості після термообробки при 180 °С та шлакостійкості після випалу при 1400 °С співпадають із даними, що отримані при використанні хлориду нікелю в якості прекурсору нікелевого антиоксиданту, тобто використання вказаних неорганічних солей в якості прекурсора нікелю рівноцінне. Дослідження властивостей ПВ зразків з вмістом графіту від 5 до 20 %. Встановлено, що для двох зон конвектора (шлакової та для сталевипускних отворів) можна виготовляти ПВ вогнетриви з використанням для модифікації графіту саме комплексного антиоксиданту на засаді золю ЕТС-40 з неорганічними солями нікелю.

У всіх зразків спостерігається незначне просочення шлаку у вогнетрив приблизно на 1–2 мм. Шлак залишається на поверхні отвору у вигляді запеченого конгломерату.

Найбільше зношування при експлуатації ПВ вогнетривів відбувається в шлаковій зоні конвертера. Для футерівки цієї зони використовують ПВ вогнетриви з незначною кількістю вуглецю – 1–3 %. Для їх захисту від окиснення теж використовують антиоксиданти. Захищений покриттям графіт має кращу стійкість до корозії, проте дослідження

показують, що цей ефект залежить від температури і конкретних умов. Крім того, слабе зчеплення між вуглецем і шаром покриття призводить до зниження міцності і стійкості, до поширення тріщин. Тому необхідно підвищити зчеплення покриття із компонентів модифікуючих добавок.

В подальшому розглядали можливість забезпечити більш ефективне зчеплення антиоксидантів з поверхнею графіту і захист графіту від окиснення при підвищених температурах.

Для кращого спікання зразків ПВ вогнетривів з 3 % графіту для шлакової зони конвертера замість фракції периклазу 0,088 мм використовували периклаз фракції менше 0,063 мм.

Дослідження підтвердили позитивну дію модифікування ффс 1 % ЕТС-40 на властивості ПВ вогнетривів. З використанням тільки модифікованої смоли без введення антиоксиданту Al в шихту пористість зразків досягає 9,5 %, а міцність – 45,2 МПа. В той час, коли при введенні тільки 2 % Al при тій же міцності пористість складає 8,78 %. При введенні 1,5 % оксалату нікелю, 1 % Al та 1 % ЕТС-40 одержано зразки з пористістю 7,46 % та міцністю 39,5 МПа (рис. 2).

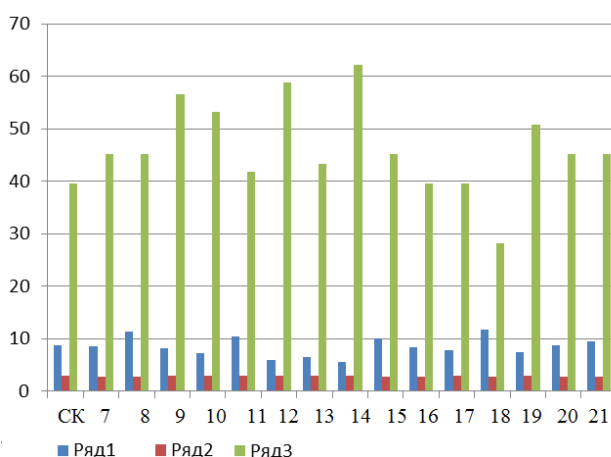


Рис. 2 – Залежність фізико-механічних властивостей (1- пористість, %, 2-уявна щільність, г/см<sup>3</sup>, 3-міцність при стиску, МПа) ПВ зразків від складу антиоксидантів

Важливо відмітити, що при введенні до складу шихт оксалату нікелю як чистого (шихта 14), так і з домішкою (шихта 12) в кількості всього 0,5 % сумісно з 1 % ЕТС-40 та 1 % антиоксиданту Al досягнуто показники фізико-механічних властивостей,

Показано, що самим перспективним із випробуваних способів введення комплексного модифікатора є використання чистого осаду оксалату нікелю, термообробленого перед введенням в шихту. Відкрита пористість при цьому складає 5,8 %, міцність при стисканні – 58,8–62,2 МПа.

При виготовленні ПВ матеріалу для футерівки шлакової зони з комплексним модифікатором ффс із ЕТС-40 та антиоксидантів в суміші Al та NiO рекомендується використовувати ЕТС-40 в кількості 1 % зверху 100 % шихти, до складу якої вводять антиоксидант в кількості 2 % при співвідношенні Al : NiO = 1:1. При цьому, можна використовувати як

термооброблений до 300 °С нікелевий прекурсор, так і без термообробки: утворена плівка, яка не змочується шлаком. Плівка представляє собою розплав, армований новоутвореннями. В обох матеріалах під плівкою утворена в робочій зоні затемнена ділянка шириною в декілька мкм із графіту, який захищено від окиснення шаром із наноутворень NiO та  $\beta$ -SiC.

При дослідженні матеріалів MgO з 3 % графіту, модифікованого комплексним антиоксидантом, до складу якого входить оксалат нікелю та ЕТС, встановлено, що під плівкою в робочій зоні футерівки утворена затемнена ділянка футерівки, яка не дає просочуватися шлаку в матеріал. Зона просочування шлаку не утворюється, як це буває при дії шлаку на звичайні ПВ матеріали. Це пов'язано з тим, що пластинки графіту скупчуються під плівкою та не окиснюються, як звичайно, тому, що навколо поверхні графіту утворюється щільне кільце з новоутворень

NiO та  $\beta$ -SiC (рис. 136), які є антиоксидантами і захищають графіт від окиснення, підвищуючи

шлакостійкість розробленого матеріалу.

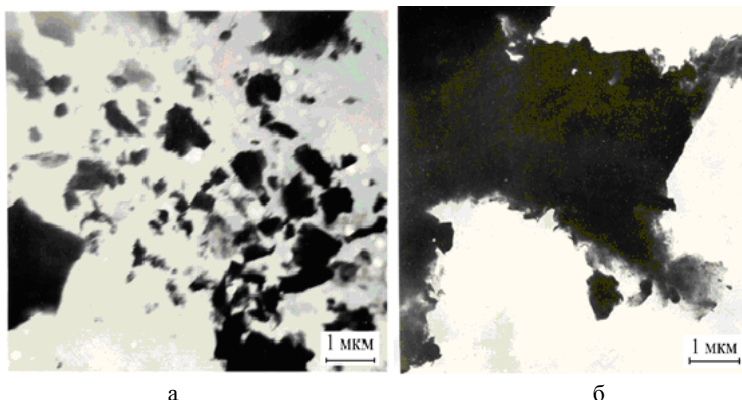


Рис.3 – Вуглецева зв'язка а – ПВ вогнетривів, армована новоутвореннями наночастинок; б – навколо лусок графіту

**Висновки.** Таким чином, при термообробці ффс, модифікованої 1 % ЕТС-40, при 1000 °С синтезується наночастинок  $\beta$ -SiC, при нагріванні золь-гель композицій з неорганічними солями нікелю утворюються  $\text{SiO}_2$  та NiO. Фазовий склад при термообробці при 1000 °С ффс, модифікованої 1% ЕТС-40, з введеним оксалатом нікелю складається із  $\beta$ -SiC та NiO. Експериментально підтверджено утворення комплексного антиоксиданту Al +  $\beta$ -SiC + NiO відповідно до запропонованої технології.

Розроблено технологічні схеми виробництва ПВ вогнетривів на модифікованій ффс 1 % ЕТС-40 з використанням в шихті золь-гель композицій з неорганічними солями нікелю. Оптимізовані склади ПВ вогнетривів з комплексним антиоксидантом ЕТС-40+неорганічна сіль нікелю з різною кількістю графіту в шихті (5–10 %, 10–15 % та 15–20 %).. Встановлена ідентичність дії  $\text{NiCl}_2$  та  $\text{NiSO}_4$  в складі золь-гель композицій

Для виготовлення футерівки шлакової зони конвертера випробувано як антиоксидант графіту золь-гель композиція ЕТС-40/80+неорганічна сіль нікелю, так і ЕТС-40+оксалат нікелю. Уточнено фракційний склад периклазу в шихтах з 3 % графіту з використанням фракцію менше 0,063 мм замість 0,08 мм. Оптимізовано склад комплексного антиоксиданту Al+ЕТС-40+оксалат нікелю. Встановлено оптимальний склад комплексного антиоксиданту, мас. %: Al – 1–2; оксалат нікелю – 1,5; ЕТС-40 – 1. Показано, що більш перспективним є використання термообробленого осаду оксалату нікелю. Відкрита пористість при цьому складає 5.8 %, міцність при стисканні – 58,8–62,2 МПа.

Встановлено, що ПВ вогнетриві з розробленим комплексним антиоксидантом мають підвищену шлакостійкість.

#### Список литературы

1. Кашеев И.Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры / И.Д. Кашеев.- М.: Интермет Инжиниринг, 2000.- 265 с.
2. Бамбуров В.Г. Антиоксиданты в углеродсодержащих огнеупорах/ В.Г. Бамбуров, О.В. Синцова, В.П. Семьянников [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 2. – С. 2–5.
3. Семченко Г.Д. Создание комплексного антиоксиданта-модификатора жидкой фенолформальдегидной смолы для повышения стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров / Г.Д. Семченко, В.В. Повшук, Д.А. Бражник [и др.] // Новые огнеупоры, 2015.-№ 12.- С.21-24.
4. Семченко Г.Д., Борисенко О.Н., Повшук В.В. Роль созданного органо-неорганического комплекса в наноупрочнении углеродистой матрицы периклазоуглеродистых огнеупоров // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И.Вернадского. – Симферополь, 2011. – Том 24. – № 3.– С. 176–179.

#### References (transliterated)

1. Kashcheev I.D. *Oxidnouglerodistyie ogneupory* [Oxide-carbonaceous refractories] / I.D. Kashcheev. - M.: Internet Engineering, 2000. - 265 p.
2. Bamburov V.G. *Antioxidanty v uglerodsoderzhashchikh ogneuporakh* [Antioxidants in carbon-containing refractories] / V. G. Bamburov, O. V. Sintsova, V.P. Semyannikov [etc.] // Refractories and technical ceramics. – 2000. – No. 2. – P. 2-5.
3. Semchenko G.D. *Sozdaniye kompleksnogo antioksidanta-modifikatora zhidkoy fenolformaldegidnoy smoly dlya povysheniya stoykosti periklazouglerodistykh ogneuporov* [Creation of a complex antioxidant modifier of liquid phenolformaldehyde pitch for resistance rising of periclase-carbonaceous refractories] / G.D. Semchenko, V.V. Povshuk, D.A. Brazhnik [etc.] // New refractories, 2015.-№ 12. – P. 21-24.
4. Semchenko G.D., Borisenko O.N., Povshuk V.V. *Rol sozdannogo organo-neorganicheskogo kompleksa v nanouprochnenii uglerodistoy matritsi periklazouglerodistykh ogneuporov* [A role of the created organo-inorganic complex in nanohardening of a carbonaceous matrix of periclase-carbonaceous refractories] //Scientific notes of Taurian national university of V.I. Vernadsky. – Simferopol, 2011. – Volume 24. – №. 3. – P. 176-179.

Поступила (received) 30.06.2016

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Нанозміцнені пв вогнетриви для футерівки конвертерів з комплексним антиоксидантом для підвищення стійкості до окиснення / В.В.Повшук, Г.Д.Семченко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 145-149. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

**Нанопроцесованые ПУ огнеупоры для футеровки конвертеров с комплексным антиоксидантом для повышения стойкости от окисления / В.В.Повшук, Г.Д.Семченко // // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 145-149. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Evaluation of the effectiveness of the protective coating on the corrosion resistance of concrete / N. N. Givlyud, V. O. Duma, N. I. Sidor, Y. L. Novitsky // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.145-149. – Bibliogr.: 4. – ISSN 2079-0821.**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Повшук Василій Володимирович** – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, 149кпо. Моб. 0991690915, e-mail straga2007@mail.ru

**Повшук Василій Владимирович** – аспірант, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, тел. Моб. 0991690915, e-mail straga2007@mail.ru

**Povshuk Vasuliy Volodymyrovych** – postgraduate, National technical university “Kharkov Polytechnical Institute”, Department of technology of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels, tel. 0991690915, e-mail straga2007@mail.ru

**Семченко Галина Дмитрівна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей. Тел. (057) 70-76-433, e-mail sgd.ceram16@ukr.net

**Семченко Галина Дмитриевна** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, Тел. (057) 70-76-433, e-mail sgd.ceram16@ukr.net

**Semchenko Galyna Dmytrivna** – . Doctor of Technical Sciences, Full Professor, National technical university “Kharkov Polytechnical Institute”, Department of technology of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels, tel. (057) 70-76-433, e-mail sgd.ceram16@ukr.net

О. П. РИЖОВА, О. Б. ГУРЖІЙ

## РОЗРОБКА СКЛАДІВ БЕЗСВИНЦЕВИХ ЕМАЛЕЙ ДЛЯ ВИРОБІВ ІЗ ЗОЛОТА, СРІБЛА ТА МІДІ

У роботі представлені результати дослідження скла в системі  $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Розглянуто технологічні параметри отримання скла в дослідній області вивченої системи. Визначено особливості отримання емалевих покриттів на мідних зразках з урахуванням вимог до ювелірних і художніх емалей. Отримані дані дозволили розробити адекватні математичні моделі, які описують залежність «склад – властивість». Синтезовано 150ккло утворен 150ккло утворе, яка забезпечує якісне, прозоре покриття на мідних зразках із раціонального температурою випалу  $800^\circ\text{C}$ . Практично показано принципова можливість отримання легкоплавкої емалі з хорошим блиском, яка не містить у своєму складі токсичних, дорожкоштуючих, дефіцитних сполук свинцю, що дозволяє вирішити економічні та екологічні задачі.

**Ключові слова:** 150ккло утворен емаль, золото, срібло, мідь, водостійкість, температурний коефіцієнт лінійного розширення, коефіцієнт кореляції, математична модель.

В работе представлены результаты исследования стекол в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Рассмотрено технологические параметры получения стекол в исследуемой области изученной системы. Приведены особенности получения эмалевых покрытий на медных образцах с учетом требований к ювелирным и художественным эмалям. Полученные данные позволили разработать адекватные математические модели, которые описывают зависимость «состав-свойство». Синтезирована бессвинцовая стеклооснова, которая обеспечивает качественное, прозрачное покрытие на медных образцах с рациональной температурой обжига  $800^\circ\text{C}$ . На практике подтверждена принципиальная возможность получения легкоплавкой эмали с хорошим блеском, которая не содержит в своем составе токсичных, дорогих, дефицитных соединений свинца, что позволяет решить экономические и экологические задачи.

**Ключевые слова:** бессвинцовая эмаль, золото, серебро, медь, температурный коэффициент линейного расширения, коэффициент корреляции, математическая модель.

In this work the results of glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  research are represented. Technological parameters of their manufacture in the researched field of the examined system are considered. The peculiarities of manufacturing enamel coatings on cuprous samples with the requirements for jewel and jewel-like enamels taken into account are expounded. By experimental means, basic physical and chemical properties of the researched glasses are detected. The influence of BaO in the quantity of 5 mol. % and 10 mol. % on glass frit properties is examined. Data received helped elaborate mathematical models fit to «content – property» relation. Lead-free enamel providing defect-free, glib and transparent glass cover with high level of glance on the cuprous samples with burning temperature of  $800^\circ\text{C}$  is synthesized. The elaborated enamel can be used as base glass for manufacturing painted coatings of decorative purposes on silver, gold and cooper. Principal possibility of manufacturing low-temperature enamel with high chemical resistance without using lead-bearing upstream material is demonstrated. Such studies allow to solve economic, and environmental problems due to the exclusion from the composition of toxic, scarce and expensive lead compounds. Designed enamels can be applied to gold and silver.

**Keywords:** lead-free enamel, gold, silver, copper, temperature coefficient of linear expansion, the correlation coefficient, a mathematical model.

**Вступ.** На ринку ювелірних та декоративних виробів все більшого попиту набувають товари оздоблені різнокольоровими силікатними емалями. Це можуть бути золоті, срібні або мідні ювелірні прикраси, біжутерія, ікони, столові прибори, картини, елементи декорування інтер'єру та багато іншого. Використання емалевого оздоблення допомагає реалізувати високі художні ідеї та створює ефект неповторності. Емалювання кольорових металів можна віднести до мистецтва, тому воно завжди актуальне та викликає інтерес.

Як правило, склади емалей для кольорових металів, а саме золота, міді та срібла, знаходяться в системі  $\text{R}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . У наукових джерелах [1, 2] достатньо інформації про синтез емалей в даній системі. Однак, жорсткі вимоги екології обмежують використання відомих складів, оскільки наявність токсичного оксиду свинцю є вкрай небажаним фактором.

З урахуванням властивостей кольорових металів і технологічних особливостей виготовлення ювелірних та художніх виробів емалі повинні мати певні характеристики:

- коефіцієнт термічного розширення (ТКЛР) емалі повинен бути максимально близьким до ТКЛР металів; золота –  $150 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ , міді –  $180 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ , срібла –  $200 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$  [1];

- температура випалу покриттів не повинна

перевищувати температуру, при якій може відбутися деформація металеві підкладки. Так як температура плавлення чистого золота –  $1063^\circ\text{C}$ , міді –  $1083^\circ\text{C}$ , срібла –  $963^\circ\text{C}$ , температура випалу емалей повинна бути не вище  $800^\circ\text{C}$ , а значення температури початку 150ккло 'якшення (ТПР) до  $600^\circ\text{C}$ ;

- емаль повинна бути хімічно стійкою до дії 10 % розчину соляної кислоти. Це пов'язано із особливостями технології нанесення емалі, так як після випалу виріб обробляється кислотою для зняття оксидної плівки, яка утворюється в тій частині металу, що залишилась непокритою емаллю (відбілювання металу);

- емалі повинні мати стабільний декоративний ефект, тобто не змінювати колір та не тьмяніти в результаті багатовипальної технології емалювання виробів [2].

Метою даної роботи є розробка легкоплавких емалей, які не містять у своєму складі токсичних, високовартісних та дефіцитних сполук свинцю для виробів із золота, срібла та міді.

Ураховуючи дані патентної і технічної літератури, розробку складів емалей з необхідним комплексом властивостей для отримання емалевих покриттів на золоті, сріблі та міді проведено на основі системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Причому змінювався вміст компонентів системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  з фіксованою кількістю BaO – 5 мол. % та 10 мол.

% . Інтервал варіювання обрано на основі відомих складів 151кло утворення емалей для кольорових металів, мол. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 11,0 – 70,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 1,0 – 60,0;  $\text{SiO}_2$  – 24,0 – 83,0;  $\text{BaO}$  – 5,0 та  $\text{Na}_2\text{O}$  – 10,0 – 66,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 1,0 – 57,0;  $\text{SiO}_2$  – 22,0 – 79;  $\text{BaO}$  – 10,0. Крім того, у центрі обраної для дослідження області натрійборосилікатної системи знаходяться дві низькотемпературні евтектики (точка 1 та 2) з температурою 520 °С (рис. 1), що дозволяє зробити припущення щодо можливості отримання легкоплавкого скла. Систематичні дослідження для отримання математичних моделей «склад – властивість» для даного типу скла не проводилися.

Хімічний склад дослідного скла згідно з планом експерименту (симплекс план Шеффе [3; 4]) та властивості подано в 151кло . 1.

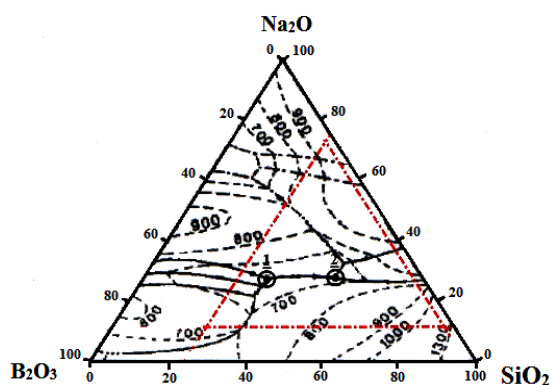


Рис. 1 – Діаграма стану системи  $\text{Na}_2\text{O}$  –  $\text{B}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2$ ; - ○ - ○ - - дослідна область на діаграмі; 1, 2 – точки евтектики.

Для отримання шихт використано наступні сировинні матеріали: кварцовий пісок, борна кислота, сода кальцинована та вуглекислий барій. Сировинні матеріали розтиралися до проходження через сито 05, змішувалися в заданій кількості в фарфоровій ступці. Варку проведено в шамотних тиглях в електричній печі при температурі 1100 – 1280 °С протягом 80 – 180 хв із наступною сухою грануляцією.

В перерізах проаналізовано здатність скла до кристалізації та визначено область 151кло утворення. Результати приведені на рис. 2.

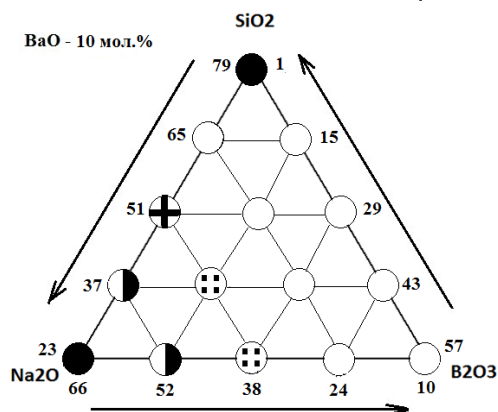
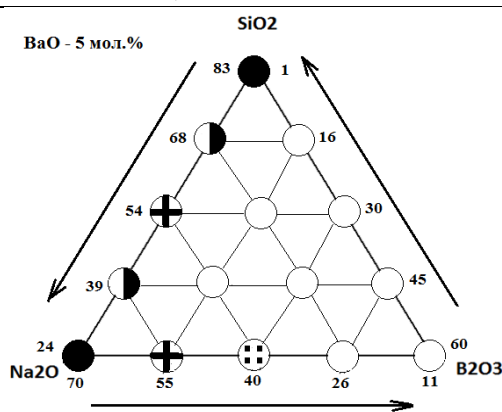


Рис. 2 – Склоутворююча здатність дослідних складів скла:

- – прозоре скло; ⊕ – часткова поверхнева кристалізація; ⊕ – поверхнева кристалізація; ● – об'ємна кристалізація; ● – спек.

Прозоре скло в дослідних перерізах було отримано в області, що прилягає до сторони  $\text{B}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2$ . Область складів, що кристалізуються прилягає до вершини з максимальним вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  та до сторони  $\text{Na}_2\text{O}$  –  $\text{SiO}_2$ . Область скла 151кло утворення перерізах варіюється в залежності від вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$ . При  $\text{BaO}$  5 мол.% ця область відповідає вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  від 11 до 40 мол.%, а при  $\text{BaO}$  10 мол.% – від 10 до 24 мол.%.

Таблиця 1 – Хімічний склад та властивості дослідного скла

Номер скла	Вміст компонентів, мол. %				Витрати на титрування 0,01н розчину $\text{HCl}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	ТКЛР · 10 <sup>7</sup> , град <sup>-1</sup>	ТПР, °С	Показник заломлення, $n_D$	Щільність, $\text{г}/\text{cm}^3$
	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{BaO}$					
1	83,0	11,0	1,0	5,0	-	-	-	-	-
2	24,0	70,0	1,0	5,0	-	-	-	-	-
3	24,0	11,0	60,0	5,0	-	-	-	-	-
4	68,0	26,0	1,0	5,0	64,35	108,32	525	1,519	2,6575
5	54,0	40,0	1,0	5,0	191,9	178,0	450	1,527	2,5661
6	39,0	55,0	1,0	5,0	100,35	154,15	425	1,527	2,6005
7	68,0	11,0	16,0	5,0	2,4	120,0	415	1,527	2,6249
8	54,0	11,0	30,0	5,0	2,35	50,7	595	1,519	2,5498
9	39,0	11,0	45,0	5,0	5,5	63,64	545	1,519	2,3889
10	24,0	55,0	16,0	5,0	164,7	123,78	410	1,527	2,6138
11	24,0	40,0	30,0	5,0	190,75	129,78	460	1,527	2,6055

Продовження табл. 1

12	24,0	26,0	45,0	5,0	5,55	91,8	480	1,527	2,5882
13	54,0	26,0	16,0	5,0	2,55	98,73	560	1,534	2,6932
14	39,0	40,0	16,0	5,0	6,53	107,52	490	1,534	2,7008
15	39,0	26,0	30,0	5,0	3,95	77,7	550	1,534	2,6783
16	79,0	10,0	1,0	10,0	-	-	-	-	-
17	23,0	66,0	1,0	10,0	-	-	-	-	-
18	23,0	10,0	57,0	10,0	-	-	-	-	-
19	65,0	24,0	1,0	10,0	286,4	112,24	520	1,534	2,7940
20	51,0	38,0	1,0	10,0	87,6	139,0	450	1,534	2,8422
21	37,0	52,0	1,0	10,0	274,86	160,45	435	1,527	2,7981
22	65,0	10,0	15,0	10,0	0,7	60,11	550/640	1,534	2,7555
23	51,0	10,0	29,0	10,0	1,83	58,73	555/625	1,534	2,7436
24	37,0	10,0	43,0	10,0	4,18	56,96	520/585	1,534	2,6899
25	23,0	52,0	15,0	10,0	36,81	148,46	425	1,527	2,5894
26	23,0	38,0	29,0	10,0	47,47	122,57	450	1,527	2,7567
27	23,0	24,0	43,0	10,0	1,83	58,73	460	1,527	2,8301
28	51,0	24,0	15,0	10,0	4,67	101,87	545	1,534	2,8702
29	37,0	38,0	15,0	10,0	11,73	128,28	450	1,534	2,7029
30	37,0	24,0	29,0	10,0	1,49	90,1	540	1,534	2,5667

Склади 1 та 16 (табл. 1), які містять ~ 80 мол. %  $\text{SiO}_2$  виявились тугоплавкими та при температурі 1280 °C не проварилися. Склади 2 та 17 із вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  ~ 70 мол. % при температурі варки характеризувалися активним газовиділенням, що спричинило спінювання та виливання розплаву з шамотного тигля. Розплав складів 3 та 18 з умістом  $\text{B}_2\text{O}_3$  ~ 60 мол. % характеризувався високим ступенем агресивності, що призвело до роз'їдання шамотного тигля.

Для звареного дослідного скла визначено комплекс фізико-хімічних властивостей – водостійкість (W) зерновим методом, ТКЛР та ТПР дилатометричним способом, щільність (d) методом гідростатичного зважування та показник заломлення ( $n_D$ ) імерсійним методом [3]. Результати визначення представлено в табл. 1.

Отримані результати проаналізовано методом множинної регресії. За допомогою програми StatGraf отримано залежності властивостей склооснови від її складу (рівняння 1, 2, 3).

$$W = 0,41622 \text{ SiO}_2 + 2,49618 \text{ Na}_2\text{O} - 1,86525 \text{ B}_2\text{O}_3 + 1,11281 \text{ BaO}, \quad (1)$$

$$\text{ТКЛР} = 0,8719 \text{ SiO}_2 + 2,35126 \text{ Na}_2\text{O} - 0,105964 \text{ B}_2\text{O}_3 + 0,137665 \text{ BaO}, \quad (2)$$

$$\text{ТПР} = 5,98354 \text{ SiO}_2 + 2,35618 \text{ Na}_2\text{O} + 5,66416 \text{ B}_2\text{O}_3 + 8,29736 \text{ BaO}, \quad (3)$$

Оскільки водостійкість є складною властивістю, то отримане лінійне рівняння (1) мало коефіцієнт кореляції 0,59, що свідчить про неадекватність моделі. Тому було проведено додаткові розрахунки для отримання рівняння другого порядку (4).

$$W = -14,3029 \text{ B}_2\text{O}_3 - 25,413 \text{ BaO} + 16,1488 \text{ Na}_2\text{O} - 19,113 \text{ SiO}_2 + 0,250301 \text{ B}_2\text{O}_3^2 - 0,0974735 \text{ Na}_2\text{O}^2 + 0,192909 \text{ SiO}_2^2 + 0,228855 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 0,829228 \text{ BaO} \cdot \text{SiO}_2, \quad (4)$$

На рис. 3, 4, 5 проілюстровано кореляційний зв'язок між експериментальними та розрахунковими значеннями. Середня абсолютна похибка досліду для водостійкості складала 45  $\text{см}^3/\text{г}$ , коефіцієнт кореляції – 0,74 (рис. 3). Для ТКЛР середня абсолютна похибка досліду –  $12,8 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ , коефіцієнт кореляції – 0,9 (рис. 4). Середня абсолютна похибка досліду для ТПР – 29,5 °C, коефіцієнт кореляції – 0,9 (рис. 5).

У результаті аналізу отриманих рівнянь (1, 2, 3) визначено, що вплив  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  на властивості підтверджує відомі закономірності в хімії скла [5]: збільшення  $\text{Na}_2\text{O}$  призводить до підвищення ТКЛР, вилуговування; збільшення вмісту  $\text{SiO}_2$  підвищує ТПР та знижує вилуговування та ТКЛР.

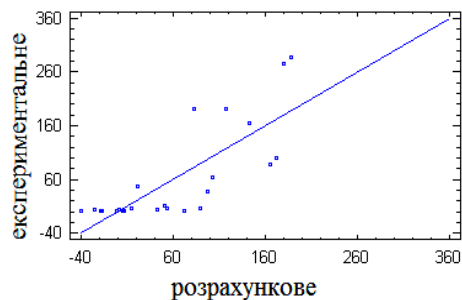


Рис. 3 – Залежність розрахункових значень водостійкості (W) від експериментальних

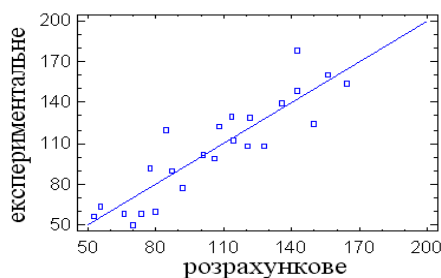


Рис. 4 – Залежність розрахункових значень ТКЛР від експериментальних



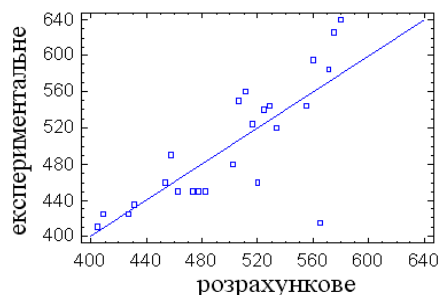


Рис. 5 – Залежність розрахункових значень ТПР від експериментальних

Відомо [4], що при співвідношенні  $R_2O+RO/B_2O_3 \geq 1$  кисень, який вноситься лужними та лужноземельними оксидами, бере участь у побудові  $[BO_4]$ -тетраєдрів. Вони у свою чергу утворюють єдину боросилікатну сітку скла. В більшості дослідних склоосновах зазначене співвідношення більше одиниці. Тобто можна зробити припущення, що бор знаходиться переважно у четвертій координації і підвищує ступінь зв'язності структурної сітки скла. Відповідно це впливає на фізико-хімічні властивості скла – згідно з отриманими рівняннями регресії при збільшенні вмісту  $B_2O_3$  в серіях дослідного скла спостерігається зменшення вилуговування і ТКЛР та збільшення ТПР. В складах № 3, 8, 9, 12, 18, 23, 24, 27 дане співвідношення  $< 1$ , тобто в них теоретично частина бору може перебувати у структурі скла з координаційним числом 3. Так як на дилатометричній кривій скла № 22, 23, 24 спостерігається «поличка» довжиною понад  $30^\circ C$ , то можна стверджувати, що ці види скла мають дві температури початку розм'якшення, тобто їх структура мікронеоднорідна [4]. Для підтвердження наявності в їх структурі борокисневих трикутників, які несумісні з кремнекисневими тетраедами, що і призводять до ліквідаційної мікроструктури, було проведено ІЧ-спектроскопію (рис. 6). В дослідному склі вміст лужного оксиду, який являється основним носієм активного кисню, знаходиться на постійному рівні ( $Na_2O=10$  мол.%), а  $SiO_2$  заміщується на  $B_2O_3$ .

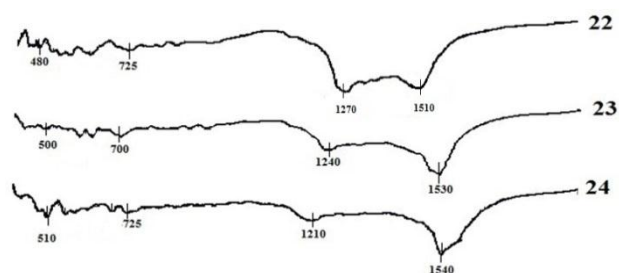


Рис. 6 – ІЧ-спектри дослідних складів скла

Наявність на ІЧ-спектрах полос поглинання [6] з максимумами  $480 - 725 \text{ cm}^{-1}$  свідчить про присутність групіровок  $Si - O - Si$ . Полоси поглинання з максимумом при  $1270, 1240, 1210 \text{ cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням кремнекисневих тетраєдрів  $[SiO_4]$ . Наявність більш інтенсивних максимумів при  $1510, 1530, 1540 \text{ cm}^{-1}$  вказує на знаходження бору

переважно в високополімерізованих групах  $[BO_3]$ . Присутність на спектральній кривій поглинання складу 22 максимуму при  $1290 \text{ cm}^{-1}$  свідчить про присутність деякої кількості бору в четвертій координації. Судячи по інтенсивності максимуму в області  $1270 \text{ cm}^{-1}$ , який відноситься до коливань груп як  $[SiO_4]$  так і  $[BO_4]$ , відбувається накладання двох піків. В складах 23, 24 піків характерних для котирьохкоординатного бору не спостерігається.

Збільшення вмісту  $BaO$  призводить до підвищення ТПР (дослідні склооснови, що містять 5 мол. %  $BaO$  характеризується значеннями ТПР  $410 - 595^\circ C$ , а з вмістом 10 мол. % –  $425 - 640^\circ C$ ).

Максимальний внесок у збільшення щільності вносить  $BaO$ , що цілком зрозуміло у зв'язку з його великою молярною масою. Це підтверджується також і експериментальними значеннями щільності дослідного скла, а саме: при вмісті  $BaO$  5 мол. % щільність знаходиться в межах  $2,38 - 2,7 \text{ г/см}^3$ , а при вмісті  $BaO$  10 мол. % у межах  $2,57 - 2,87 \text{ г/см}^3$ .

Значення показника заломлення дослідного скла лежить в діапазоні  $1,519 - 1,534$ .

Розроблені склоемалі було нанесено на знежирені мідні зразки шлікерним способом методом поливання. Для приготування шлікеру склофрити було розтерто в агатовій ступці та ситовим методом відібрано зерна розміром –  $85 - 100 \text{ мкм}$ . Рецепт шлікеру, мас. ч: фрита – 100, вода – 40, органічна зв'язка – 3,3. Емалі випалено при температурі  $800^\circ C$ , протягом 2 хв.

За комплексом необхідних властивостей обрано склади 13 та 15. Температура випалу  $800^\circ C$  відповідає вимогам і дозволяє отримати якісне покриття, а ТКЛР забезпечує добре зчеплення покриття з мідною підкладкою. Однак, недовіком отриманого скла є низька хімічна стійкість.

**Висновки.** Отримано безсвинцеві емалі, які забезпечують якісне, прозоре склопокриття з високим блиском. Розроблено математичні моделі, що описують залежність властивостей від складу в системі  $Na_2O - BaO - B_2O_3 - SiO_2$  і дають можливість обрати такі склади скла, які можуть бути вихідними при подальшій розробці складів емалей із заданими властивостями для отримання емалевих покриттів різного функціонального призначення.

#### Список літератури

1. Брагина Л. П. Технология эмали и защитных покрытий / Л. П. Брагина, А. П. Зубехина. – Х.: НТУ «ХПИ»; Новореченск: ЮРГТУ(НПИ), 2003. – 484 с.
2. Царева Е. В. Декоративные эмали по благородным металлам / Е. В. Царева, Ю. А. Спиридонов // Стекло и керамика. – 2011. – № 9. – С. 40 – 41.
3. Павлушкин Н. М. Практикум по технологии стекла и спаллов / Н. М. Павлушкин, Г. Г. Сентюрин, Р. Я. Ходаловская. – М.: Стройиздат, 1970. – 512 с.
4. Мазурин О. В. Термическое расширение стекла / О. В. Мазурин, А. С. Тотеш, М. В. Стрельцина, Т. П. Швай-ко-Швайковская]. – Л.: Наука, 1969. – 216 с.
5. Аппен А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
6. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов / И. И. Плюснина – М.: Изд-во Московского государственного университета, 1967. – 188 с.

## References (transliterated)

1. Bragina L. P., Zubehina A. P. *Tehnologija jemali i zashhitnyh pokrytij* [Technology of enamel and protective coatings]. Kharkov, NTU "KhPI"; Novorechensk: JuRGGU (NPI), 2003, 484 p.
2. Tsareva E. V., Spiridonov Yu. A. Decorative enamel coatings on precious metals. Glass and ceramics. Moscow, 2011, no. 9, pp. 40–41.
3. Pavlushkin N. M., Sentjurin G. G., Hodakovskaja R. Ja. *Praktikum po tehnologii stekla i sitallov* [Workshop on glass technology and glass-ceramics]. Moskva, Strojizdat, 1970, 512 p.
4. Mazurin O. V., Totesh A. S., Strel'cina M. V., Shvajko-Shvajkovskaja T. P. *Termicheskoe rasshirenie stekla* [Thermal expansion glass]. Leningrad, Nauka, 1969, 216 p.
5. Appen A. A. *Himija stekla* [Glass chemistry], Leningrad, Himija, 1974, 352 p.
6. Plyusnina I. I. *Infrakrasnyie spektryi silikatov* / I. I. Plyusnina – Moscow: Izd-vo Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta, 1967. – 188 p.

Надійшла (received) 10.07.2016

## Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Розробка складів безсвинцевих емалей для виробів із золота, срібла та міді / О. П. Рижова, О. Б. Гуржій** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 150-154. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Разработка составов бессвинцовых эмалей для изделий с золота, серебра и меди / О. П. Рыжова, О. Б. Гуржий** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 150-154. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Development of compositions of lead-free enamels for products with gold, silver and copper / O. P. Ryzhova, O. B. Gurzhiy** // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. – № 22. – 150-154. – Bibliogr.: 6. – ISSN 2079-0821.

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Рижова Ольга Петрівна** – кандидат технічних наук, доцент, проректор з науково-педагогічної роботи ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ; тел.: (0562) 47-36-97; e-mail: olga\_ryzhova777@mail.ru.

**Рижова Ольга Петровна** – кандидат технических наук, доцент, проректор по научно-педагогической работе ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск; тел.: (0562) 47-36-97; e-mail: olga\_ryzhova777@mail.ru.

**Ryzhova Olga Petrivna** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk; tel.: (0562) 47-36-97; e-mail: olga\_ryzhova777@mail.ru.

**Гуржій Ольга Борисівна** – ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», аспірант; тел.: (067) 995-87-87; e-mail: gurju.o@yandex.ua.

**Гуржий Ольга Борисовна** – ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», аспирант; тел.: (067) 995-87-87; e-mail: gurju.o@yandex.ua.

**Gurzhiy Olga Borisivna** – Ukrainian State University of Chemical Technology, Postgraduate Student; tel.: (067) 995-87-87; e-mail: gurju.o@yandex.ua.



**О. П. РИЖОВА, М. А. ХОХЛОВ, С. Г. ПОЛОЖАЙ**

## **РОЗРАХУНОК СКЛАДУ ЕМАЛІ ІЗ ЗАДАНИМ КОМПЛЕКСОМ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗА ДОПОМОГОЮ ОБ'ЄДНАННЯ РІЗНИХ МЕТОДІВ ПОБУДОВИ РЕГРЕСІЙНИХ МОДЕЛЕЙ**

Досліджено вплив  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{CaO}$  на властивості безфтористих фрит та оптико-колірні характеристики емалевих покриттів червоного кольору. При використанні симплекс-центроїдного плану експерименту виявлено наступне обмеження співвідношення компонентів, мол. %:  $\text{TiO}_2 - 3,63 - 8,5$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 - 2,0 - 3,63$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,0 - 5,25$ ;  $\text{CaO} - 2,0 - 5,25$ . Отримано гладкі, щільні, яскравозабарвлені склопокриття червоного кольору з гарним блиском та заданими колірними характеристиками, які можуть бути рекомендовані для нанесення їх на сталеві вироби господарчо-побутового призначення. За допомогою методів побудови регресійних моделей з мінімізацією суми квадратів відхилень експериментальних і розрахункових точок та лінійного програмування для пошуку оптимального рішення виявлений склад безфтористої склоемалі для яскравозабарвлених червоних покриттів.

**Ключові слова:** склопокриття, безфтористі, пігментне забарвлення, регресійні моделі, властивості емалей.

Исследовано влияние  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  на свойства бесфтористых фритт и оптико-цветовые характеристики эмалевых покрытий красного цвета. При использовании симплекс-центроидного плана эксперимента выявлено следующее ограничение соотношения компонентов, мол. %:  $\text{TiO}_2 - 3,63 - 8,5$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 - 2,0 - 3,63$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,0 - 5,25$ ;  $\text{CaO} - 2,0 - 5,25$ . Получены гладкие, плотные, яркоокрашенные стеклопокрытия красного цвета с хорошим блеском и заданными цветовыми характеристиками, которые могут быть рекомендованы для нанесения их на стальные изделия хозяйственно-бытового назначения. С помощью методов построения регрессионных моделей с минимизацией суммы квадратов отклонений экспериментальных и расчетных точек и линейного программирования для поиска оптимального решения обнаружен состав бесфтористой стеклоэмали для яркоокрашенных красных покрытий.

**Ключевые слова:** стеклопокрытия, бесфтористые, пигментное окрашивание, регрессионные модели, свойства эмалей.

There has been researched the effect of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}$  to properties of unfluoridated frits and optical-color characteristics of the coatings, pigmented with selenium cadmium red. Using a simplex-centroid experimental plan was identified the following restriction ratio of the components, mol. %:  $\text{TiO}_2 - 3,63 - 8,5$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 - 2,0 - 3,63$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,0 - 5,25$ ;  $\text{CaO} - 2,0 - 5,25$ . A smooth, dense, brightly colored red glass coatings with good gloss and color characteristics specified were obtained. They can be recommended for application on their steel products for household purposes. Preliminary calculations of the relevant properties of glass from a certain area depending on changes in their structure significantly reduce the amount of experimental work, however, it is necessary to establish the most general quantitative regularities relationship between the chemical composition of glass and their properties that affect the conditions for the formation of coatings and their indicators quality. The vitreous composition of unfluoridated brightly colored red coating was found for using the methods of construction of regression models with the minimization of the sum of squared deviations of the experimental and calculated points and linear programming for optimal solution.

**Keywords:** glass coatings, unfluoridated, pigment coloration, regression models, the properties of enamels.

**Вступ.** Мета багатьох експериментальних досліджень у хімічній технології формулюється у вигляді наступних завдань: визначення оптимальних умов процесу, оптимального режиму, максимальних або мінімальних значень різних параметрів та ін. Найчастіше трапляються випадки необхідності встановлення оптимального складу матеріалу, який задовольняв би вирішенню поставлених завдань. При виборі такого складу, як правило, основною вимогою до нього є забезпечення комплексу необхідних властивостей. Завдання такого роду поширені в скляній, емалювальній і керамічній промисловості, де до матеріалів, що виробляються, пред'являються сукупні вимоги по експлуатаційним і декоративним характеристикам [1].

Розробка складів базового скла для отримання яскравозабарвлених емалевих покриттів на зовнішній поверхні посудних виробів відноситься до даного виду завдань і передбачає забезпечення відповідних значень розтічності та водостійкості фрит, а також оптико-колірних характеристик покриттів.

Здійснити підбір складів експериментальним шляхом не завжди є можливим через іноді протилежний характер впливу оксидів на різні властивості скла, що робить пошук доволі трудомістким, дорогим і тривалим процесом, а також не гарантує знаходження дійсно оптимального складу. Попередні розрахунки відповідних властивостей скла в залежності від зміни його складу значною мірою

скоротять обсяг експериментальних робіт, однак для цього необхідно встановити найбільш загальні кількісні закономірності взаємозв'язку між хімічним складом скла і його властивостями, які впливають на умови формування покриттів та показники якості [2].

**Мета роботи.** Метою даної роботи є розробка складу безфтористої склоемалі для отримання яскравозабарвлених покриттів за допомогою методів побудови регресійних моделей з мінімізацією суми квадратів відхилень експериментальних і розрахункових точок та лінійного програмування для пошуку оптимального рішення.

### **Методика виконання експерименту.**

Фізико-хімічні властивості емалевого скла і покриттів визначали за стандартними методиками:

- розтічність фрит ( $R$ ) – за ГОСТ 24405-80;
- водостійкість фрит ( $W$ ) – за ГОСТ 10134.1-82;
- температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) та температуру початку розм'якшення (ТПР) – на автоматичному кварцовому дилатометрі ДКВ-5А;

- коефіцієнт дифузного відбиття (КДВ), колірний тон ( $\lambda$ ), чистоту кольору ( $P$ ) та світлоту ( $L$ ) – на компараторі кольору КЦ-3;

- коефіцієнт дзеркального відбиття (КДзВ) покриттів вимірювали на блискомірі ФБ-2;

### **Результати експерименту та їх обговорення.**

В результаті попередніх досліджень [3] було знайдено раціональне співвідношення компонентів

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  в безфтористій склоемалі для отримання яскравозабарвлених покриттів. В даному експерименті досліджено вплив компонентів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  та  $\text{CaO}$  на властивості склофрит та колірні характеристики червоних покриттів.

Діоксид титану надає емалі ряд цінних властивостей, таких як підвищення хімічної стійкості, зниження температури варки, а також забезпечує заглушеність емалевого шару, за ступенем якої можна спрогнозувати кінцевий колір покриття [4]. Присутність в покривних емалях оксиду алюмінію регулює вязкість расплавів і підвищує хімічну стійкість покриття. Фосфорний ангідрид викликає зниження розчинності діоксиду титану в розплавах, що сприяє кристалізації його при малих концентраціях в емалях [5]. Оксид кальцію в силікатних емалях добре впливає на розтічність та змочувальну здатність, хімічну стійкість емалевих фрит та блиск покриттів [6].

Оптимізація складу багатокомпонентної склофрити навіть у вузькій області досліджень при зміні невеликої кількості факторів, тобто 4 компонентів емалі, як у нашому випадку, є найскладнішою задачею. При виконанні досліджень необхідно вирішити два основних завдання – максимально зменшити кількість експериментальних точок, що вирішує питання часу і вартості проведених досліджень, а також знайти оптимальну точку складу за комплексом властивостей, за якими отримані математичні моделі.

Для побудови експерименту був використаний симплекс-центроїдний план 4-го порядку, згідно якого експериментальні точки розташовуються у вершинах тетраедру, серединах ребер, центрах граней та у центрі самого тетраедру (рис. 1). Вміст кожного із дослідних компонентів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  змінювався від 2,0 до 8,5 мол.%, сумарна кількість всіх оксидів – 14,5 мол.% (табл. 1).

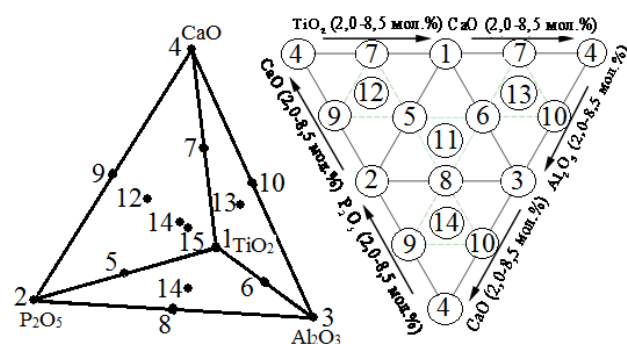


Рис. 1 – Симплекс-центроїдний план експерименту 4-го порядку та номери склооснов

Варка дослідного скла проводилася в електричній печі з карбідкремнієвими нагрівачами у шамотних тиглях при температурі 1250–1300 С з послідуною грануляцією розплаву у воді. Готовність емалевого скла перевіряли пробами на «нитку» і «коржик».

Найбільшу прозорість мають емалі з мінімальним вмістом  $\text{P}_2\text{O}_5$  та підвищеним вмістом  $\text{TiO}_2$ . Зі збільшенням кількості  $\text{P}_2\text{O}_5$  в складах

дослідних емалей зростає заглушеність «коржика». Розплав емалі з максимальним вмістом фосфорного ангідриду під час фритуння на воду утворив суцільний заглушений кусок шорсткого скла. Розділення цього скла в процесі варки на дві рідини різної густини вірогідно можна пояснити утворенням двох скловидних фаз – силікатної та фосфатної.

Таблиця 1 – План експерименту в псевдокомпонентах та вміст дослідних оксидів

№	План в псевдокомпонентах				Вміст дослідних оксидів, мол.%			
	$x_1$ ( $\text{TiO}_2$ )	$x_2$ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	$x_3$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$x_4$ ( $\text{CaO}$ )	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$
1	1	0	0	0	8,5	2,0	2,0	2,0
2	0	1	0	0	2,0	8,5	2,0	2,0
3	0	0	1	0	2,0	2,0	8,5	2,0
4	0	0	0	1	2,0	2,0	2,0	8,5
5	1/2	1/2	0	0	5,25	5,25	2,0	2,0
6	1/2	0	1/2	0	5,25	2,0	5,25	2,0
7	1/2	0	0	1/2	5,25	2,0	2,0	5,25
8	0	1/2	1/2	0	2,0	5,25	5,25	2,0
9	0	1/2	0	1/2	2,0	5,25	2,0	5,25
10	0	0	1/2	1/2	2,0	2,0	5,25	5,25
11	1/3	1/3	1/3	0	4,17	4,17	4,16	2,0
12	1/3	1/3	0	1/3	4,17	4,17	2,0	4,16
13	1/3	0	1/3	1/3	4,17	2,0	4,17	4,16
14	0	1/3	1/3	1/3	2,0	4,17	4,17	4,16
15	1/4	1/4	1/4	1/4	3,63	3,63	3,62	3,62

Для дослідних склофрит визначали експериментальним шляхом за стандартними методиками властивості, які представлені в табл. 2.

Таблиця 2 – Властивостей дослідних склофрит

№	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7}$ , град $^{-1}$	ТПР, °С	Розтічність, R, мм	Водостійкість, W	
				Витрати 0,01н НСІ, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Клас водостійкості
1	101	575	41	0,14	2/98
2	74	615	17	$\geq 0,85$	4/98
3	97	570	26	0,18	2/98
4	102	570	35	0,38	3/98
5	102	585	25	0,11	2/98
6	94	570	34	0,11	2/98
7	98	580	35	0,19	2/98
8	99	570	25	0,16	2/98
9	103	590	23	0,30	3/98
10	109	550	35	0,30	3/98
11	101	575	26	0,09	1/98
12	102	590	33	0,23	3/98
13	101	570	32	0,10	1/98
14	116	575	29	0,10	1/98
15	112	570	32	0,13	2/98

Аналіз зміни показника ТКЛР (табл. 2) свідчить про те, що всі емалі мають розбіг значень у межах  $(94-116) \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ , крім емалі №2 з максимальним  $\text{P}_2\text{O}_5$  –  $74 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ . Дилатометрична крива ТКЛР цього скла має характерну конфігурацію з так званою «полицею», що свідчить про його двофазну структуру. Крім того, з підвищенням вмісту

$P_2O_5$  в емалях ТПР підвищується до 610 С. Протилежну дію чинить збільшення вмісту  $TiO_2$  в дослідних емалях – ТПР знижуються до 575 °С. Аналогічний вплив цих оксидів спостерігається при аналізі важливої технологічної властивості – розтічності (рис. 2).

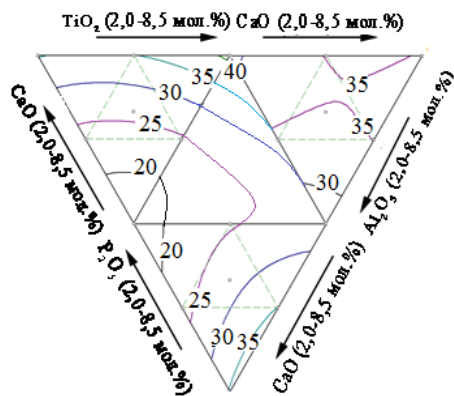


Рис. 2 – Залежність розтічності (мм) від вмісту дослідних оксидів

При визначенні в лабораторних умовах водостійкості скла з максимальним вмістом  $P_2O_5$  (табл. 2) було неможливо визначити точну кількість витраченого 0,01н НСІ на титрування, оскільки його кількість перевищила обсяг 3,5мл, а сама рідина, в якій знаходилось скло, у процесі експерименту почала мутніти, тобто скло поступово розчинялось у воді. З підвищенням вмісту  $CaO$ , а особливо  $P_2O_5$  в дослідному склі витрати на титрування 0,01н НСІ збільшуються. Позитивний вплив на дану властивість чинить  $TiO_2$  в дослідній області складів скла.

Емалеві шлікери готували із використанням червоного селенокадмієвого пігменту №1024 в кількості 6 мас.ч. на 100 мас.ч. фрити. Отримані шлікери наносили на заґрунтовані пластини та випалювали при температурі 820 С. Оптико-колірні характеристики отриманих покриттів наведені в табл. 3.

Таблиця 3 – Оптико-колірні характеристики покриттів

№	КДВ покриттів без пігменту, %	Колірний тон червоних покриттів, $\lambda$ , нм	Світлота, L, %	Чистота кольору, P, %	КДЗВ червоних покриттів, %
1	45	625	20	53	60
2	52	$\geq 700$	19	27	14
3	56	617	24	63	67
4	61	620	21	52	64
5	50	700	17	35	85
6	55	621	21	54	56
7	55	628	21	50	75
8	54	700	19	38	35
9	71	645	20	41	48
10	36	624	20	52	40
11	50	619	18	57	65
12	65	635	19	47	68
13	59	620	22	54	59
14	62	640	19	48	62
15	56	635	20	48	57

Характер ізоліній на графіку КДВ безпігментних покриттів (рис. 3) має доволі складний характер. Можна виділити область складів, що примикають до середини ребра тетраедру  $CaO-P_2O_5$ , які характеризуються максимальною заглушеністю. Вочевидь, при такому співвідношенні компонентів виділяються фосфати кальцію, які сприяють глушінню емалевого покриття. Склади, які розташовані в області зі збільшеним вмістом  $TiO_2$ , характеризуються стабільними значеннями КДВ в межах 50-60 %.

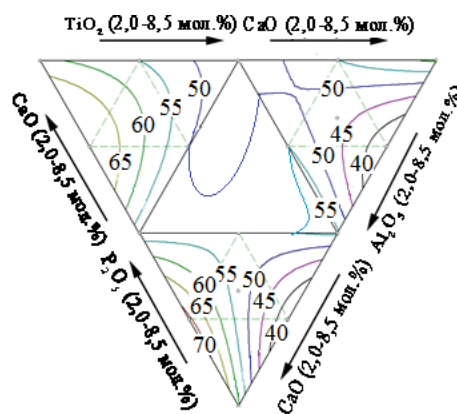


Рис.3 – Залежність КДВ (%) безпігментних покриттів від вмісту дослідних оксидів.

Колірний тон більшості покриттів знаходиться в межах 617–645 нм. Відповідно до характеру ізоліній на симплексі (рис. 4) найбільш активний вплив на колірний тон дослідних покриттів чинить фосфорний ангідрид: зі збільшенням його кількості, збільшується значення  $\lambda$  і наближається до ділянки пурпурних кольорів графіку МКО.

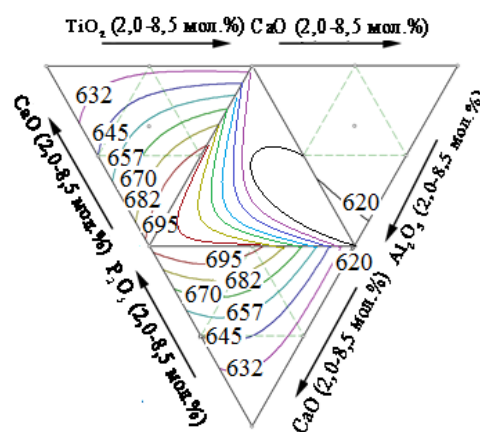


Рис. 4 – Залежність колірного тону (нм) дослідних покриттів від вмісту дослідних оксидів.

Всі склади скла в трикутнику  $TiO_2-CaO-Al_2O_3$  характеризуються стабільними значеннями колірного тону, що наближаються до помаранчевої ділянки спектру.

Найбільший вплив на показники світлоти, чистоту кольору і КДЗВ покриттів також чинить  $P_2O_5$ : при максимальному його вмісті поверхня зразків матова та має найменше значення світлоти і чистоти кольору – емаль 2( табл.3).

Відповідно до припущення, висунутого в [4], більшість покриттів за показниками світлоти (близько 20%) і чистоти кольору ( $\geq 30\%$ ) відносяться до типу яскравозабарвлених (табл. 3). Склади, які за планом експерименту примикають до вершини тетраедру з підвищеним вмістом  $P_2O_5$ , як за візуальною оцінкою, так і за визначеними показниками мають менші значення світлоти і чистоти кольору та мають темне забарвлення.

У результаті вивчення впливу на властивості безфтористої емалі компонентів  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $CaO$  за комплексом властивостей дослідних фрит, покриттів та їх зовнішнім виглядом виявлена область кращих складів №1, 6, 7, 13, 15, яка обмежена наступним співвідношенням компонентів, мол. %:  $TiO_2 - 3,63 - 8,5$ ;  $P_2O_5 - 2,0 - 3,63$ ;  $Al_2O_3 - 2,0 - 5,25$ ;  $CaO - 2,0 - 5,25$ .

У результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних і перевірки значимості коефіцієнтів були складені рівняння регресії (1–6), які адекватно описують залежності «склад складооснови–властивості».

$$R = 41,2 \cdot x_1 + 17,1 \cdot x_2 + 26,1 \cdot x_3 + 35,4 \cdot x_4 - 17 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1,4 \cdot x_1 \cdot x_3 - 13,6 \cdot x_1 \cdot x_4 + 11,6 \cdot x_2 \cdot x_3 - 11,8 \cdot x_2 \cdot x_4 + 17,4 \cdot x_3 \cdot x_4 - 53,7 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 185,7 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 - 65,1 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 13,2 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 + 268,4 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \quad (1)$$

$$W = 0,14 \cdot x_1 + 0,85 \cdot x_2 + 0,18 \cdot x_3 + 0,38 \cdot x_4 - 1,54 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,2 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,28 \cdot x_1 \cdot x_4 + 1,42 \cdot x_2 \cdot x_3 + 1,26 \cdot x_2 \cdot x_4 + 0,08 \cdot x_3 \cdot x_4 + 1,38 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 3,12 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 2,4 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 - 2,19 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 + 8,36 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \quad (2)$$

$$K_{ДВ} = 45 \cdot x_1 + 52 \cdot x_2 + 56 \cdot x_3 + 51 \cdot x_4 + 6 \cdot x_1 \cdot x_2 + 18 \cdot x_1 \cdot x_3 + 28 \cdot x_1 \cdot x_4 + 0 \cdot x_2 \cdot x_3 + 78 \cdot x_2 \cdot x_4 - 70 \cdot x_3 \cdot x_4 - 99 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 87 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 297 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 219 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 - 1696 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \quad (3)$$

$$K_{ДЗВ} = 60 \cdot x_1 + 14 \cdot x_2 + 67 \cdot x_3 + 64 \cdot x_4 + 192 \cdot x_1 \cdot x_2 - 30 \cdot x_1 \cdot x_3 + 52 \cdot x_1 \cdot x_4 - 22 \cdot x_2 \cdot x_3 + 36 \cdot x_2 \cdot x_4 - 102 \cdot x_3 \cdot x_4 + 66 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 246 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 114 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 633 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 - 2812 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \quad (4)$$

$$\lambda = 625 \cdot x_1 + 700 \cdot x_2 + 617 \cdot x_3 + 620 \cdot x_4 + 150 \cdot x_1 \cdot x_2 + 22 \cdot x_1 \cdot x_3 + 166 \cdot x_2 \cdot x_3 - 60 \cdot x_2 \cdot x_4 + 22 \cdot x_3 \cdot x_4 - 1713 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 696 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 - 150 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 - 537 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 + 6176 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \quad (5)$$

$$L = 20 \cdot x_1 + 19 \cdot x_2 + 24 \cdot x_3 + 21 \cdot x_4 - 10 \cdot x_1 \cdot x_2 - 4 \cdot x_1 \cdot x_3 + 2 \cdot x_1 \cdot x_4 - 10 \cdot x_2 \cdot x_3 - 10 \cdot x_3 \cdot x_4 - 9 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 3 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 45 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 - 3 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 + 136 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \quad (6)$$

У теорії обробки експериментальних даних добре відомі методи побудови регресійних моделей з мінімізацією суми квадратів відхилень експериментальних і розрахункових точок і метод лінійного програмування для пошуку оптимального рішення. Об'єднуючи ці методи, пропонується на основі отриманих математичних моделей для різних властивостей побудувати функцію між складом і сумою квадратів відносних відхилень властивостей від заданого цільового комплексу властивостей. Для знаходження оптимального складу необхідно знайти мінімум такої функції.

$$F = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{y_3 - y_p}{y_3} \right]^2 \rightarrow \min \quad (7)$$

де  $n$  – кількість властивостей;

$y_3$  – задане значення властивості;

$y_p$  – розрахункове значення властивості.

Сучасні програмні засоби, зокрема програма MathCad® фірми MathSoft, дозволяє досить просто вирішити таке завдання.

Для розрахунку використовуємо математичні моделі (1–6), отримані за експериментальними даними в якості локальної функції.

Задаємо бажані значення властивостей і їх вагові коефіцієнти, які дозволять розділити властивості за значимістю в кінцевому результаті розрахунку.

$R$	35	$kR:=1$
$W$	0,13	$kW:=0.1$
$K_{ДВ}$	54	$kK_{ДВ}:=1$
$K_{ДЗВ}$	62	$kK_{ДЗВ}:=1$
$\lambda$	626	$k\lambda:=1$
$L$	21	$kL:=1$

Бажані значення властивостей були визначені як середнє арифметичне значень відповідних властивостей кращих складів №1,6, 7, 13, 15, виділених в результаті експерименту. Функція, яка включає комплекс властивостей має вигляд:

$$F = \left( \frac{R - R(x_1, x_2, x_3, x_4)}{R} \cdot kR \right)^2 + \left( \frac{W - W(x_1, x_2, x_3, x_4)}{W} \cdot kW \right)^2 + \left( \frac{K_{ДВ} - K_{ДВ}(x_1, x_2, x_3, x_4)}{K_{ДВ}} \cdot kK_{ДВ} \right)^2 + \left( \frac{K_{ДЗВ} - K_{ДЗВ}(x_1, x_2, x_3, x_4)}{K_{ДЗВ}} \cdot kK_{ДЗВ} \right)^2 + \left( \frac{\lambda - \lambda(x_1, x_2, x_3, x_4)}{\lambda} \cdot k\lambda \right)^2 + \left( \frac{L - L(x_1, x_2, x_3, x_4)}{L} \cdot kL \right)^2 \quad (8)$$

Задаємо початковий склад в псевдо компонентах та його обмеження:

$$x_1=1 \quad x_2=0 \quad x_3=0 \quad x_4=0$$

$$0 \leq x_1, x_2, x_3, x_4 \leq 1$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$$

На основі літературних даних, вимог стандартів для посудних емалевих фрит для зовнішнього емалювання, обрані межі за розтічністю (35–40 мм) й водостійкістю (витрати на тітування 0,01н НСІ: 0–0,2 г/см<sup>3</sup> – 1–2 гідролітичний клас). Межі оптико-колірних характеристик задавали з урахуванням порівняння візуальної оцінки і величини вказаних характеристик покриттів, які були отримані в результаті численних досліджень, проведених на кафедрі ХТКС.

$$35 \leq R(x_1, x_2, x_3, x_4) \leq 40$$

$$0 \leq W(x_1, x_2, x_3, x_4) \leq 0.20$$

$$50 \leq K_{ДВ}(x_1, x_2, x_3, x_4) \leq 60$$

$$50 \leq K_{ДЗВ}(x_1, x_2, x_3, x_4) \leq 80$$

$$620 \leq \lambda(x_1, x_2, x_3, x_4) \leq 630$$

$$20 \leq L(x_1, x_2, x_3, x_4) \leq 25$$

За допомогою відомих програмних засобів знаходимо оптимальний склад в мінімумі цільової функції  $F$  (8) в псевдокомпонентах:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.7372 \\ 0.0298 \\ 0.0385 \\ 0.1945 \end{bmatrix}$$

Переходимо від складу в псевдокомпонентах до реального складу в мол. % :

$$TiO_2(x_1) = 6.792$$

$$P_2O_5(x_2) = 2.194$$

$$Al_2O_3(x_3) = 2.25$$

$$CaO(x_4) = 3.264$$

Прогнозовані властивості емалі для розрахункового оптимального складу за наявними математичними моделями наступні:

$$R(x_1, x_2, x_3, x_4) = 37 \text{ мм}$$

$$W(x_1, x_2, x_3, x_4) = 0,15 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$$

$$\text{КДВ}(x_1, x_2, x_3, x_4) = 53,081 \%$$

$$\text{КДЗВ}(x_1, x_2, x_3, x_4) = 69,23 \%$$

$$\lambda(x_1, x_2, x_3, x_4) = 628,06 \text{ нм}$$

$$L(x_1, x_2, x_3, x_4) = 20,435 \%$$

Для перевірки отриманих даних в межах близьких до розрахункового оптимального складу було сплавлено декілька емалей. Склоемаль наступного складу, мол. %: ( $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) – 85,5;  $\text{TiO}_2$  – 6,4;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2,1;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,4;  $\text{CaO}$  – 3,6 характеризується властивостями: розтічність – 32 мм, водостійкість (витрати 0,01н HCl) –  $0,06 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ; оптико-колірними показниками покриттів без пігменту: КДВ – 54%; з червоним пігментом №1024:  $\lambda$  – 620 нм,  $L$  – 19%, КДЗВ – 59%. Розроблена безфториста емаль для яскравозабарвлених покриттів пройшла виробничі випробування на ТОВ «Новомосковський посуд» та рекомендована для впровадження в виробництво емалевого посуду.

**Висновки.** У роботі застосували ряд методів побудови регресійних моделей за рахунок мінімізації суми квадратів відхилень експериментальних і розрахункових точок та лінійного програмування з метою отримання безфтористої склоемалі червоного кольору з покращеним комплексом властивостей для зовнішнього покриття посудних виробів.

#### Список літератури

1. Голєус В. И. Расчет температурного интервала формирования стеклопокрытий в зависимости от их химического состава / В. И. Голєус, И. А. Маховская, А. В. Носенко // Вопросы химии и химической технологии. -2005.-№3.-С.58-62.
2. Голєус В. И. Расчет поверхностного натяжения расплавов силикатных и боросиликатных стекол / В. И. Голєус, И. А. Маховская // Сборник тезисов докладов международной научно-технической конференции «Технология и применение

- огнеупоров и технической керамики в промышленности».- Харьков:НТУ «ХПИ». – 2005. – С.66-67.
3. Ryzhova, O. Influence of iron oxides on the properties of unfluoridated enamel frit glass and coatings / Olga Ryzhova, Maxim Khokhlov, Victor Goleus and other // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – №3. – P. 343-347.
  4. Хохлов М. А. Розробка економічно ефективних емалевих покриттів для маловуглецевої сталі / М. А. Хохлов, О. П. Рижова // XXV Міжнародна науково-практична конференція «Економіка та сучасні технології». – Чернівці. – 2015. – С. 15-17.
  5. Гулоян Ю. А. Технология стекла и стеклоизделий / Ю. А. Гулоян. – Владимир: Транзит-Икс, 2003. – 480 с.
  6. Брагина Л. Л. Технология эмали и защитных покрытий / Под ред. Л. Л. Брагиной, А. П. Зубехина – Харьков: НТУ ХПИ; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.

#### References (transliterated)

1. Goleus V.I., Mahovskaya I.A., Nosenko A.V. *Raschet temperaturnogo intervala formirovaniya steklopokrytiy v zavisimosti ot ih himicheskogo sostava* [The calculation of the temperature interval of the formation of the glass coating, depending on their chemical composition], *Voprosyi himii i himicheskoy tehnologii*. 2005. №3. P. 58-62.
2. Goleus V. I., Mahovskaya I. A. *Raschet poverhnostnogo natyazheniya rasplavov silikatnykh i borosilikatnykh stekol* [The calculation of the surface tension of molten silicate and borosilicate glasses], *Sbornik tezisev dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii «Tehnologiya i primenenie ogneuporov i tehniceskoy keramiki v promyshlennosti»*. Harkov:NTU «HPI», 2005, P. 66-67.
3. Ryzhova O., Khokhlov M., Goleus V. *Influence of iron oxides on the properties of unfluoridated enamel frit glass and coatings*: Chemistry & Chemical Technology, 2015, №3, P. 343-347.
4. Khokhlov M., Ryzhova O. *Rozrobka ekonomichno efektyvnykh emalevykh pokryttiv dlia malovuhletsevoi stali* [Development of cost effective enamel coatings for low carbon steel], XXV Mizhnarodna naukovopraktychna konferentsiia «Ekonomika ta suchasni tekhnolohii». 2016. P. 15-17.
5. Guloyan Yu. A. *Tehnologiya stekla i stekloizdeliy* [Glass technology and glass products]. Vladimir: Tranzit-Iks Publ., 2003, 460 p.
6. Bragina L. L., Zubezhina A. P. *Tehnologiya emali i zaschitnykh pokryttiy* [Technology and enamel coatings], Harkov: NTU HPI; Novocheerkassk: YuRGU (NPI), 2003, 484 p.

Надійшла (received) 30.06.16

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Розрахунок складу емалі із заданим комплексом властивостей за допомогою об'єднання різних методів побудови регресійних моделей / О.П. Рижова, М.А. Хохлов, С.Г. Положай // Вісник НТУ «ХПИ».** Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПИ», 2016. – № 22 (1194). – С. 155-160. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Расчет состава эмали с заданным комплексом свойств с помощью объединения различных методов построения регрессионных моделей / О.П. Рижова, М.А. Хохлов, С.Г. Положай // Вісник НТУ «ХПИ».** Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПИ», 2016. – № 22 (1194). – С. 155-160. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Combining different methods for constructing regression models by calculation enamel composition with a predetermined set of properties / O.P. Ryzhova, M.A. Khokhlov, S.G. Polozhay // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment.** – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.155-160. – Bibliogr.: 6. – ISSN 2079-0821.

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Рижова Ольга Петрівна** – кандидат технічних наук, доцент, проректор з науково-педагогічної роботи ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ; тел.: (0562) 47-36-97; e-mail: olga\_ryzhova777@mail.ru.

**Рыжова Ольга Петровна** – кандидат технических наук, доцент, проректор по научно-педагогической работе ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск; тел.: (0562) 47-36-97; e-mail: olga\_ryzhova777@mail.ru.

**Ryzhova Olga Petrivna** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Vice-rector for scientific and pedagogical work SHEI «Ukrainian State University of Chemical Technology», Dnipropetrovsk; tel.: (0562) 47-36-97; e-mail: olga\_ryzhova777@mail.ru.

**Хохлов Максим Андрійович** – кандидат технічних наук, асистент кафедри процесів, апаратів та загальної хімічної технології ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ; тел.: (066) 56-70-396; e-mail: maksim-hohlov1988@mail.ru.

**Хохлов Максим Андреевич** – кандидат технических наук, ассистент кафедры процессов, аппаратов и общей химической технологии ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск; тел.: (066) 56-70-396; e-mail: maksim-hohlov1988@mail.ru.

**Khokhlov Maksym Andreevich** – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), assistant of department of processes, equipment and general chemical technology, SHEI «Ukrainian State University of Chemical Technology», tel.: (066) 56-70-396; e-mail: maksim-hohlov1988@mail.ru.

**Положай Сергій Григорович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник кафедри хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ; тел.: (067) 27-70-213; e-mail: s.polozhaj@mail.ru.

**Положай Сергей Григорович** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химической технологии керамики и стекла ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск; тел.: (067) 27-70-213; e-mail: s.polozhaj@mail.ru.

**Polozhay Sergey Grigorovich** – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), senior researcher of department of ceramics and glass, SHEI «Ukrainian State University of Chemical Technology», tel.: (067) 27-70-213; e-mail: s.polozhaj@mail.ru.

*О. В. САВВОВА, Ю. О. СОБОЛЬ, А. О. ГРИВЦОВА, В. Л. ТОПЧИЙ, Т. В. ШКОЛЬНИКОВА*

### ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ЛІТІЙСИЛКАТНИХ СТЕКОЛ В УМОВАХ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

Проаналізовано властивості різних видів прозорої склокераміки та встановлено перспективність застосування літійсилікатних стекол і склокристалічних матеріалів на їх основі для елементів бронезахисту. Обрано базову систему та корегуючі добавки для синтезу модельних стекол. Вивчено механізм фазоутворення та визначено оптимальні режими термічної обробки стекол. Проведено аналіз впливу складу та кількості кристалічної фази на механічні властивості дослідних матеріалів. Розроблена склокераміка на основі дисилікату літію може бути використана як елемент бронезахисту спеціальної техніки.

**Ключові слова:** склокристалічні матеріали, фазоутворення, термічна обробка, дисилікат літія, елемент бронезахисту.

Проанализированы свойства различных видов прозрачной стеклокерамики и установлена перспективность применения литийсилікатных стекол и стеклокристаллических материалов на их основе для элементов бронезащиты. Выбрана базовая система и корректирующие добавки для синтеза модельных стекол. Изучен механизм фазообразования и определены оптимальные режимы термической обработки стекол. Проведен анализ влияния состава и количества кристаллической фазы на механические свойства опытных материалов. Разработанная стеклокерамика на основе дисиликата лития может быть использована как элемент бронезащиты специальной техники.

**Ключевые слова:** стеклокристаллические материалы, фазообразования, термическая обработка, дисиликат лития, элемент бронезащиты.

The properties of various types of transparent glass ceramics were analysed and the application prospects of lithium-silicate glass and glass-ceramic materials based on it for armor elements were installed. Basic system and corrective additives for the synthesis of model glasses have been chosen. The mechanism of phase formation and the optimal regimes of the glass thermal treatment were determined, which consist in formation of volume-crystallized structure of glass with lithium disilicate and  $\beta$ -spodumene in the amount of 80 vol. %, which allows to provide its high mechanical properties. The influence of the composition and amount of the crystalline phase on mechanical properties of experimental materials are given. Developed glass-ceramics on the lithium disilicate basis can be used as an element of armor protection of special equipment.

**Keywords:** glass ceramic materials, phase formation, heat treatment, lithium disilicate, armor element.

**Вступ.** Тривалий час літійсилікатні стекла та склокристалічні матеріали на їх основі завдяки своїм винятковим фізико-хімічним властивостям знаходили широке застосування при одержанні стоматологічної порцеляни [1]. Зважаючи на можливість отримання з літійсилікатних стекол високоміцних склокристалічних матеріалів на основі дисилікатів літію з регульованими оптичними характеристиками, важливим завданням є встановлення ефективності їх використання як прозорої броні для деталей наземної та авіаційної техніки, а також для виготовлення інших видів портативного захисного спорядження [2].

Особливістю прозорих склокристалічних матеріалів на основі дисилікатів літію [3] та / або шпінелі [4] є поєднання високої механічної міцності для забезпечення стійкості до дії енергоруйнуючих складових та здатності поглинання і розсіювання ударних навантажень.

Однак відомі склокристалічні матеріали на основі системи  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  характеризуються доволі тривалим часом термічної обробки, який, за рекомендаціями А. М. Калініної [5] та даними авторів [6], складають від 100 годин на першій стадії до 20 годин на другій стадії [3], а шпінельвімісні ситали відрізняються високими температурами варки, термічної обробки та порівняно високою щільністю ( $2,7 - 3,0 \text{ г/см}^3$ ) [4, 7] (табл. 1).

Тому? з огляду на перспективність вказаних вище матеріалів та актуальною на сьогоднішній день задачею підвищення рівня захисту спеціальної техніки, яка експлуатується в умовах високих температур та механічних навантажень стає цікавою розробка складів літійсилікатних стекол та одержання

на їх основі в умовах короткотривалої низькотемпературної термічної обробки полегшених бронеситалів.

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика властивостей та режимів термічної обробки прозорих склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію та шпінелі

Показники	Склокристалічні матеріали	
	Дисилікат літію [5]	Шпінель [4, 7]
Основні кристалічні фази		
Щільність $\rho$ , $\text{г/см}^3$	2,35 – 2,45	2,7 – 3,0
Міцність на згин, МПа	38 – 40	
Модуль пружності, ГПа	94	94,5 – 110
Мікротвердість, МПа	6800	10540
Показник тріщиностійкості, $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	0,9 – 1,29	0,8 – 1,3
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, $\text{град}^{-1}$	$(106-114) \cdot 10^{-7}$	$(35-56) \cdot 10^{-7}$
Режими термічної обробки:		
перша стадія, температура, $^{\circ}\text{C}$	480	750 – 850
тривалість, год	100	2
друга стадія, температура, $^{\circ}\text{C}$	630	900 – 1150
тривалість, год	20	4

Важливим етапом розробки склокристалічних матеріалів є дослідження процесів фазоутворення в літійсилікатних стеклах.

Визначення особливостей формування структури літійсилікатних стекол, що знаходиться у взаємозв'язку з їх основними властивостями, впродовж термічної обробки дозволить обрати ефективний технологічний режим для отримання



високоміцних склокристалічних матеріалів з низькою щільністю та відносно невисокою вартістю у порівнянні з широко розповсюдженою прозорою бронєю на основі монокристалів сапфіру [8].

**Мета роботи.** Дослідження механізму кристалізації літійсилікатних стекел в умовах термічної обробки. Для досягнення означеної мети були поставлені наступні завдання:

- аналіз накопиченого досвіду у напрямку створення прозорих склокристалічних матеріалів для елементів бронезахисту деталей наземної і авіаційної техніки;

- обґрунтування вибору базової оксидної системи для одержання склокристалічних матеріалів, дослідження склоутворення в ній та синтез модельних стекел;

- визначення впливу фазового складу на функціональні властивості, що обумовлюють високу міцність матеріалів.

#### Методика проведення експерименту.

В роботі було використано фізико-хімічні методи дослідження отриманих модельних стекел, які дозволили вивчити процеси, що відбуваються у стеклах при термічній обробці, зокрема диференціально-термічний (ДТА), градієнтно-термічний, петрографічний та дилатометричний аналізи. Показники механічних властивостей отримано за допомогою твердомірів ПМТ-3 та ТМВ-1000 та приладу для вимірювання модуля пружності за статичним методом.

#### Результати експерименту та їх обговорення.

Для встановлення області існування вихідних стекел було обрано систему  $R_2O - LiF - CaF_2 - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$  з наступними концентраційними межами її складаючих, мас. %:  $R_2O$  ( $\Sigma Na_2O, K_2O, Li_2O$ ) – 13,2÷20,0;  $LiF$  – 0,0÷3,5;  $RO$  ( $\Sigma MgO, ZnO$ ) – 0,0÷7,0;  $CaF_2$  – 0,0÷2,5;  $RO_2 - \Sigma TiO_2, ZrO_2 - 0,0÷11,0$ ;  $R_2O_3 - \Sigma Al_2O_3, B_2O_3 - 0,0÷7,0$ ;  $P_2O_5 - 0,0÷3,48$ ;  $SiO_2 - 50,0÷71,8$ ;  $MnO_2 - 0,0÷4,0$ ;  $CeO_2 - 0,0÷0,5$  та  $La_2O_3 - 0,0÷5,0$ . (рис. 1.) В даній системі синтезовано склади модельних стекел серії СЛ як основи для одержання склокристалічних матеріалів. Крім того, для регулювання кристалізаційної здатності та оптичних показників до складу додатково вводили, мас. % :  $MnO_2 - 1,5-4,0$ ;  $CeO_2 - 0,5$ ;  $La_2O_3 - 2,0-5,0$ .

Стекел серії СЛ були зварені в однакових умовах при 1200–1550 °С в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі. За даними ДТА для модельних стекел серії СЛ, температури та інтервал склування визначається їх плавкісними властивостями та складає 480 – 560 °С (рис. 2). Ендоефект, що спостерігається для даних стекел при температурах 300 – 380 °С, пов'язаний з видаленням залишкових напруг. Для скла СЛ-6 при температурі 620°С спостерігається зі значною інтенсивністю високий пік екзоэффекту, який може відповідати кристалізації дисилікату літію. Для стекел СЛ-1 та СЛ-5 екзоэффекти при температурах 700, 650 °С відповідно є характерними для метасилікату літію та  $\beta$ - сподумену. Остаточне формування ситалізованої

структури та заліковування тріщин для стекел СЛ-5 та СЛ-6 відбувається при температурах 800 та 840 °С.

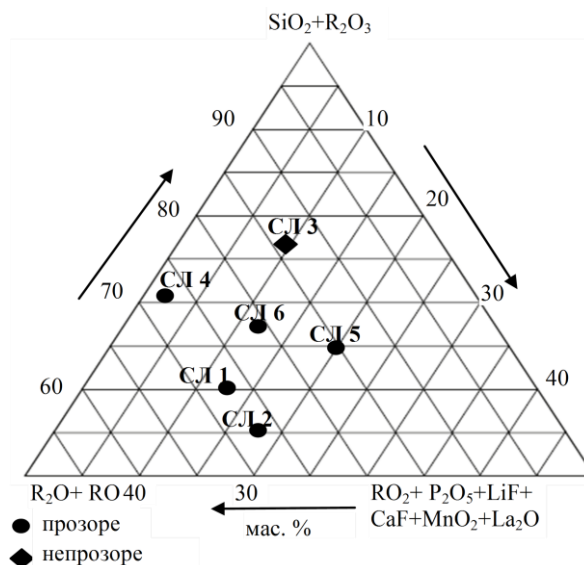


Рис. 1 – Дослідна псевдопотрійна система  $\Sigma R_2O, RO - \Sigma SiO_2, R_2O_3 - \Sigma P_2O_5, LiF, CaF, MnO_2, La_2O_3$ .

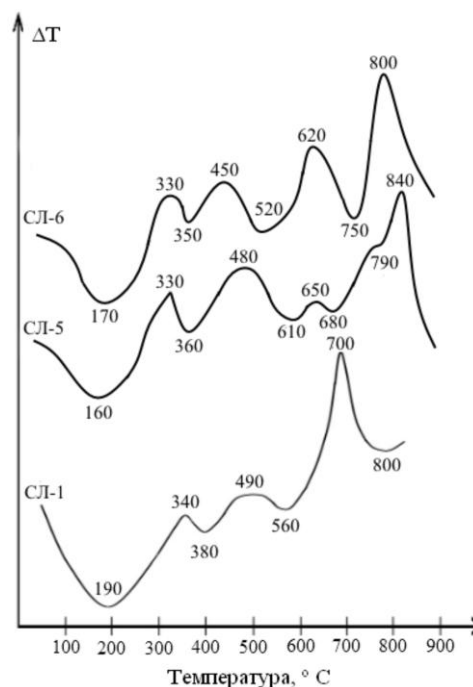


Рис. 2 – Термограми модельних стекел.

В цілому високі та вузькі піки екзоэффектів для дослідних стекел можуть свідчити про формування тонкодисперсної структури з наступним протіканням об'ємної кристалізації при підвищенні температури. Близькість першого екзоэффекту до ендоефекту пов'язано з проходженням кристалізації скломатеріалу при його високій в'язкості поблизу температури розм'якшення, яка дозволяє передбачити, що ситалізація зразку буде проходити без його деформації. Перед максимумом, який відповідає незворотному процесу кристалізації, завжди є мінімум, який пов'язаний з ендотермічними



початковими зворотними стадіями процесу кристалізації.

За даними рентгенофазового аналізу модельні стекла після варки є прозорими, окрім скла СЛ-3, та рентгеноаморфними. Петрографічний аналіз стекел показав, що у їх складі присутні неоднорідності, які можуть мати флукуаційну природу. Саме це дозволяє припустити, що в процесі наступної термічної

обробки даних стекел може утворитись зміцнена тонкодисперсна структура.

Після одностадійної витримки впродовж 6 годин в градієнтній печі з температурою 400–800 °С дослідні склокристалічні матеріали характеризуються наявністю кристалічних фаз метасилікату літію (СЛ-1, СЛ-2, СЛ-4),  $\beta$ -сподумену (СЛ-4, СЛ-5, СЛ-6),  $\beta$ -евкрититу, бадделейту (СЛ-3), силікатів літію та магнію (СЛ-4) та дисилікату літію (СЛ-6) (рис. 3).

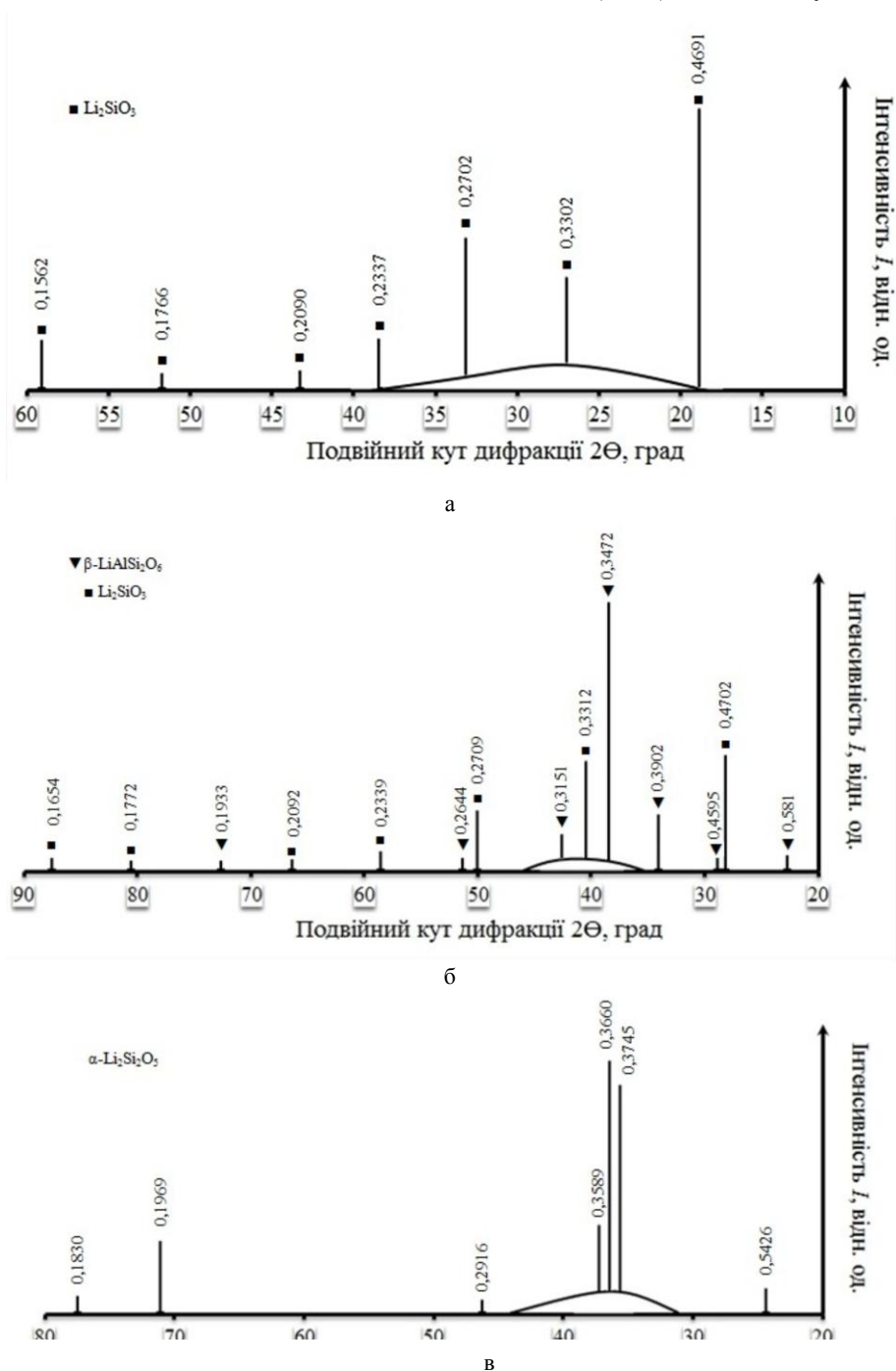


Рис. 3 – Штрих-рентгенограми модельних стекел: а – СЛ-1, б – СЛ-5, в – СЛ-6.

Вибір режимів термічної обробки для даних стекел базувався на основі загально прийнятих принципів проектування ситалів з урахуванням використання скляної технології їх отримання [9]. Одержані склокристалічні матеріали серії СЛ в

умовах низькотемпературної термічної обробки характеризуються об'ємною тонкодисперсною кристалізацією високоміцних кристалічних фаз дисилікату літію або  $\beta$ -сподумену (табл.2).

Таблиця 2 – Технологічні параметри та характеристика основної кристалічної фази розроблених склокристалічних матеріалів

Маркування дослідних зразків	Технологічні параметри		Характеристика основної кристалічної фази
	Температура варки, °С, тривалість, год.	Режим термообробки	
СЛ-5	1350 °С, 6 год.	I стадія 610 °С, 10 год. II стадія 650 °С, 4 год. III стадія 840 °С, 1 год.	β-сподумен, 40 об. %, метасилікат літію, 30 об. %
СЛ-6	1240 °С, 8 год.	I стадія 520 °С, 10 год. II стадія 620 °С, 4 год. III стадія 800 °С, 1 год.	дисилікат літію, 70 об. % β-сподумен, 10 об. %

Саме при низькотемпературній кристалізації скло автоматично «обирає» першими ті метастабільні кристалічні фази, які найбільш легко змочуються склою, і, як наслідок, міцніше зв'язані зі склою. При тривалих високотемпературних витримках відбувається перекристалізація в стабільні фази, наявність яких дозволить забезпечити необхідні

функціональні властивості склокристалічних матеріалів. Встановлено, що формування об'ємно-закристалізованої тонкодисперсної структури скла з наявністю дисилікату літію та β-сподумену у кількості 80 об. % для скла СЛ-6 дозволяє забезпечити його високі механічні властивості (табл. 3).

Таблиця 3 – Експлуатаційні властивості розроблених склокристалічних матеріалів

Маркування дослідних зразків	Механічні властивості				$\alpha \cdot 10^7$ , град <sup>-1</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
	H, ГПа	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	HV, ГПа	E, ГПа		
СЛ-5	7,5	2,6	7,2	80	40,5	2,345
СЛ-6	8,4	3,0	8,28	93	72,3	2,450

Якраз поєднання вказаних властивостей поряд з їх низькою щільністю дозволить використовувати їх як основу при розробці матеріалів у складі композиційних бронееlementів, що будуть забезпечувати одночасно захист від дії куль та уламків і виконувати роль демпфера.

**Висновки.** У результаті проведених досліджень надано області застосування літійсилікатних стекол та встановлено перспективність їх використання як елементів підвищення надійності захисту спеціальної техніки. Обґрунтовано вибір вихідної літійалюмосилікатної системи  $R_2O - LiF - CaF_2 - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ . та обмежено області в них для синтезу модельних стекол серій СЛ на основі дисилікату літію або β-сподумену. Досліджено механізм кристалізації літійсилікатних стекол в умовах термічної обробки. Визначено технологічні параметри одержання високоміцних полегшених склокристалічних матеріалів, а також режими низькотемпературної термічної обробки, необхідні для формування тонкокристалічної взаємозв'язаної структури. Встановлено, що розроблені склокристалічні високоміцні полегшені матеріали, які характеризуються високими експлуатаційними властивостями за рахунок формування ситалізованої структури скла з наявністю дисилікату літію, можуть бути використані як основа при розробці прозорої броні для деталей наземної техніки.

#### Список літератури

1. Тимошенко М. В. Керамические материалы : учебно-метод. пособие / М. В. Тимошенко. – Минск : БГМУ, 2008. – 27 с.

- Rudoï B. L. Pat. 4473653, USA. Ballistic-resistant glass-ceramic and method of preparation / B. L. Rudoï. – 1984.
- Darrant J. G. Pat. 2379659, GB. Making a transparent glass-ceramic armour / J. G. Darrant, Ch. Thompson; Alstom Inc. – 2003.
- Pinckney L. R. Pat. 7875565, USA. Transparent glass-ceramic armor / L. R. Pinckney, Jian-Zhi Jay Zhang, C. F. Cline; Corning Inc. – 2011.
- Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах : научное издание / Ин-т химии силикатов АН СССР ; ред.: Н. А. Торопов, Е. А. Порай-Кошиц. – М. ; Л. : Наука, 1965. – 259 с.
- Ramisetty M. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend / M. Ramisetty, S. Sastri, U. Kashalikar, L. M. Goldman [et.al] // American Ceramic Society Bulletin. – 2013. – Vol. 92, № 2. – P. 20–25.
- Beall G. H. Pat. 5476821, USA. High modulus glass-ceramics containing fine grained spinel-type crystals / G. H. Beall, L. R. Pinckney; Corning Inc. – 1995.
- Rioux J. Transparent Armor / J. Rioux, Ch. Jones, M. Mandelartz, V. Pluen // Advanced Materials & Processes. – 2007. – Vol. 165, Issue 10. – P. 31–33.
- Катализирующая кристаллизация стекол / науч. ред. И. Д. Тыкачинский, Я. А. Федоровский, Б. Г. Варшал. – Москва : Государственный научно-исследовательский институт стекла, 1982. – 175 с.

#### References (transliterated)

- Timoshenko M. V. *Keramicheskie materialy* [Ceramic materials] / M. V. Timoshenko. Minsk, BSMU Publ., 2008, 27 p.
- Rudoï B. L. *Ballistic-resistant glass-ceramic and method of preparation*. Patent USA, no. 4473653, 1984.
- Darrant J. G., Thompson Ch. *Making a transparent glass-ceramic armour*. Patent GB, no. 2379659, 2003.
- Pinckney L. R., Jay Zhang Jian-Zhi, Cline C. F. *Transparent glass-ceramic armor*. Patent USA, no. 7875565, 2011.
- N. A. Toropov, E. A. Poray-Koshits, ed. *Strukturnye prevrashheniya v steklakh pri povyshennykh temperaturakh* [Structural Transformations in Glasses at High Temperatures]. Moscow, Leningrad, Nauka Publ., 1965, 259 p.

6. Ramisetty M., Sastri S., Kashalikar U., Goldman L. M. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend. *American Ceramic Society Bulletin*. 2013, vol. 92, no. 2, pp. 20–25.
7. Beall G. H., Pinckney L. R. *High modulus glass-ceramics containing fine grained spinel-type crystals*. Patent USA, no. 5476821, 1995.
8. Rioux J., Jones Ch., Mandelartz M., Pluen V. Transparent Armor. *Advanced Materials & Processes*. 2007, vol. 165, no. 10, pp. 31–33.
9. Tykachynskiy I. D., Fedorovskiy Ya. A., Varshal B. G., eds. *Katalizirovannaya kristallizatsiya stekol* [Catalyzed Crystallization of Glass]. Moscow, SSRIG Publ., 1982, 175 p.

*Надійшла (received) 01.07.16*

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Дослідження механізму кристалізації літійсилікатних стекел в умовах термічної обробки / О. В. Саввова, Ю. О. Соболев, А. О. Гривцова, Топчий В. Л., Т. В. Школьнікова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 161-165. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Исследование механизма кристаллизации литийсиликатных стекел в условиях термической обработки / О. В. Саввова, Ю. О. Соболев, А. А. Гривцова, Топчий В. Л., Т. В. Школьнікова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 161-165. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Investigation of mechanism of the lithiumslicate glasses crystallization during thermal treatment / O. V. Savvova, Yu. O. Sobol, A. O. Gryvtsova, V. L. Topchiy, T. V. Shkol'nikova // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.161-165. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Саввова Оксана Вікторівна** – доктор технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: +38(057)7076878; e-mail: savvova\_oksana@ukr.net.

**Саввова Оксана Вікторівна** – доктор технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: +38(057)7076878; e-mail: savvova\_oksana@ukr.net.

**Savvova Oksana Viktorivna** – Doctor of Technical Sciences, Associate professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, senior research assistant at the Department of the Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology; tel.: +38(057)7076878; e-mail: savvova\_oksana@ukr.net.

**Соболев Юлія Олегівна** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: +38(057)7076878; e-mail: ulya-sobol@ukr.net.

**Соболев Юлия Олеговна** – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», младший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: +38(057)7076878; e-mail: ulya-sobol@ukr.net.

**Sobol Yuliya Olegivna** – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, junior research associate at the Department of the Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology; tel.: +38(057)7076878; e-mail: ulya-sobol@ukr.net.

**Гривцова Анастасія Олександрівна** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: +38(057)7076878; e-mail: : anastasiya\_grivcova@mail.ru.

**Гривцова Анастасія Александровна** – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: +38(057)7076878; e-mail: anastasiya\_grivcova@mail.ru.

**Gryvtsova Anastasiya Oleksandrivna** – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, student; tel.: +38(057)7076878; e-mail: anastasiya\_grivcova@mail.ru.

**Топчий Віталій Леонідович** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», начальник лабораторії факультету військової підготовки ; тел.: +38(057) 372-61-67.

**Топчий Виталий Леонидович** – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», начальник лаборатории факультета военной подготовки; тел.: +38(057) 372-61-67.

**Topchiy Vitaliy** – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Chief of science laboratory of Department of military education; tel.: +38(057)7076878;

**Школьнікова Тетяна Василівна** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії; тел.: +38(057)7076878; e-mail: itg@ukr.net.

**Школьнікова Татьяна Васильевна** – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры общей и неорганической химии; тел.: +38(057)7076878; e-mail: itg@ukr.net.

**Shkol'nikova Tetyana Vasylyvna** – Candidate of Technical Sciences, Associate professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, associate professor at the Department of the General and Inorganic Chemistry; tel.: +38(057)7076878; e-mail: itg@ukr.net.  
УДК 666.266.6

**О.В. САВВОВА, Г.К. ВОРОНОВ, Л.С. КУРАШ, А.Р. ЗДОРИК, Д.П. НОВИКОВ**

## ПЕРСПЕКТИВНІ НАПРЯМКИ РОЗРОБОК СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МАГНІЙАЛЮМОСИЛКАТНИХ СТЕКОЛ

Проаналізовано сучасний стан розробок та застосування кордієритових склокристалічних матеріалів та встановлено перспективність їх застосування як елементів композиційної броні. Обрано систему критеріїв одержання комбінованої броні та обґрунтовано вибір вихідної системи  $K_2O - RO - RO_2 - P_2O_5 - R_2O_3 - SiO_2$  для синтезу магнійалюмосилікатних стекел. Встановлено, що спроектовані магнійалюмосилікатні стекла можуть бути використані як основа при розробці кордієритових ситалів для композиційних навісних елементів неброньованої техніки.

**Ключові слова:** склокристалічні матеріали, магнійалюмосилікатні стекла, кордієрит, навісні елементи неброньованої техніки

Проанализированы современные разработки и применения кордиеритовых стеклокристаллических материалов и установлена перспективность их применения в качестве элементов композиционной брони. Выбрана система критериев получения комбинированной брони и обоснован выбор исходной системы  $K_2O - RO - RO_2 - P_2O_5 - R_2O_3 - SiO_2$  для синтеза магнийалюмосиликатных стекел. Установлено, что спроектированные магнийалюмосиликатные стекла могут быть использованы в качестве основы при разработке кордиеритовых ситаллов для композиционных навесных элементов небронированной техники.

**Ключевые слова:** стеклокристаллические материалы, магнийалюмосиликатные стекла, кордиерит, навесные элементы небронированной техники.

Contemporary developments and applications of cordierite glass-ceramic materials and perspectiveness of their application as elements of modern composite armor were analyzed. System of criteria for obtaining combined armor was selected, and the choice of the initial  $K_2O - RO - RO_2 - P_2O_5 - R_2O_3 - SiO_2$  system for synthesis of aluminosilicate glasses was substantiated. Using calculated criteria of crystallization ability and structural strength of glasses, the compositional region for the synthesis of model glasses in this system has been determined. It has been established that magnesium aluminosilicate glasses may be used as the base in developing cordierite glass-ceramics for attached composite elements of unarmored vehicles.

**Key words:** glass ceramic materials, magnesium aluminosilicate glasses, attached elements of unarmored vehicles.

**Вступ.** Тривалий час особлива увага при вивченні технічних ситалів приділяється склокристалічним матеріалам, які отримують на основі системи  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  (MAS). Завдяки кристалізації в стеклах наведеної системи кристалічних фаз  $\alpha$ -кордієриту, шпінелі, сапфірину, муліту та ін. склокристалічні матеріали на основі стекел системи MAS характеризуються оптимальним поєднанням хімічних, діелектричних та термомеханічних властивостей [1].

Поряд з високими експлуатаційними характеристиками вказані склокристалічні матеріали мають високі технологічні властивості, що дозволяють використовувати їх при виробництві крупногабаритних виробів, виробів складної геометричної форми і високоточних розмірів, виробів з різним рівнем пористості від нульової до 50÷70 об. %. Саме високі експлуатаційні характеристики в поєднанні з технологічністю і економічною ефективністю дозволяють віднести склокристалічні матеріали на основі стекел системи MAS до ряду особливо перспективних силікатних матеріалів.

Починаючи з 50-х років минулого сторіччя, термостійкі високоміцні кордієритові ситали пірокерам 9606 (США) [2] та АС-370 (Україна) [3] (табл.1) з високими значеннями механічних показників, опором корозії до окиснення при підвищених температурах, які поєднуються з їх зниженою вагою, активно використовуються при розробці авіаційних і аерокосмічних матеріалів.

Значний внесок у розробку та впровадження у виробництво склокристалічних матеріалів, на

основі стекел системи MAS зробили науковці корпорації Corning N.Y. (США) (див. табл.1). Так, ними була розроблена кордієритова склокераміка для виготовлення елементів світлодіодних ламп [4].

У електронній техніці склокристалічні матеріали системи MAS на основі шпінелі ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) та енстатиту ( $MgO \cdot SiO_2$ ) застосовувались переважно як ізолятори, наприклад, як підкладки мікросхем основної складової твердих магнітних дисків для зберігання інформації [1]. При цьому використовуються такі властивості цих матеріалів, як низькі значення електропровідності і діелектричних втрат, стабільна діелектрична проникність, достатня електрична міцність у поєднанні з механічною міцністю і стійкістю до агресивних середовищ та радіації.

Компанією Minolta Co., Ltd. (США) розроблені склади склокераміки для підкладок магнітних носіїв інформації з основною кристалічною фазою енстатит і/або його твердого розчину. Склокераміка має високий модуль Юнга, міцність, теплостійкість і забезпечує можливість отримання гладкої, однорідної поверхні і відносно дешевий спосіб виробництва [5].

Зносостійкі склокристалічні матеріали з вмістом як основної кристалічної фази кордієриту ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) використовуються для деталей насосів, елементів поршневих двигунів, підшипників, деталей текстильного обладнання та як ріжучий інструмент [6].

Пористі ситали кордієритового складу використовують як субстрати каталізатора, фільтри

[7] і як носії в біотехнології. Так, авторами [8] спіканням і кристалізацією скляних порошків кордієритового складу отримані матеріали з відкритою поруватістю до 45 %. Для застосування в фотоніці використовують прозорі лугостійкі склокристалічні матеріали на основі стекел системи  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O}$ , легованої  $\text{Cr}^{4+}$ . Дана склокераміка містить до 30 % форстериту ( $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ ) і склокерамічного волокна [9].

Особливістю ситалів в системі MAS є їх висока здатність без деформації витримувати нагрівання до певної температури. Для підвищення вогнетривкості ситалу необхідно забезпечити наявність в ньому найбільш тугоплавкої кристалічної фази і гранично зменшити кількість склофази (< 10 об. %) [1]. Кордієритові ситали мають температуру деформації в межах  $1275\div 1370$  °C, причому ця температура зростає зі збільшенням кількості  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у їх складі. Саме тому вказані ситали знайшли широке застосування як вогнетривкі матеріали в силікатній промисловості [10 – 12].

Останні досягнення при розробці нових склокристалічних матеріалів на основі магнійалюмосилікатних стекел стосуються, зокрема, створення високоміцних ситалів для захисту від високоенергетичних засобів ураження. Розробка високоефективної прозорої броні на основі шпінелі з високою механічною міцністю, яка застосовується для осклюдання оглядових вікон транспортних засобів проводиться провідними науковцями компанії Surmet Corp. (Burlington, Mass.) [13]. Кордієритові склокристалічні матеріали, розроблені вченими компанії Ceramic Developments, Ltd., як елементи композиції є ефективним захистом від високоенергетичних засобів ураження з високою проникаючою здатністю [14].

В Україні більшість робіт, присвячених проблемам синтезу високоміцних матеріалів для засобів локального та індивідуального бронезахисту, стосується кераміки. Серед них вагомими є праці Лободи П.І. (НТУУ «КПІ»), Прокопів М.М. («Керамтех ЛТД»), Тимофеева Л.А. (Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАНУ), Семченко Г.Д. (НТУ «ХПІ») [15].

Значний внесок при проектуванні, створенні технології і налагодженні виробництва броньованих кераміко-полімерних конструкцій належить ІПМ НАН України, де вперше в Україні створено виробничу дільницю з випуску кераміко-полімерних броньованих плит мозаїчної структури з використанням методу реакційного спікання керамік з карбиду кремнію [15]. Однак керамічні матеріали поряд з функціональною ефективністю або характеризуються відносно невисокою вартістю при високій щільності (корундова кераміка,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), або високою вартістю при низькій щільності (кераміка на основі  $\text{V}_4\text{C}$ ) та складністю технологічного процесу виробництва.

Поряд з цим, більшість вітчизняних розробок бронееlementів відносяться до матеріалів для індивідуального бронезахисту. У разі використання згаданих матеріалів для бронелістів силового корпусу

їх ресурс від дії динамічних навантажень буде незначним. З врахуванням неможливості заміни при пошкодженні засобом ураження або відновлення при локальному руйнуванні матеріали для індивідуального бронезахисту не можуть бути використані як конструкційні [16].

На сьогоднішній день для вирішення задач підвищення захищеності при модернізації машин необхідною умовою безпечного функціонування неброньованої техніки є застосування полегшених навісних бронееlementів. Найбільш перспективними є варіанти установки додаткових пластин з композитної броні з підвищеною ударною в'язкістю. Це дасть змогу повністю вирішити проблему захищеності від кінетичних способів ураження, зокрема, заброневої поразки вторинними осколками [17].

Таблиця 1 – Відомі вітчизняні та закордонні кордієритові склокристалічні матеріали та їх області застосування

№ п/п	Назва	Властивості	Автор, власник розробки, рік	Область застосування
1	АС-370 (СТМ-1)	$\rho = 2,5 \div 2,84$ г/см <sup>3</sup> $\alpha = 48 \cdot 10^{-7}$ °C <sup>-1</sup> $\sigma_{\text{випли}} = 179$ МПа $E = 132 \div 157$ ГПа $HV = 9807 \div 11768$	В.О. «Автоскло», [2]	Антенні обтічники
2	Пірокерам 9606	$\rho = 2,6 - 2,61$ г/см <sup>3</sup> $\alpha = 57 \cdot 10^{-7}$ °C <sup>-1</sup> $\sigma_{\text{випли}} = 182$ МПа $E = 121$ ГПа $\epsilon = (5,58 \div 5,62) \cdot 10^6$ Гц $\lg \rho = 10$ Ом·м $\text{tg} \delta = (15 \div 24) \cdot 10^{-4}$ Гц	С.Д. Стуки Corning N.Y., 1956, [3]	Кожухи антен радіолокаторів, антенні обтічники
3	Склокераміка	$\alpha = 5 \cdot 10^{-7}$ °C <sup>-1</sup>	George H. Beall, Corning N.Y., 2014 [4]	Елементи світлодіодних ламп
4	Міцна кордієритова склокераміка	$\rho = 2,63 \div 2,76$ г/см <sup>3</sup> , $\alpha = (27,1 \div 30,1) \cdot 10^{-7}$ °C <sup>-1</sup> $HK = 852 \div 855$ $K_{IC} = 2,5 \div 3,8$ МПа·м <sup>0,5</sup>	George H. Beall, Corning N.Y., 2008 [6]	Елементи поршневіх двигунів та ріжучий інструмент
5	Кордієритова склокераміка з низьким ТКЛ	$\alpha = (4,0 \div 19,2) \cdot 10^{-7}$ °C <sup>-1</sup>	Gregory A. Merkel Corning N.Y., 1999, [7]	Фільтри, субстрат каталізатора
6	Кордієритова склокераміка	$\alpha = (13 \div 18) \cdot 10^{-7}$ °C <sup>-1</sup>	David M. Mille Corning N.Y., 1980, [10]	Вогнетривкі матеріали
7	Марганцева кордієритова склокераміка	$\alpha = (14,5 \div 41,0) \cdot 10^{-7}$ °C <sup>-1</sup> $\text{Log } \rho = 8,33 \div 13,44$	William H. Armistead, Corning N.Y., 1980 [11]	Непроникна високощільна на вогнетривка матеріал
8	Кордієритова склокераміка	$\sigma_{\text{ст}} = 50 \div 200$ МПа; $\alpha = (28,4 \div 57,7) \cdot 10^{-7}$ °C <sup>-1</sup> $\rho = 2,5 - 2,6$ г/см <sup>3</sup>	Omar A. Alharbi, Riyadh, 2012 [12]	Вогнетривкі матеріали
9	Бронематеріал	$\rho = 2,7 \div 3,1$ г/см <sup>3</sup> ; $HK = 608 \div 1100$ ; $E = 105 \div 150$ ГПа; $\sigma_{\text{згин}} = 175 \div 229$ МПа	R.W. Jones Ceramic Developments, Ltd., 1991 [14]	Бронееlementи для локального та індивідуального захисту

Серед відомих матеріалів вказаного призначення ефективного використання набула легка броня від куль малокаліберної стрілкової зброї MEXAS-L (IBD Deisenroth Engineering, Німеччина), яка встановлюється на неброньованих машинах, наприклад військових вантажівках. Призначення керамічного шару з оксиду алюмінію полягає в руйнуванні кулі або снаряду і розподілі кінетичної енергії по більшій площі підставки, залишкова енергія поглинається огранотекстолітовим шаром. Разом з тим значна область руйнувань керамічного шару, поряд зі значними деформаціями підкладки у місці удару, зокрема, у вигляді розшарувань на значній площі, обумовлюють низьку життєздатність керамічної броні при обстрілі.

Вирішенням цієї проблеми є використання склокристалічних матеріалів, які можуть одночасно виконувати роль енергоруйнуючого та енергопоглинаючого шару та можуть бути застосовані як елементи сучасної композиційної навісної броні. Тому на сьогодні в Україні питання з технологічних розробок відносно полегшених навісних композиційних елементів бронезахисту для неброньованої техніки на основі високоміцних низьковартісних склокристалічних матеріалів є актуальним та потребує подальших досліджень.

**Мета роботи.** Дослідження перспективних напрямків розробок склокристалічних матеріалів на основі системи MAS та проектування складів ситалів з високими захисними властивостями.

**Методика проведення експерименту.** В роботі було використано розрахункові методи: оцінки здатності стекол до кристалізації за коефіцієнтом кристалічності ( $K_{кр}$ ) та структурної міцності матеріалів за показниками  $f_{Si}$ ,  $\Psi_B$  та  $\Psi_{Al}$ .

**Результати експерименту та їх обговорення.** Особливістю кордієритових склокристалічних матеріалів є поєднання високої механічної міцності для забезпечення стійкості до дії енергоруйнуючих факторів та здатності поглинати та розсіювати ударні навантаження, вогнестійкості, хімічної стійкості, відносно низької щільності та невисокої вартості. Наявність у структурі матеріалу еластичної скломатриці, яка забезпечує релаксацію напруг та розсіювання енергії удару, дозволяє використовувати цей матеріал не тільки як руйнуючий, але і як демпферний шар.

На противокульну та осколкову стійкість комбінованої броні позитивно впливають такі характеристики кордієритового ситалу:

- щільність ( $\rho = 2,5 \div 2,6 \text{ г / см}^3$ ) – визначає масові характеристики бронезахисту;
- твердість ( $HV = 9000 \div 12000 \text{ МПа}$ ) – визначає ефективність руйнування бронебійного сердечника при взаємодії зі склокерамікою;
- міцність на стиснення ( $\sigma_{ст} = 650 \div 850 \text{ МПа}$ ) – впливає на живучість броні при обстрілі;
- ударна в'язкість ( $K_{CU} = 5 \div 6 \text{ кДж/м}^2$ ), в'язкість руйнування ( $K_{IC} = 2,5 \div 4,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ) – визначає живучість броні при обстрілі та експлуатаційну живучість;

-модуль пружності ( $E = 100 \div 120 \text{ ГПа}$ ) – визначає хвильову картину, швидкість поширення хвиль напружень в перешкоді;

-інтеркристалічний характер руйнування склокераміки – визначає можливість енергопоглинання.

- термічна стійкість ( $\alpha_{(20-320 \text{ }^\circ\text{C})} \cdot 10^7 = 11 \div 57 \text{ град}^{-1}$ ) – вогнестійкість ( $700 \div 750 \text{ }^\circ\text{C}$ , 15 хв.) – визначає здатність до дії відкритого полум'я;

- дієтрична постійна ( $\epsilon = 5,6 \div 8,3$ ,  $f=10^{10} \text{ Гц}$ ), тангенс кута діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta = 0,02$ ,  $f=10^{10} \text{ Гц}$ ) – визначає можливість використання склокераміки як матриці при одержанні радіопоглинаючих матеріалів для маскуванню засобів озброєння та військової техніки від спостереження радіолокаційними засобами.

Експериментальне втілення вказаних критеріїв дозволить забезпечити необхідний ступінь бронезахисту (STANAG 4569 рівень I – III) за рахунок використання ситалу, як частини навісного композиційного бронеелементу. При цьому вага та вартість таких бронеелементів повинна бути суттєво нижчою за вартість повністю керамічних бронеелементів.

Для одержання захисних склокристалічних матеріалів скломатриця повинна відповідати комплексу наступних вимог: здатністю до тонкодисперсної об'ємної кристалізації з утворенням високоміцних кристалічних фаз ( $\alpha$ -кордієриту, шпінелі, муліту) в умовах двостадійної термічної обробки; щільністю не вище за  $2,6 \text{ г/см}^3$ ; високою термо- та вогнестійкістю.

Для встановлення області існування вихідних стекол було обрано систему  $\text{K}_2\text{O} - \text{RO} - \text{RO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . В ній було обмежено область в наступних концентраційних межах мас. %:  $\text{K}_2\text{O} 2,0 \div 7,0$ ;  $\text{RO} - \text{MgO} 9,0 \div 14,0$ ;  $\text{CaO} 2,0 \div 5,5$ ;  $\text{ZnO} 2,0 \div 2,5$ ;  $\text{SrO} 2,0 \div 4,0$ ;  $\text{RO}_2 - \text{TiO}_2 2,0 \div 8,0$ ;  $\text{ZrO}_2 2,0 \div 2,5$ ;  $\text{CeO}_2 0,0 \div 0,5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 20,0 \div 30,0$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 0,0 \div 5,0$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 0,0 \div 3,0$ ;  $\text{SiO}_2 45,0 \div 53,0$ .

В даній системі синтезовано склади модельних стекол серії КСК як основи для одержання склокристалічних матеріалів. Стекла серії КСК були зварені в однакових умовах при  $1550 \div 1600 \text{ }^\circ\text{C}$  в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі. Співвідношення фазоутворюючих оксидів  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$  в модельних стеклах є близьким до стехіометричного кордієриту. Для одержання об'ємно закристалізованої структури стекол було обрано каталізатори кристалізації  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{ZnO}$ .

Введення  $\text{CeO}_2$  дозволить забезпечити протікання нуклеації та утворення кристалічних фаз в області більш низьких температур. Наявність  $\text{P}_2\text{O}_5$  у структурі стекол дозволяє зменшити деформацію зразку та напруги, які виникають при поглинанні енергії удару. Для підвищення ударної в'язкості до складу стекол вводили  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Введення  $\text{B}_2\text{O}_3$  та  $\text{K}_2\text{O}$  знижує щільність та структурну в'язкість стекол, що є важливою умовою одержання технологічних полегшених ситалів. Розрахункові

значення структурних коефіцієнтів  $\Psi_B > 1$  та  $\Psi_{Al} > 1$  усіх модельних стекел свідчить про переважну наявність тетрадрів  $[BO_4]$  та  $[AlO_4]$  у їх структурі, що разом зі значеннями  $f_{Si}$  в межах 0,4 є передумовою високої міцності їх структури. Крім цього, значення їх кристалізаційної здатності  $K_{kp} = 2.14 \div 3.49$  вказує на можливість одержання на їх основі склокристалічні матеріали з високим ступенем механічної міцності.

**Висновки.** Проаналізовано області застосування магнійсилікатних стекел та встановлено перспективність їх використання як компонентів засобів підвищення надійності захисту спеціальної техніки.

Обрано систему критеріїв одержання комбінованої броні та обґрунтовано вибір вихідної системи  $K_2O - RO - RO_2 - P_2O_5 - R_2O_3 - SiO_2$  для синтезу склокристалічних матеріалів. З використанням розрахункових критеріїв кристалізаційної здатності та структурної міцності стекол було встановлено область складів в даній системі для синтезу модельних стекел.

Встановлено, що спроектовані стекла можуть бути використані як основа при розробці кордієритових ситалів для композиційних навісних елементів неброньованої техніки.

#### Список литературы

- Брагіна Л. Л. Структура та властивості склокристалічних матеріалів : монографія / Л. Л. Брагіна, О. В. Саввова, О. В. Бабіч, Ю. О. Соболев. – Х. : ООО "Компанія СМІТ", 2016. – 253 с.
- Бекренев Н. В. Керамика и ситаллы в приборостроении. Свойства. Технологические процессы обработки. Инструменты : учеб. пособие / Н. В. Бекренев, Р. С. Великанов, О. А. Дударева; под ред. проф. В. Н. Лясникова. – Саратов : Сарат. гос. техн. ун-т, 2006. – 128 с.
- Хамицаев А. С. Теплофизические характеристики и зависимость свойств конструкционной керамики от температуры / А. С. Хамицаев // Авиационно-космическая техника и технология. – 2004. – № 5 (13). – С. 42–53.
- Beall G. H. Pat. 2014/0001485 A1, USA. Glass-ceramic substrates for semiconductor processing / G. H. Beall, J. G. Couillard; Corning Inc. – 2014.
- Nagana Hideki Pat. 6649549, USA. Glass composition for crystallized glass / Nagana Hideki, Yuki Hiroshi, Mori Toshihara, Kawai Hideki; Minolta Co., Ltd. – 2003.
- Beall G. H. Pat. 7465687 B2, USA. Tough cordierite glass-ceramics / G. H. Beall.; Corning Inc. – 2008.
- Merkel G. A. Pat. 6300263 B1, USA. Low-expansion cordierite glass ceramics / G. A. Merkel; Corning Inc. – 2001.
- Gemeinert Marion. Open-pore sintered glass-ceramics as carrier material for biotechnological use / Marion Gemeinert, Ralf Muller, Fred Gustav Wihsman // Glass Science and Technology. – 1997. – Vol. 70, № 9. – P. 278–282.
- Beall George H. Transparent  $Cr^{4+}$  doped forsterite glass-ceramic for photonic applications / Beall George H. // 19<sup>th</sup> International Congress on Glass, Edinburgh, July 1–6, 2001 : ICG 19 proceedings. – Sheffield: Society of Glass Technology, 2001. – Vol. 2. – P. D2/5–D2/6.
- Miller D. M. Pat. 3926648, USA. Sintered cordierite glass-ceramic / D. M. Miller, N. Y. Elmira.; Corning Inc. – 1975.
- Armistead William H. Pat. 4191583, USA. Manganese cordierite glass-ceramic / William H. Armistead, Irwin M. Lachman; Corning N.Y. – 1980.
- Alharbi Omar A. Pat. 2012/0149542 A1, USA. Sintered cordierite glass-ceramic / Omar A. Alharbi, Esmat M. Hamzawy; King Abdulaziz City for Science and Technology, Riyadh (SA). – 2012.
- Ramisetty Mohan. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend / Mohan Ramisetty, Suri Sastri, Uday Kashalikar, Lee M. Goldman [et.al] // American Ceramic Society Bulletin. – 2013. – Vol. 92, № 2. – P. 20–25.
- Jones Ronald W. Pat. 5060553, USA. Armor materials / Ronald W. Jones; Ceramic Developments (Midlands), Ltd. – 1991.
- Перспективи науково-технологічного забезпечення оборонно-промислового комплексу України: Інформаційно-комунікативний захід (Київ, 22-23 вересня 2015) / відп. ред. В. С. Шовкалюк. – К.: ТОВ «Міжнародний виставковий центр», 2015. – 248 с.
- Гриценко Г. Д. Захист легкоброньованої техніки: проблеми та перспективи підвищення бронезахисту / Г. Д. Гриценко, С. С. Степанов, О. І. Слюсаренко [та ін.] // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2007. – Вип. 4. – С. 44–54.
- Бусяк Ю. М. Общие подходы к оценке и обеспечению защищенности бронекорпусов легких по массе машин / Бусяк Ю. М., Ткачук Н. А., Васильев А. Ю. [и др.] // Интегрированные технологии и энергосбережения. – Харьков: НТУ "ХПІ", 2014. – Вип. 3. – С. 154–163.

#### References (transliterated)

- Bragina L. L., Savvova O. V., Babich O. V., Sobol Yu. O. *Struktura ta vlastyvyosti sklokrystalichnykh materialiv* [Structure and properties of glass-ceramic materials]. Kharkiv, "Kompaniya SMIT" Ltd. Publ., 2016. 253 p.
- Bekrennev N. V., Velykanov R. S., Dudareva O. A.; pod red. prof. Lyasnykova V. N. *Keramika i sitally v priborostroenii. Svoystva. Tehnologicheskie processy obrabotki. Instrumenty* [Ceramics and glass-ceramics in instrument. Properties. Technological treatment processes. Instruments]. Saratov, Saratov state technical university Publ., 2006, 128 p.
- Khamitsaev A. S. *Teplofizicheskie kharakteristiki i zavisimost' svoystv konstrukcionnoy keramiki ot temperatury* [Thermal characteristics and dependence of the properties of structural ceramics on temperature]. *Aviacionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya*. 2004, no. 5 (13), pp. 42–53.
- Beall G. H., Couillard J. G. *Glass-ceramic substrates for semiconductor processing*. Patent USA, no. 2014/0001485 A1, 2014.
- Nagana Hideki, Yuki Hiroshi, Mori Toshihara, Kawai Hideki. *Glass composition for crystallized glass*. Patent USA, no. 6649549, 2003.
- Beall G. H. *Tough cordierite glass-ceramics*. Patent USA, no. 7465687 B2, 2008.
- Merkel G. A. *Low-expansion cordierite glass ceramics*. Patent USA, no. 6300263 B1, 2001.
- Gemeinert Marion, Muller Ralf, Wihsman Fred Gustav. *Open-pore sintered glass-ceramics as carrier material for biotechnological use*. *Glass Science and Technology*. 1997, vol. 70, no. 9, pp. 278–282.
- Beall George H. *Transparent  $Cr^{4+}$  doped forsterite glass-ceramic for photonic applications*. *Proceedings of the 19<sup>th</sup> International Congress on Glass*. Vol. 2. Edinburgh, Sheffield, Society of Glass Technology Publ., 2001, pp. D2/5–D2/6.
- Miller D. M., Elmira N. Y. *Sintered cordierite glass-ceramic*. Patent USA, no. 3926648, 1975.
- Armistead William H., Lachman Irwin M. *Manganese cordierite glass-ceramic*. Patent USA, no. 4191583, 1980.
- Alharbi Omar A., Hamzawy Esmat M. *Sintered cordierite glass-ceramic*. Patent USA, no. 2012/0149542 A1, 2012.
- Ramisetty Mohan, Sastri Suri, Kashalikar Uday, Goldman Lee M. *Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend*. *American Ceramic Society Bulletin*. 2013, vol. 92, no. 2, pp. 20–25.
- Jones Ronald W. *Armor materials*. Patent USA, no. 5060553, 1991.
- Shovkalyuk V. S., exec. ed. *Perspektyvy naukovo-tekhnolohichnoho zabezpechennya oboronno-promyslovoho kompleksu Ukrainy: Informatsiyno-komunikativnyy zakhid (Kyiv, 22-23 veresnya 2015)* [Prospects of scientific and technological support the military-industrial complex of Ukraine: information and communication event (Kyiv, September 22-23, 2015)]. Kyiv, «Mizhnarodnyy vystavkovyy tsentr» Ltd. Publ., 2015, 248 p.
- Hrytsenko H. D., Stepanov S. S., Slysarenko O. I. *Zakhyst lehkobron'ovanoyi tekhniki: problemy ta perspektyvy pidvyshchennya bronezakhystu* [Protection of light-armored vehicles: problems and prospects of improving body armor]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2007, no. 4, pp. 44–54.
- Busyay Yu. M., Tkachuk N. A., Vasylyev A. Yu. *Obshhie podhody k ocenke i obespecheniyu zashhishennosti bronekorpusov legkih po*



masse mashin [Common approaches to the assessment and ensure the integrity of hulls light weight machines]. *Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya* [Integrated technologies and

energy efficiency]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2014, no. 3, pp. 154–163.

Надійшла (received) 01.07.16

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Перспективні напрямки розробок склокристалічних матеріалів на основі магнійалюмосилікатних стекол / О.В. Саввова, Г. К. Воронов, Л. С. Кураш, А. Р. Здорик // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 166-170. – Бібліогр.: 17 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Перспективные направления разработок стеклокристаллические материалов на основе магнійалюмосилікатных стекол / О.В. Саввова, Г. К. Воронов, Л. С. Кураш, А. Г. Здорик // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 166-170. – Бібліогр.: 17 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Perspective direction of development of glass-ceramic materials on the base of magnesium aluminosilicate glasses / O. Savvova, H. Voronov, L. Kurash, A. Zdorik // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.166-170. – Bibliogr.: 17. – ISSN 2079-0821.**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Саввова Оксана Віктрівна** – доктор технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: +38(057)7076878; e-mail: savvova\_oksana@ukr.net

**Саввова Оксана Віктрівна** – доктор технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: +38(057)7076878; e-mail: savvova\_oksana@ukr.net

**Savvova Oksana Viktorivna** – Doctor of Technical Sciences, Associate professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", senior research assistant at the Department of the Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology; tel.: +38(057)7076878;; e-mail: savvova\_oksana@ukr.net

**Воронов Геннадій Костянтинович** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: +38(057)7076878; e-mail: voronov1976@ukr.net

**Воронов Геннадий Константинович** – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: +38(057)7076878; e-mail: voronov1976@ukr.net

**Voronov Hennadiy Kostyantynovich** – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University "Kharkov Politechnic Institute", Docent at the Department of the Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology; tel.: +38(057)7076878; e-mail: voronov1976@ukr.net

**Кураш Леонід Степанович** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник науково-дослідної лабораторії бронетанкового озброєння та військової техніки факультету військової підготовки; тел.: +38(057)7076878; e-mail: ndl\_btovt@ukr.net

**Kurash Leonid Stepanovich** – National Technical University "Kharkov Politechnic Institute", Senior Research Associate of the Armored Weaponry and Military Vehicles Research Laboratory of Guards Faculty of Military Training; tel.: (097) 60-51-815; e-mail: ndl\_btovt@ukr.net

**Кураш Леонид Степанович** - Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории бронетанкового вооружения и военной техники факультета военной подготовки; тел.: +38(057)7076878; e-mail: ndl\_btovt@ukr.net

**Здорик Анастасія Романівна** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: +38(057)7076878; e-mail: a.z.nastiya2010@mail.ru

**Здорик Анастасія Романівна** – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (099) 68-83-149; e-mail: a.z.nastiya2010@mail.ru

**Zdoryk Anastasiia Romanivna** – National Technical University "Kharkov Politechnic Institute", student; tel.: +38(057)7076878; e-mail: a.z.nastiya2010@mail.ru

**Новіков Дмитро Петрович** – National Technical University "Kharkov Politechnic Institute", student; tel.: +38(057)7076878;; e-mail: e-mail: savvova\_oksana@ukr.net

**Новіков Дмитрий Петрович** –Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: +38(057)7076878; e-mail: e-mail: savvova\_oksana@ukr.net

**Novikov Dmytro Petrovich** – National Technical University "Kharkov Politechnic Institute", student; tel.: +38(057)7076878; e-mail: e-mail: savvova\_oksana@ukr.net



УДК 621.35

**М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, Г. В. КАРАКУРКЧІ, А. С. ГОРОХІВСЬКИЙ, О. В. ГАЛАК****ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОКСИДНИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ ПЛАЗМОВО-ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИМ ОКСИДУВАННЯМ АЛЮМІНІЮ ТА ТИТАНУ В ПИРОФОСФАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

В роботі розглянуті особливості формування конверсійних покриттів на сплавах алюмінію та титану методом плазмово-електролітичного оксидування у пірофосфатних електролітах. Досліджено вплив концентрації і співвідношення компонентів електроліту та режимів обробки на склад та морфологію поверхневих шарів. Визначено чинники, які забезпечують каталітичні властивості окремих і змішаних оксидних систем та окреслено перспективи їх використання у технологіях знешкодження токсичних речовин.

**Ключові слова:** плазмово-електролітичне оксидування, каталітичні властивості, оксидні покриття, манган, кобальт, морфологія поверхні, сплави алюмінію та титану, пірофосфатний електроліт, знешкодження токсичних речовин.

В работе рассмотрены особенности формирования конверсионных покрытий на сплавах алюминия и титана методом плазменно-электролитического оксидирования в пирофосфатных электролитах. Исследовано влияние концентрации и соотношения компонентов электролита и режимов обработки на состав и морфологию поверхностных слоев. Установлены факторы, обеспечивающие каталитические свойства однокомпонентных и смешанных оксидных систем и перспективы их использования в технологиях обезвреживания токсичных веществ.

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование, каталитические свойства, оксидные покрытия, марганец, кобальт, морфология поверхности, сплавы алюминия и титана, пирофосфатный электролит, обезвреживание токсичных веществ.

The paper discusses the features of the conversion coatings formation on aluminum and titanium alloys by plasma electrolytic oxidation in pyrophosphate electrolytes. The effect both the concentration and ratio of the electrolyte components and processing conditions on the composition and the morphology of the surface layers is studied. The difference in the plasma oxidation parameters of aluminum and titanium alloys is attributed with the various specific electric resistance of matrix metal as well as the alloying elements oxides. The oxides' composition influence on the surface relief and their properties is investigated. The factors influenced on the catalytic properties of single and mixed oxide systems are established and the prospects for their use in technology of neutralization of toxic substances are discussed.

**Keywords:** plasma electrolytic oxidation, catalytic properties, oxide coatings, manganese, cobalt, surface morphology, aluminum and titanium alloys, pyrophosphate electrolyte, toxic substances purification.

**Вступ.** Плазмово-електролітичне оксидування (ПЕО) вентиляльних металів та сплавів на їх основі є перспективним методом одержання наноструктурованих функціональних матеріалів з підвищеними механічними, протикорозійними та каталітичними властивостями. Поширення ПЕО-технологій потребує створення нових нетоксичних електролітів і оптимізації режимів формування конверсійних покриттів, а також допущення їх компонентами, які посилюють експлуатаційні характеристики. Для забезпечення каталітичних властивостей в оксидні системи вводять перехідні та розсіяні елементи, зокрема Mn, Co, Zn, Zr та ін. [1, 2]. Такі змішані металооксидні системи мають відрізнятися також високою адгезією до матеріалу-носія, розвиненою поверхнею і значною кількістю активних каталітичних центрів.

Можливість цілеспрямованого формування поверхні заданого розміру та складу, зокрема, наноструктурованої, за рахунок варіювання складу електроліту та режимів електролізу, відкриває нові можливості щодо створення доступних високопродуктивних каталізаторів зі значним терміном служби та високими експлуатаційними та технологічними параметрами для використання у технологіях знешкодження токсичних речовин природного та антропогенного походження. За досвідом попередніх робіт авторами вже досягнуті позитивні результати щодо одержання каталітичних систем на сплавах титану [3–5] та алюмінію [6–8].

Ефективними електролітами для формування оксидних покриттів на сплавах алюмінію та титану вважають

пірофосфатні [9], які містять солі металів-допантів. Втім, враховуючи особливості перебігу ПЕО-процесів, які відрізняються одночасною реалізацією низки електрохімічних і хімічних перетворень, інкорпорацію допантів до складу конверсійних покриттів можна здійснювати як з катіонів і пірофосфатних комплексів (як це спостерігали для Co, Mn, Zn тощо), так і з оксометалатів (вольфраматів, молібдатів, перманганатів та ін.), а також дисперсних систем на основі оксидів (ZnO, ZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MO<sub>3</sub>).

Тому, вивчення особливостей формування оксидних покриттів плазмово-електролітичним оксидуванням сплавів алюмінію та титану в пірофосфатних електролітах за наявності солей перехідних металів є актуальною задачею, яка обумовила мету даної роботи.

**Методика досліджень.** Для формування оксидних покриттів використовували прямокутні зразки сплавів ВТ1-0 та АК12М2МгН робочою площею 0,2–1,0 дм<sup>2</sup>. Склад електролітів та режими ПЕО наведено у табл. 1. Підготовка поверхні включала операції механічної обробки (шліфування наждачним папером), знежирення та травлення у лужному розчині з каскадним промиванням теплою та холодною водою. Схема лабораторної установки включала електрохімічну ванну із примусовим перемішуванням та охолодженням електроліту, промислове джерело постійного струму Б5-50 та високоомний вольтметр для контролю напруги процесу оксидування. Стадії ПЕО спостерігали та контролювали візуально з наступною фіксацією за показниками приладів.

Морфологію поверхневих шарів оксидних систем досліджували за допомогою реєстрації вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком з використанням сканівного електронного мікроскопу ZEISS EVO 40XVP.

Хімічний склад оксидних покривів визначали з аналізу характеристичного рентгенівського спектру, отриманого за допомогою енергодисперсійного спектрометра INCA Energy 350. Збудження рентгенівського випромінювання

здійснювали обробкою зразків пучком електронів з енергією 15 кеВ.

Оцінку топографії та шорсткості поверхні покривів здійснювали контактним методом із застосуванням сканівного зондового мікроскопу ACM NT-206 (зонд CSC-37, кантілівер В, латеральна розподільна здатність 3 нм).

Товщину одержаних оксидних систем встановлювали гравіметрично, виходячи із приросту маси зразків, з наступною верифікацією одержаних результатів з використанням мікрометра.

Таблиця 1 – Склад електролітів та режими формування покривів

Параметр	Електроліт 1 [10]	Електроліт 2 [6]	Електроліт 3 [4]	Електроліт 4 [4]
Характеристика електроліту				
Концентрація компонентів, моль/дм <sup>3</sup>				
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,2–0,6	–	1,0	1,0
CoSO <sub>4</sub>	0,05–0,2	–	–	–
NaOH	–	0,005–1,0	–	–
KMnO <sub>4</sub>	–	0,05–0,2	0,1–0,3	–
MnSO <sub>4</sub>	–	–	–	0,1–0,3
pH	10,5–11,5	10,0–12,0	9,0	8,6–9,0
t, °C	20–25	25–30	20–25	20–25
Режим обробки				
Густина струму, i, А/дм <sup>2</sup>	2–10	10–20	1–5	1–5
Час обробки, хв	30–60	30–60	30–60	30–60
Напруга U:				
іскріння, В	110–120	120–130	65	65
процесу ПЕО, В	140–160	180–240	130–140	120–130

**Обговорення результатів.** При формуванні оксидних покривів на сплавах алюмінію та титану в указаних електролітах хронограми напруги ПЕО мають класичний вид із розділенням на характерні області: доіскрову, іскрову, мікродугову (рис. 1).

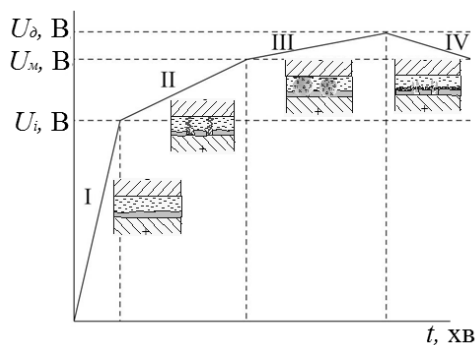


Рис. 1 – Хронограма напруги ПЕО

Залежність  $U-t$  у доіскровій області (рис. 1, I) є майже лінійною завдяки формуванню бар'єрного оксиду основного металу (алюмінію або титану) із зростанням товщини  $i$ , відповідно, опору. При початку іскріння (рис. 1, I–II) зростання напруги гальмується внаслідок конкурування пробою і регенерації бар'єрного оксиду, але водночас відбуваються термохімічні реакції, які забезпечують інкорпорацію компонентів електроліту. Отже характеристики початкової стадії ПЕО – час до початку іскріння  $t_i$  і початкова напруга іскріння  $U_i$  мають залежати від природи оброблюваного матеріалу. Дійсно, при ПЕО ВТ1-0 в електролітах 3 і 4 за указаних густин струму (табл.1)  $t_i$  становить 1–2 хв, а  $U_i$  не перевищує 65 В. Іскріння

при ПЕО АК12М2МгН в електролітах 1 та 2 (табл.1) починається через 5–8 хв, а  $U_i$  становить 110–120 В. Істотно це пояснюється, по-перше, більш високим питомим опором оксидів алюмінію порівняно з оксидами титану, а, по-друге, наявністю значної кількості легуючих домішок, зокрема кремнію, у складі АК12М2МгН.

Стабілізація процесу плазово-електролітичної обробки відбувається в області стійкого іскріння (рис. 1, II), напруга іскріння  $U_i$  для сплавів титану знаходиться в діапазоні 120–130 В, а для сплаву алюмінію  $U_i$  сягає 140–180 В залежно від типу електроліту. Інкorporація компонентів електроліту до складу повнеких шарів візуалізується появою ділянок довільної форми чорного (для мангану) та фіолетового (для кобальту) кольору.

В мікродуговому режимі (рис. 1, III) кількість включень допантів до складу покривів, що формуються, значно зростає, і поступово вони вкривають всю поверхню оброблюваного зразка. За цих умов напруга процесу майже не змінюється, хоча для всіх електролітів та режимів обробки, як алюмінію, так і титану, спостерігаються незначні осциляції напруги, що можна пояснити утворенням оксидних систем із різним питомим опором та термічною стійкістю. Водночас найбільш потужні мікродуги можуть розбивати поверхню та руйнувати оксидний шар, тому необхідно підтримувати процес ПЕО в межах ділянок II–IV.

Експериментальні дослідження довели, що реалізація такого маршруту для АК12М2МгН досягається режимом “падаючої” потужності, а саме застосуванням більш високої початкової густини струму  $i_1$  для пришвидшення формування бар'єрної оксидної плівки. Після виходу на режим стійкого іскріння густину струму знижують для стабілізації процесу в інтервалі напруг, який відповідає

ділянкам II–IV і утворенню рівномірного змішаного оксиду. Для кобальто-пірофосфатних розчинів (електроліт 1) густина струму ПЕО першого етапу  $i_1$  не перевищує  $10 \text{ A/дм}^2$ , в той час як у лужно-перманганатних (електроліт 2) оксидування більш ефективно реалізується при  $i_1 = 15\text{--}25 \text{ A/дм}^2$ . Другу стадію ПЕО в електроліті 1 доцільно проводити при  $i_2 = 2\text{--}5 \text{ A/дм}^2$ , в електроліті 2 при  $i_2 = 5\text{--}15 \text{ A/дм}^2$ . Характеристичні показники напруги процесу ПЕО алюмінієвого сплаву також залежать від типу та складу електроліту: якщо напруга іскріння  $U_i$  у кобальтовмісних електролітах становить  $115\text{--}120 \text{ В}$ , а кінцева напруга формовки, що співпадає з напругою дугового режиму  $U_d = 140\text{--}160 \text{ В}$ ; у мангановмісних електролітах ці показники є дещо вищими –  $U_i = 150\text{--}160 \text{ В}$  та  $U_d = 220\text{--}240 \text{ В}$ . Зазначені відмінності пояснюються особливостями перебігу електрохімічних та термохімічних процесів за участю  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{MnO}_4^-$ .

Формування покривів на АК12М2МгН, які одночасно доповані оксидами Со та Мп, доцільно проводити шляхом двостадійного ПЕО послідовно у кожному з електролітів. Аналіз отриманих експериментальних даних свідчить, що найбільш ефективним є двостадійне оксидування, при якому I стадію проводять в кобальто-пірофосфатному розчині (електроліт 1), а II стадію – в лужно-перманганатному розчині (електроліт 2). При цьому режими обробки на кожній стадії відповідають наведеним у табл. 1, а процес оксидування триває  $30\text{--}60 \text{ хв}$  залежно від затребуваної товщини, яка становить  $20\text{--}30 \text{ мкм}$ .

Одностадійне ПЕО сплаву АК12М2МгН супроводжується швидким переходом мікродугового режиму у дуговий (рис. 1, IV) з незначною інкорпорацією допантів і руйнуванням поверхневого шару, тому час оксидування зразків не перевищує  $15\text{--}20 \text{ хв}$ . Натомість ПЕО

сплаву ВТ1-0 в електролітах 3 та 4 перебігає без істотних ускладнень, тому його електрохімічну обробку можна здійснювати одностадійно за режимами згідно табл. 1.

Таким чином, за рахунок одночасної реалізації процесів електрохімічного окиснення носія і катіонів-допантів та термічного розкладання компонентів електроліту в ПЕО-режимі на алюмінії та титані в пірофосфатних електролітах із додаванням солей перехідних металів одержані керамікоподібні оксидні покриття, доповані оксидами мангану та/або кобальту.

Включення допантів до складу оксидних систем впливає на морфологію поверхні оброблюваних сплавів. При ПЕО сплаву АК12М2МгН у кобальтовмісному електроліті включення кобальту до складу покривів починається з формування окремих сфероподібних утворень характерного синьо-фіолетового кольору. В процесі обробки кількість таких острівкових структур суттєво зростає, вони агломеруються і вкривають всю поверхню зразків з утворенням керамікоподібної мозаїчної структури (рис. 2 а). В той же час ПЕО сплаву АК12М2МгН у лужно-перманганатному розчині надає поверхні змішаних оксидів рівномірної мікроглобулярної структури [6]. Таку ж структуру мають і оксидні покриття змішаними оксидами кобальту і мангану, сформовані двостадійним послідовним ПЕО в електролітах 1 та 2. Слід зазначити, що внесок оксидів мангану у формування структури в цьому випадку є переважаючим (рис. 2 б). При ПЕО титану ВТ1-0 у мангановмісних електролітах 3 та 4 формується емалеподібна рівномірна поверхня, яка складається зі сфероїдальних зерен (рис. 2 в). Також за цих умов проявляється характерна для оксидів титану трубчаста мікропорувата структура.

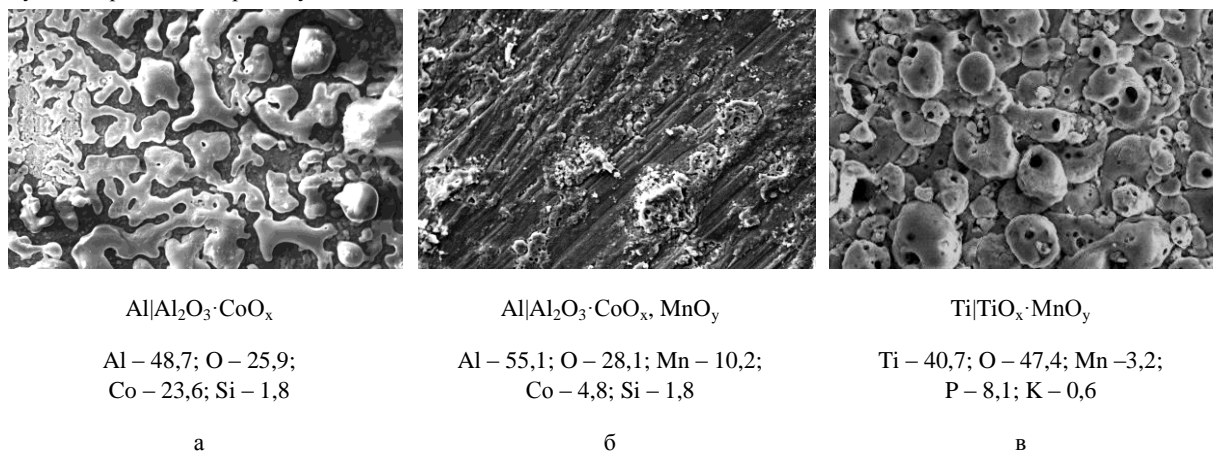


Рис. 2 – Морфологія поверхні та вміст допантів (кобальту, мангану) в сформованих оксидних покриттях на сплавах а, б – АК12М2МгН та в – ВТ1-0. Збільшення  $\times 500$ .

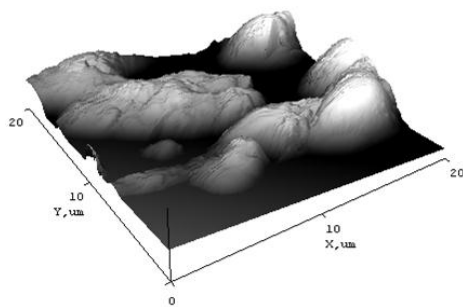


Рис. 3 – 3D-карта поверхні оксидного покриття  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}_x$  на АК12М2МгН. Область сканування  $20\times 20$  мкм.

Склад, морфологія і топографія поверхні змішаних оксидних систем  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}_x$ ,  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_y$ ,  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}_x\cdot\text{MnO}_y$ ,  $\text{Ti}|\text{TiO}_x\cdot\text{MnO}_y$  є передумовою їх каталітичної активності в окисно-відновних реакціях [12].

Високий ступінь розвинення поверхні під час ПЕО як алюмінію, так і титану верифікований результатами дослідження топографії поверхні одержаних оксидних покриттів методом сканівної зондової мікроскопії. Враховуючи розподільну здатність зонду, на прикладі системи  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}_x$  (рис. 3) показано, що сформована оксидна поверхня складається зі значної кількості поєднаних між собою мікроглобул, що вкривають майже всю поверхню оброблених зразків.

Випробування розроблених матеріалів на основі змішаних оксидних систем у модельних реакціях окиснення СО і бензолу довели, що їх каталітична активність не поступається контактам, які містять коштовні метали [4–6]. Це пояснюється високою спорідненістю нестехіометричних оксидів мангану і кобальту до кисню і відповідним зменшенням енергії активації руйнування подвійного зв'язку  $\text{O}=\text{O}$ . Стендові випробування одноциліндрового дизеля з каталітичним покриттям поверхні камери згорання поршня показали, що використання систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_y$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}_x\cdot\text{MnO}_y$  дозволяє впливати на особливості вигорання палива у пристінкових зонах, що в свою чергу знижує годинну витрату палива на 1–3 % та покращує його екологічні показники. Крім того встановлено, що при покритті кришки поршня оксидом кобальту забезпечується зменшення викидів  $\text{NO}_x$  на форсованих режимах роботи двигуна [10, 11, 13].

**Висновки.** Плазмово-електролітичне оксидування сплавів титану та алюмінію в пірофосфатних електролітах з додаванням солей мангану та кобальту дозволяє одержувати покриття змішаними оксидами, склад і морфологія яких регулюються співвідношенням компонентів електроліту та густиною струму. Змішані оксидні системи відрізняються розвинутою мікроглобулярною поверхнею, рельєф якої залежить від природи носія і допанта. Синтезованим матеріалам  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}_x$ ,  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_y$ ,  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}_x\cdot\text{MnO}_y$ ,  $\text{Ti}|\text{TiO}_x\cdot\text{MnO}_y$  притаманні каталітичні властивості, які не поступаються коштовним металам, що дозволяє рекомендувати розроблені покриття для знешкодження токсидів різного походження.

#### Список літератури

1. Руднев В. С. Каталитически активные структуры на металлах / В. С. Руднев, Н. Б. Кондриков, Л. М. Тырина, Д. Л. Богута, М. С. Васильева, И. В. Лукьянчук // Критические технологии. Мембраны. – 2005. – № 4 (28). – С. 63 – 67.

2. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2-х томах. Т. 2. / Под общ. ред. И. В. Суминова. – М.: Техносфера, 2011. – 512 с.
3. Bykanova V. V. Synthesis and photocatalytic activity of coatings based on the  $\text{TixZryOz}$  system / V. V. Bykanova, N. D. Sakhnenko, M. V. Ved' // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51, № 3. – P. 276 – 282. DOI: 10.3103/S1068375515030047.
4. Сахненко Н. Д. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана: монография / Н. Д. Сахненко, М. В. Ведей, М. В. Майба. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2015. – 176 с.
5. Sakhnenko N. A study of synthesis and properties of manganese-containing oxide coatings on alloy VT1-0 / N. Sakhnenko, M. Ved, G. Karakurkchi, A. Galak // Eastern-European Journal of Interprise Technologies. – 2016. – Vol. 3, № 5(81). – P. 37 – 43. DOI: 10.15587/1729-4061.2016.69390.
6. Sakhnenko N. D. Formation of Coatings of Mixed Aluminum and Manganese Oxides on the AL25 Alloy / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', D. S. Androshchuk, S. A. Korniy // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52, № 2. – P. 145 – 151. DOI: 10.3103/S1068375516020113.
7. Ved' M. V. Modeling of the surface treatment of passive metals / M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, O. V. Bohoyavlens'ka, T. O. Nenastina // Materials Science. 2008. – Vol. 44, № 1. – P. 79 – 86. DOI: 10.1007/s11003-008-9046-6.
8. Ved' M. V. The Manganese and Cobalt oxides formation on Aluminum alloys / M. V. Ved', N. D. Sakhnenko // Korroziya: materialy, zaschita. – 2007. – № 10. – P. 36 – 40.
9. Ненастина Т. А. Электродные процессы с участием пирофосфатных комплексов / Т. А. Ненастина, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведей // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – С. 93 – 97.
10. Каракуркчі Г. В. Підходи щодо підвищення паливної економічності двигунів внутрішнього згорання бронетанкового озброєння та автомобільної техніки / Г. В. Каракуркчі, М. Д. Сахненко, М. В. Ведей, А. С. Горохівський, В. М. Щокін // Системи озброєння і військова техніка. – 2016. – № 2. – С. 26 – 31.
11. Парсаданов І. В. Дослідження дизеля з каталітичним покриттям поверхні камери згорання / І. В. Парсаданов, М. Д. Сахненко, М. В. Ведей, І. М. Карягін, В. О. Хижняк, Д. С. Андрущук // Двигатели внутреннего сгорания. – 2015. – № 2. – С. 69 – 72.
12. Ведей М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія / М. В. Ведей, М. Д. Сахненко. – Харків: Новое слово, 2010. – 272 с.
13. Ведей М. В. Формирование каталитически активных покрытий на рабочих поверхностях камер сгорания ДВС / М. В. Ведей, Н. Д. Сахненко, Д. С. Андрущук, Т. П. Ярошок // Двигатели внутреннего сгорания. – 2014. – № 2. – С. 73 – 76.

#### References (transliterated)

1. Rudnev V. S. Kondrikov N. B., Tyrina L. M., Boguta D. L., Vasil'eva M. S., Lukijanchuk I. V. Kataliticheski aktivnye struktury na metallah [Catalytic active structures on metals]. *Kriticheskie tehnologii. Membrany*. 2005, № 4 (28). pp. 63 – 67.
2. *Plazmenno-jelektroliticheskoe modifizirovanie poverhnosti metallov i splavov*. [Plasma-electrolytic modification of metals and alloys surface] Pod obshh. red. I. V. Suminova В 2-х томах. Т. 2. Moskva, Tehnosfera, 2011. 512 p.
3. Bykanova V. V., Sakhnenko N. D., Ved' M. V. Synthesis and photocatalytic activity of coatings based on the  $\text{TixZryOz}$  system. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2015, vol. 51, no. 3, pp. 276 – 282. DOI: 10.3103/S1068375515030047.
4. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Majba M. V. *Konversionnye i kompozicionnye pokrytija na splavah titana: monografija* [Conversion and composite coatings on titanium alloys : monography]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2015. 176 p.
5. Sakhnenko N., Ved M., Karakurkchi G., Galak A. A study of synthesis and properties of manganese-containing oxide coatings on alloy VT1-0. *Eastern-European Journal of Interprise Technologies*. 2016, vol. 3, no. 5(81), pp. 37 – 43. DOI: 10.15587/1729-4061.2016.69390.
6. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Androshchuk D. S., Korniy S. A. Formation of Coatings of Mixed Aluminum and Manganese Oxides on the AL25 Alloy. *Surface Engineering and Applied*

- Electrochemistry*. 2016, vol. 52, no. 2, pp. 145 – 151. DOI: 10.3103/S1068375516020113.
7. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Bohoyavlens'ka O. V., Nenastina T. O. Modeling of the surface treatment of passive metals. *Materials Science*. 2008, vol. 44, no. 1, pp. 79 – 86. DOI: 10.1007/s11003-008-9046-6.
  8. Ved', M. V., Sakhnenko N. D. The Manganese and Cobalt oxides formation on Aluminum alloys. *Korroziya: materialy, zaschita*. [Corrosion: materials, protection]. 2007, no. 10, pp. 36 – 40.
  9. Nenastina T. A., Sakhnenko N. D., Ved' M. V. Elektrodnye processy s uchastiem pirofosfatnykh kompleksov [Electrode processes attended by pyrophosphate complexes]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. 2013, no 64 (1037), pp 93 – 97.
  10. Karakurkchi H. V., Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Horokhivskyy A. S., Shchokin V. M. Pidkody shchodo pidvyshchennya palyvnoyi ekonomichnosti dvyhuviv vnutrishn'oho zhoryannya bronetankovoho ozbroynennya ta avtomobil'noyi tekhniki [Approaches to improve the fuel efficiency of internal combustion engines of armored and automotive machines]. *Systemy ozbroynennya i viys'kova tekhnika* [Weapons systems and military equipment]. Kharkov, KhUPS Publ., 2016, no 2, pp. 26 – 31.
  11. Parsadanov I. V., Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Karyahin I. M., Khyzhnyak V. O., Androshchuk D. S. Doslidzhennya dyzelya z katalitychnym pokryttyam poverkhni kamery zhoryannya [Studies of diesel engine with a catalytic coating on the combustion chamber surface]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya* [Internal combustion engines]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2015, no 2, pp. 69 – 72.
  12. Ved' M. V., Sakhnenko M. D. *Katalitychni ta zakhysni pokryttya splavamy i skladnyimi oksydami: elektrokhimichnyy syntez, prohnozovannya vlastyvostry: monohrafiya* [Catalytic and protective coatings by alloys and composite oxides: electrochemical synthesis, properties prediction: monography]. Kharkiv, Novoe slovo Publ., 2010, 272 p.
  13. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Androshchuk D. S., Jaroshok T. P. Formirovaniye kataliticheskoy aktivnykh pokrytij na rabochih poverhnostyah kamer sgoraniya DVS [Catalytic coatings formation on working surfaces of combustion chambers ICE]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya* [Internal combustion engines]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2014, no 2, pp. 73 – 76.

Надійшла (received) 05.06.2016

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Особенности одержания металлоксидных каталитических систем плазмово-электролитическим оксидированием алюминия и титана в пирофосфатных электролитах / М. Д. Сахненко, М. В. Вєдь, Г. В. Каракуркчі, А. С. Горохівський, О. В. Галак // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 171-176. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Особенности получения металлоксидных каталитических систем плазмо-электролитическим оксидированием алюминия и титана в пирофосфатных электролитах / А. В. Каракуркчи, Н. Д. Сахненко, М. В. Вєдь, А. С. Горохівський, А. В. Галак // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 171-176. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Peculiarities of metal oxide catalyst systems of plasma-electrolytic oxidation of aluminum and titanium pyrophosphate electrolytes / M. D. Sakhnenko, M. V. Ved, A. V. Karakurkchi, A. S. Gorohivskiy, A. V. Galak // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.171-176. – Bibliogr.: 13. – ISSN 2079-0821.**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Сахненко Микола Дмитрович** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків; тел.: (057) 707–63–27; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

**Сахненко Николай Дмитриевич** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой физической химии, Харьков; тел.: (057) 707–63–27; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

**Sakhnenko Nikolay** – Doctor of technical sciences, Full Professor, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Head of the Department of Physical Chemistry, Kharkiv; tel.: (057) 707–63–27; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

**Вєдь Марина Віталіївна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: (057) 707–61–04; e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

**Вєдь Марина Віталіївна** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры общей и неорганической химии, Харьков; тел.: (057) 707–61–04; e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

**Ved Maryna** – Doctor of technical sciences, Full Professor, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry, Kharkiv; tel.: (057) 707–61–04; e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

**Каракуркчі Ганна Володимирівна** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», начальник науково-дослідної лабораторії факультету військової підготовки, Харків; тел.: (063) 417–35–44, e-mail: anyutikukr@gmail.com.

**Каракуркчі Анна Владимировна** – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», начальник научно-исследовательской лаборатории факультета военной подготовки, Харьков; тел.: (063) 417–35–44, e-mail: anyutikukr@gmail.com.

**Karakurkchi Ann** – Candidate of technical science (Ph.D.), National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Head of the Research Laboratory of Military Training Faculty, Kharkiv; tel.: (063) 417–35–44, e-mail: anyutikukr@gmail.com.

**Горохівський Андрій Сергійович** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник факультету військової підготовки, Харків; тел. (057) 372–61–67, e-mail: gorohivskiy86@gmail.com.

**Гороховский Андрей Сергеевич** – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», научный сотрудник факультета военной подготовки, Харьков; тел.: (057) 372–61–67, e-mail: gorohivskiy86@gmail.com.

**Gorohivskiy Andriy** – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Research Associate of Military Training Faculty, Kharkiv; tel.: (057) 372–61–67, e-mail: gorohivskiy86@gmail.com.

**Галак Олександр Валентинович** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», заступник начальника факультету військової підготовки з навчальної та наукової роботи – начальник навчальної частини, Харків; тел.: (057) 342–40–12, e-mail: galak79@gmail.com.

**Галак Александр Валентинович** – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заместитель начальника факультета военной подготовки по учебной и научной работе – начальник учебной части, Харьков; тел.: (057) 342–40–12, e-mail: galak79@gmail.com.

**Galak Alexander** – Candidate of technical science (Ph.D.), National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Deputy Head of Military Training Faculty for Education and Research – Head of Studies, Kharkiv; tel.: (057) 342–40–12, e-mail: galak79@gmail.com.

**Е. Ю. СВЕТКИНА, О. Б. НЕТЯГА, А. В. ТАРАСОВА**

## **ФИЗИКО–МЕХАНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ТЭС**

У статті представлені результати отримання в'язучих матеріалів на основі золи ТЕС. Показано, що однією з складових частин золи-винесення є алюмосилікатні сфери, які можуть бути використані при приготуванні легких бетонів. Доведено, що в результаті механохімічної активації суміші, що складається з алюмосилікатів, отриманий легкий бетон має високу міцність 7–8 МПа, що дозволяє при збереженні технічних характеристик заощадити від 20 до 30 % в'язучого матеріалу.

**Ключові слова:** зола-винесення, алюмосилікатні сфери, механоактивація, віброударний млин.

В статье представлены результаты получения вяжущих материалов на основе золы ТЭС. Показано, что одной из составных частей золы-уноса являются алюмосиликатные сферы, которые могут быть использованы при изготовлении легких бетонов. Доказано, что в результате механохимической активации смеси, состоящей из алюмосиликатов, полученный легкий бетон имеет высокую прочность 7–8 МПа, что позволяет при сохранении технических характеристик сэкономить от 20 до 30 % вяжущего материала.

**Ключевые слова:** зола-унос, алюмосиликатные сферы, механоактивация, виброударная мельница.

The article presents the results of receipt of binders based on TPP ash. It has been shown that a component of the fly ash is aluminosilicate spheres that can be used in the production of lightweight concrete. It is proved that the result of mechanochemical activation mixture consisting of aluminosilicates, resulting lightweight concrete has high strength 7-8 MPa, which allows, while maintaining the technical characteristics save from 20 to 30 % of binder. Concrete obtained based on aluminosilicate spheres separated from fly ash may be used to prepare the outer wall construction, small building blocks, as well as monolithic housing. In comparison with known compositions keramsit compositions comprising TPP waste.

**Keywords:** fly ash, aluminosilicate spheres, mechanical activation, vibro-impact mill.

**Анализ состояния вопроса.** При производстве электроэнергии широко применяется твердое топливо, при сжигании которого образуется значительное количество золы и шлаков.

На Украине до 75% всей электроэнергии поставляют тепловые электростанции, основным видом топлива для которых является каменный уголь, что приводит к выходу золошлаковых отходов на электростанциях в огромных количествах. Каждые 10 лет (по статистическим данным) количество золы и шлаков, получаемых на тепловых электростанциях, удваивается.

Ценным и распространенным минеральным сырьем для производства строительных материалов являются горелые породы и отходы углеобогащения.

Зола – это пылевидные остатки, образующиеся при сжигании твердого топлива, размеры которых от 5 до 100 мкм. Зола классифицируют в зависимости от вида сжигаемого топлива, способа его подготовки и сжигания, места отложения в котельном агрегате, способа удаления.

Горение топлива сопровождается обжигом пустой породы, при котором дегидратируется глинистое вещество и образуются низкоосновные алюминаты и силикаты кальция. В зависимости от количества жидкой фазы в золе содержание стекла, которое обычно имеет геленито-мелилитовый состав, может изменяться в широких пределах.

Зола состоит из органической и неорганической фаз. Неорганическая фаза, в свою очередь, включает агрегированные и не агрегированные частицы стекла, а также кристаллические компоненты.

Каменноугольная зола может включать следующие компоненты по объему: 1–22 % частиц несгоревшего топлива, т. е. органической фазы, 25–85 % агрегированных, 8–57 % не агрегированных стекловидных, 0,2–20 % кристаллических

компонентов [1].

Плотность и объемная масса зол колеблется в зависимости от содержания в них частиц несгоревшего топлива и гранулометрического состава. На объемную массу золы влияет также температура сжигания топлива, влажность и степень уплотнения золы, значение которых находится в интервале от 1,75 до 2,4 кг/м<sup>3</sup>, а объемная масса в рыхлом состоянии – от 600 до 1300 кг/м<sup>3</sup>. Удельная поверхность зол различных ТЭС неодинакова и колеблется от 1100 до 3000 см<sup>2</sup>/г и более.

Топливные шлаки представляют собой стекловидные зерна неправильной формы размером до 40 мм, это основной вид отходов при кусковом сжигании топлива. При пылевидном сжигании шлаки составляют 10–25 % от массы образующейся золы. Шлаки образуются или в результате спекания отдельных частиц на колосниковой решетке при температуре выше 1000 °С, или в результате охлаждения расплавленной при температуре более 1300 °С минеральной части топлива.

**Цель работы.** Выделение из золы-уноса алюмосиликатной фракции, изучение физико-механических свойств вяжущих материалов, полученных на основе отходов ТЭС.

**Экспериментальные результаты.** Для получения исходного сырья для теплоизоляционных материалов золу-унос подвергали следующим операциям: проводили предварительную флотацию для разделения неорганической и органической части, а затем активировали неорганическую часть двумя способами, применяя химическую и механохимическую активации. Потребительские свойства исходных материалов определяли по фазовому составу, физико-химическим и физико-механическим свойствам, а также на соответствие техническим условиям последующих процессов передела



полученных продуктов.

Зола, углеродный концентрат (недожог), зольный концентрат и продукты их обработки реагентами подвергались исследованию оптическими методами. Морфология частиц объектов исследований изучалась с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ – 100. Для идентификации состава фаз золы были выполнены определения на рентгеновской установке ДРОН-2.

Зола при сжигании углей образуется за счет всех минеральных примесей, находящихся в угольных пачках, породных прослоях пород кровли и почвы, попадающих в товарный уголь при разработке. Основными примесями являются глинистые минералы и кварц, присутствуют карбонаты, сульфиды, оксиды железа и другие минералы. Фазовый состав зол в основном определяется глинистыми минералами, которые при высокотемпературной обработке в топке котлов преобразуются в другие алюмосиликаты (стеклофазы, возможно муллит, кристобаллит). При этом необходимо учитывать, что это обширная группа минералов с переменным составом в широком диапазоне [2].

В природных условиях группа смешаннослойных минералов является наиболее распространенной. Чаще встречается сочетание слоев гидрослюда, монтмориллонитов, хлоритов и вермикулитов. Общей особенностью всех глинистых минералов является их алюмосиликатный состав.

В результате электронно-микроскопических исследований морфологии фаз золы и продуктов её обогащения по данным рентгеноструктурного анализа были обнаружены особенности микроструктуры их поверхности. На рис.1 представлен общий вид частиц золы ТЭС.

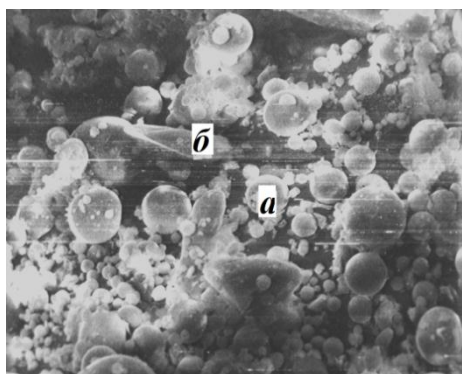


Рис. 1 – Общий вид частиц золы ТЭС (исходный), увел. 517\*: *a* – сферы; *b* – угольные частицы

Как видно из рис. 1 зола состоит преимущественно из двух компонентов: алюмосиликатных частиц шарообразной формы и несгоревших частиц угля (недожог).

Силикатных частиц неправильной формы мало в основном это обломки сферических частиц, изредка встречаются частицы шлака и других минералов. Алюмосиликатные частицы имеют различную степень пустотелости: от шаров с тонкой оболочкой (микросферы), до практически плотных (с относительно небольшими включениями породы

внутри). Во всех случаях их поверхность гладкая, иногда характеризуется наличием мелких выступов-сосков (рис. 2).

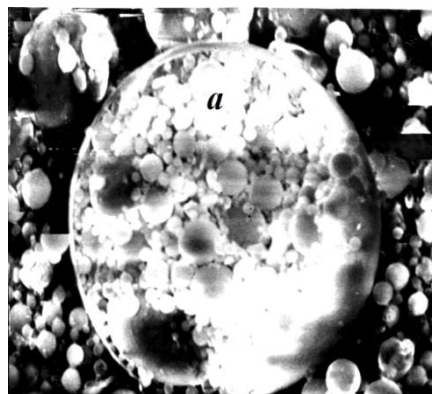


Рис. 2 – Общий вид зольного концентрата ТЭС, увел. 929\*: *a* – сферы; *b* – угольные частицы

На поверхности встречаются сквозные поры, но, как правило, пористость в виде мелких пузырьков распространена только в пределах оболочки сфер. Размер сфер колеблется в широких пределах: от долей микрона, до сотых долей миллиметров. Крупные сферы единичны и бывают образованы более мелкими микросферами. Преобладают сферы с размером от 5 до 20 мкм.

Химическую активацию проводили путем обработки золы раствором NaOH.

На рис 3 представлена частица угольного концентрата, полученная из золы ТЭС, обработанного 20% раствором NaOH.

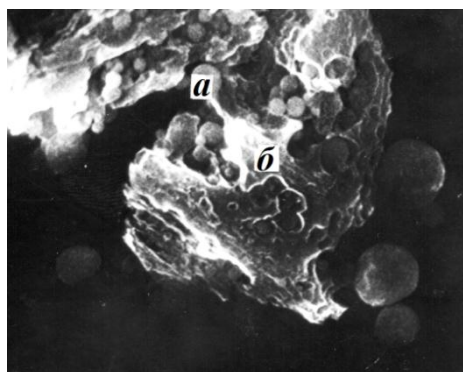


Рис. 3 – Общий вид частиц золы ТЭС (после обработки 20% NaOH), увел. 1305\*: *a* – сферы; *b* – угольные частицы

Обработка образцов щелочью приводит к тому, что, находящиеся на поверхности концентрата угольные частицы, и неглубоко внедренные сферы частично отделяются, вследствие чего его поверхность приобретает ячеистую микроструктуру.

Колонии сфер, расположенные более глубоко (в микротрещинах и микрополостях), в результате такой химической активации, не отделяются, их отделение возможно путем механического воздействия. После обработки зольного концентрата ТЭС 40 % раствором NaOH, материал пробы представляет собой преимущественно дезинтегрированные сферы (рис. 4).



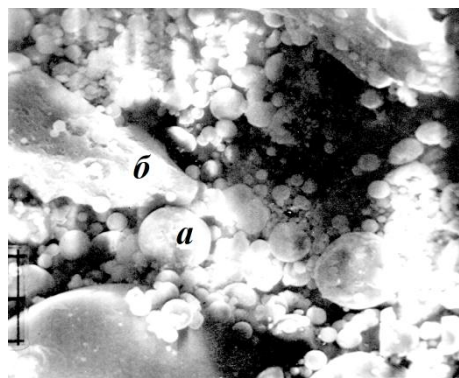


Рис. 4 – Зольный концентрат после обработки 40% NaOH, увел. 842\*: *a* – сферы; *b* – угольные частицы

На рис. 5 представлен общий вид частиц углеродного концентрата ТЭС. Сферы в основном стекловидные, бесцветные двух типов: прозрачные или полупрозрачные "белые".

Некоторые сферы расположены в углублениях частиц угля, образующихся при его неравномерном горении (газификации), поэтому углеродный концентрат состоит из механической смеси и техногенных сростков алюмосиликатных сфер и угольных частиц.

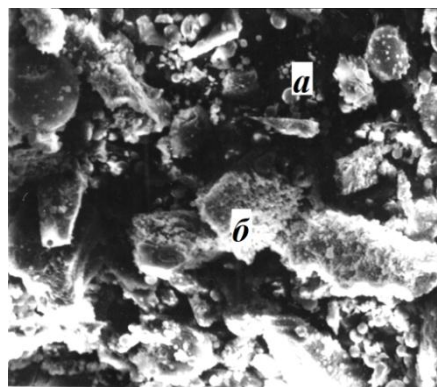


Рис. 5 – Общий вид углеродного концентрата золы ТЭС, увел. 20\*: *a* – сферы; *b* – угольные частицы

Встречаются сферы темные непрозрачные, которые наряду с силикатной частью содержат дендрит магнетита.

Кроме этого при рентгенофазовом анализе проб углеродных концентратов золы были определены пики кварца, магнетита, гематита, а также наблюдалось наличие пирротина и маггемита.

Химический состав золы – уноса Приднестровской ГРЭС представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав золы – уноса

Продукт	Содержание, % на сухое вещество										
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	C
Зола –унос	49,66	12,32	2,18	1,27	0,44	12,87	0,53	0,90	3,10	0,67	12,00

Как видно из таблицы 1, после отделения алюмосиликатных сфер (АС) из золы-уноса, они могут быть применены для получения различных марок бетона [3]. Наиболее распространенным вяжущим веществом, применяемым в строительстве, является портландцемент. В зависимости от назначения применяют портландцемент марок М 300, 400, 500.

В качестве альтернативного сырья в данной работе были использованы АС, которые имеют латентные (скрытые) свойства, для пробуждения

которых необходимо проводить специальные технологические операции.

На первом этапе проводился подбор состава бетона на основе рационального соотношения смеси «Цемент : АС».

Изготовление бетонных смесей и цементного теста производилось в соответствии с ДСТУ Б В.2.7–92–99.

В табл. 2 приведены составы легкого бетона и его основные физико-механические характеристики.

Таблица 2 – Физико – механические свойства вяжущих материалов на основе золы – уноса

№ опыта	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup>			Основные характеристики и свойства						
	Цемент, кг	Алюмосиликатные сферы (АС), кг	Вода, л	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на изгиб, МПа	Прочность на сжатие, МПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С	Водопоглощение по объему, %	Морозостойкость, цикл	
1	300	350	360	750	1,9	7,5	0,16	5	25	
2	250	360	360	696	1,7	6,5	0,15	6	25	
3	210	380	370	650	1,3	4,8	0,14	6	25	
4	190	380	365	620	9,0	4,0	0,14	6	25	
5	160	370	330	600	7,0	3,3	0,14	6	25	
6	120	390	340	540	6,0	2,6	0,12	7	25	
7	100	396	340	530	4,5	1,3	0,12	7	25	
8	80	400	360	510	3,5	0,9	0,12	8	25	

Для всех составов характерен повышенный расход воды, снижающий показатели прочности материала, что можно объяснить высокой водопотребностью АС, хотя водопоглощение бетона остается в допустимых пределах.

**Анализ исследований.** Анализируя экспериментальные данные необходимо сделать вывод, что оптимальными составами являются составы 4 – 5. Эти составы с умеренным расходом цемента (190–210 кг) обладают необходимыми свойствами (прочность на сжатие, коэффициент теплопроводности).

Особенностью использования АС является создание пористой структуры (замкнутой) по объему материала. Цементное тесто обволакивает во время перемешивания АС и создает после твердения прочный каркас [4]. Полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены недостаточным объемом цементного теста для обволакивания АС и создания прочного каркаса.

Интересно отметить, что при снижении расхода цемента значительно падают его прочностные характеристики.

Известно, что для повышения прочности бетонов применяют пластификаторы. В данной работе эта проблема была решена предварительной активацией смеси цемента и АС, выделенных из золы-уноса в вертикальной вибрационной мельнице, которая позволяет в полной мере раскрыть скрытые свойства одних веществ и использовать потенциальные возможности других (вязущих веществ).

Механохимическую активацию проводили на вертикальной вибрационной мельнице, спроектированной и изготовленной в ГВУЗ «Национальный горный университет». [5].

В таблице 3 представлены результаты расчета кинетических кривых и внутренней энергии  $U$ , которая затрачивалась при измельчении смеси в лабораторной вертикальной вибрационной мельнице.

Таблица 3 – Энергетические характеристики измельчения алюмосиликатов

Время измельчения, $t$ , с	Внутренняя энергия, $U$ , кДж	Удельная поверхность, $S$ , $m^2/kg$	Константа диспергирования, $k$ , $s^{-1}$
1	2	3	4
0	2500,00	165	0.6
1	4210,08	178,7	$1,7 \cdot 10^{-2}$
10	5363,14	1343,1	$1,8 \cdot 10^{-2}$
20	6044,00	2665,7	$1,9 \cdot 10^{-2}$
30	6031,84	3204,8	$2,2 \cdot 10^{-2}$
40	6009,73	3498,4	$2,5 \cdot 10^{-2}$
50	5687,38	3797,6	$2,9 \cdot 10^{-2}$
60	5658,30	3928,7	$3,1 \cdot 10^{-2}$
120	6056,67	3812,9	$3,0 \cdot 10^{-2}$
180	6092,47	3851,6	$3,1 \cdot 10^{-2}$
240	6082,09	3933,6	$3,2 \cdot 10^{-2}$
300	5992,00	4358,1	$3,0 \cdot 10^{-2}$

Из данных таблицы 2 видно, что измельчение преимущественно происходит в течение 40 – 50 минут, начиная с 20-й минуты идет энергетически стабильный процесс, который связан с образованием

активированных комплексов, которые не следует путать с агрегатами, не обладающими повышенными энергетическими характеристиками.

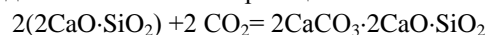
**Обсуждение результатов.** Смесь цемента и АС представляет собой не индивидуальные силикаты, а твердый раствор. При активации выделенных алюмосиликатов в вертикальной вибрационной мельнице происходит блокировка части поверхности фазовыми контактами и образованием микропор, недоступных для молекул воды [6]. В этом случае в основном завершается построение армирующего остова кристаллизационной пространственной структуры. При дальнейшем измельчении наблюдается упрочнение конденсационно-кристаллизационной структуры за счет срастания гидратных новообразований и химической конденсации поверхности Si–OH – групп с образованием Si–O–Si – связей, а также появление новых коагуляционных контактов, переходящих позднее в фазовые.

Таким образом, способность компонентов при затворении водой схватываться и твердеть будет зависеть от единственного кристаллического компонента  $\beta$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>, образующегося по реакции:  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2CaO \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + 2(CaO \cdot SiO_2)$ .

И затем взаимодействующим с SiO<sub>2</sub> (из АС) по реакции:  $2CaO \cdot SiO_2 + SiO_2 = 2CaSiO_3$

Для подтверждения изменений, происходящих в результате затворения компонентов бетона, после виброударной обработки были проведены спектроскопические исследования. На ИК-спектрах активированных образцов отмечается сдвиг основных полос 716, 878  $cm^{-1}$  по которым интенсифицируют C<sub>3</sub>S. Максимум широкой полосы  $\nu_{a}S_{SiO_4}$  колебаний смещается в сторону больших волновых чисел. На спектрах гидратирующихся АС отмечается поглощение, не характерное для ортосиликатов, помимо смещения полосы валентных Si=O – колебаний до 1050  $cm^{-1}$ . Также выявлены полосы деформационных колебаний в низкочастотной области, незначительное поглощение обнаружено в интервале 600 – 800  $cm^{-1}$ , что свидетельствует о конденсации тетраэдров и образовании слоистых гидросиликатов.

Поглощение в области 1430 – 1480  $cm^{-1}$  связано с карбонизацией образцов, которая может происходить при длительном затвердевании на открытом воздухе. Таким образом, из-за взаимодействия двукальциевого силиката с атмосферным диоксидом углерода кристаллизуются карбонат кальция совместно с псевдоволластонитом по реакции:



При активации смеси с алюмосиликатами образуются частицы неправильной формы. Поскольку при измельчении АС раскалывание происходит по плоскостям, расположенным под углом 90°, то его порошок состоит из частиц, представляющих собой блоки и осколки. Этот минерал характеризуется относительно высокой твердостью по Моосу. С уменьшением размеров частиц до 5 мкм и ниже их абразивность снижается вследствие уменьшения

заостренности краев частиц, поэтому смесь характеризуется малой удельной поверхностью, обусловленной достаточно большими размерами основной массы частиц и низким содержанием мелких фракций. Особенностью активации алюмосиликатов в вертикальных вибрационных мельниц является получение однородных порошков с увеличением содержания мелких фракций [4].

Измельченные пробы также анализировались методом РФА для химического анализа с целью определения изменения структуры. На рис. 6 представлены рентгенофазные спектры.

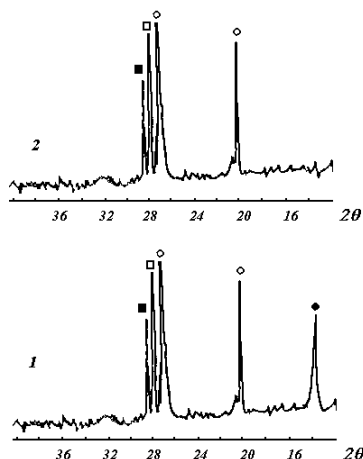


Рис. 6. – Дифрактограмма виброактивированной золы (1) и исходной (2)

Обнаружено, что при измельчении смеси происходит изменение структуры АС, т.к. при разрушении кристаллической решетки рвутся, как правило, наиболее слабые связи–мостики между оксидами натрия, калия и кальция. Свободные ионы, образующиеся на поверхности частиц, взаимодействуют с окружающей средой: так во влажной среде взаимодействуют с водородными ионами воды (хемосорбция) с образованием свободных гидроксидов, что обуславливает щелочную среду, увеличивающуюся с уменьшением размеров частиц.

Результаты испытаний активированных образцов АС, представленные в таблице 4 показывают, что при результате механохимической обработки получен высокопрочный бетон с прочностью 7–8 МПа.

Таблица 4 – Физико – механические свойства вяжущих материалов на основе золы – уноса после механохимической активации

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Плотность исходной смеси, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на сжатие, МПа	Водопоглощение, %
3	0,18	1700	6,2	2,5
4	0,18	1600	6,8	2,4
5	0,18	1700	7,1	2,2
6	0,18	1700	7,5	2,6

Таким образом, предварительная механоактивация позволяет улучшить значение водопоглощения, а также повысить его прочность.

**Выводы.** Анализ полученных результатов дает основание для следующих выводов:

1. Бетон, полученный на основе алюмосиликатных сфер, выделенных из золы–уноса возможно использовать для приготовления легких бетонов, наружных стеновых конструкций, мелких стеновых блоков, а также в монолитном домостроении. В сравнении с известными составами керамзитобетона составы, включающие отходы ТЭС, позволяют, при сохранении технических характеристик сэкономить от 20 до 30 % вяжущего.

2. Применение предварительной виброударной активации позволяет повысить реакционную способность алюмосиликатов, за счет образования новых эффективных связей, что приводит к улучшению физико-механических свойств вяжущих материалов на их основе.

#### Список литературы

- Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности [Текст] : учеб.–справ. пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов н/Д : Феникс, 2007. – 363 с. – ISBN 978-5-222-10629-7.
- Светкина Е. Ю. Получение сорбентов многоцелевого назначения на основе переработки зол [Текст]/ Е. Ю. Светкина, А. В. Тарасова, О. Б. Нетьяга // Розробка родовищ: кварталник. – Д.: Національний гірничий університет, 2016. – вип.10. – №1 – С. 77–82. Режим доступа <http://dx.doi.org/10.15407/mining.10.01.077>
- О. Svetkina, O. Netiaga & H. Tarasova. Sorbents of purify mine waters/ Theoretical and Practical Solutions of Mineral Resources Mining. – © 2015 Taylor & Francis Group, London, – 608 p. – P. 111 – 117; ISBN: 978-1-138-02883-8: Режим доступа <http://dx.doi.org/10.1201/b19901-21>
- Дубинин М. М. Адсорбция паров воды и микропористая структура углеродных адсорбентов [Текст] / М.М. Дубинин. – Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1981. – №1. – С.9 – 21.
- Светкина Е.Ю. Интенсификация процесса обогащения при виброударной активации минералов [Текст]/ Е.Ю.Светкина // Науковий вісник Національного гірничого університету. – Дніпропетровськ : НГУ, 2013. – №2. – С. 38 – 43.
- Переработка отходов ТЭС, работающих на угле / Егоров П.А., Светкина Е.Ю., Тарасова А.В., Нетьяга О.Б./ [Текст]// Розробка родовищ 2015: щорічний науково-технічний збірник / редкол.:В.І. Бондаренко та ін. – Д.: Літограф, 2015. – С. 453-460.

#### References (transliterated)

- Dvorkin L. I., Dworkin O. L. Stroitelnyie materialyi iz othodov promyshlennosti [Building materials made of industrial wastes]. Rostov n / D, Phoenix Publ., 2007. 363 p. ISBN 978-5-222-10629-7.
- Svetkina O., Tarasova H., Netiaga O. Poluchenie sorbentov mnogotselovogo naznacheniya na osnove pererabotki zol [Multi-purpose sorbent production by coal ash recycling]. Mining of Mineral Deposits: kvartalnik. D.: Natsionalnyi girmichiy universitet, 2016. – vip.10. – №1. –pp.77–82. Available at: <http://dx.doi.org/10.15407/mining10.01.077> .
- O. Svetkina, O Netiaga, H. Tarasova. Sorbents of purify mine waters/ Theoretical and Practical Solutions of Mineral Resources Mining. – © 2015 Taylor & Francis Group, London, – 608 p. – pp. 111–117; ISBN: 978-1-138-02883-8. Available at: <http://dx.doi.org/10.1201/b19901-21>.
- Dubinini M. Adsorbtsiya parov vody i mikroporistaya struktura uglerodnykh adsorbentov [The adsorption of water vapor and carbon adsorbents microporous structure]. *Izvestiya AN SSSR, Seriya Khimiya*: 1981, no. 1, pp. 9–21.
- Svetkina E. Yu. Intensifikatsiya protsessa obogasheniya pri vibrodamoy aktivatsii mineralov [Intensification of concentration process through minerals vibroactivation]. E.Yu.Svetkina // Naukoviy visnik Natsionalnogo girmichogo universitetu [Scientific bulletin of

- national mining university]. – Dnipropetrovsk: NGU Publ., 2013. – no. 2, – pp. 38–43.
6. Egorov, P., Svetkina, E., Tarasova, A., Netyaga, O. Pererabotka otkhodov TES, rabotayushchikh na ugle [Recycling waste TES coal-fired]. Rozrobka rodovisch 2015: schorichniy naukovu-tehnichniy

zbirnik / redkol.: V. I. Bondarenko ta in. – Dnipropetrovsk: Litograf, 2015. pp. 453–460.

Поступила (received) 10.07.16

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Фізико-механічні особливості в'яжучих матеріалів на основі відходів ТЕС / О. Ю. Свєткіна, О. Б. Нетяга, Г. В. Тарасова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 177-182. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Физико-механические особенности вяжущих материалов на основе отходов ТЭС / Е. Ю. Светкина, О. Б. Нетяга, А. В. Тарасова** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 177-182. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Physical and mechanical characteristics of binders based on TPP waste / O. Yu. Svetkina, O. B. Netyaga, H. V. Tarasova** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. – № 22. – P.177-182. – Bibliogr.: 6. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Свєткіна Олена Юрійівна** – доктор технічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії ДВНЗ «Національний гірничий університет», м. Дніпро; тел.: (0562) 47-05-92; e-mail: [svetkina.yelena@gmail.com](mailto:svetkina.yelena@gmail.com)

**Свєткіна Елена Юрьевна** – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой химии ГВУЗ «Национальный горный университет», г. Днепр; тел.: (0562) 47-05-92; e-mail: [svetkina.yelena@gmail.com](mailto:svetkina.yelena@gmail.com)

**Svetkina Olena Yuriivna** – Doctor of Technical Sciences, Head of the Chemistry Department, National Mining University, Dnipro, tel.: (0562) 47-05-92; e-mail: [svetkina.yelena@gmail.com](mailto:svetkina.yelena@gmail.com)

**Нетяга Ольга Борисівна** – старший викладач кафедри хімії, ДВНЗ «Національний гірничий університет», м. Дніпро; тел.: (0562) 47-05-92; e-mail: [olga.netiaga@gmail.com](mailto:olga.netiaga@gmail.com)

**Нетяга Ольга Борисовна** – старший преподаватель кафедры химии ГВУЗ «Национальный горный университет»; тел.: (0562) 47-05-92; e-mail: [olga.netiaga@gmail.com](mailto:olga.netiaga@gmail.com)

**Netiaga Olga Dorisovna** – Senior Lecturer of the Chemistry Department, National Mining University, Dnipro, tel.: (0562) 47-05-92; e-mail: [olga.netiaga@gmail.com](mailto:olga.netiaga@gmail.com).

**Тарасова Ганна Володимирівна** – асистент кафедри хімії ДВНЗ «Національний гірничий університет», м. Дніпро; тел.: (0562) 47-05-92; e-mail: [ann31b20@gmail.com](mailto:ann31b20@gmail.com)

**Тарасова Анна Владимировна** – ассистент кафедрт химии ГВУЗ «Национальный горный университет», г. Днепр; тел.: (0562) 47-05-92; e-mail: [ann31b20@gmail.com](mailto:ann31b20@gmail.com).

**Tarasova Hanna Volodimirivna** – Assistant Professor of the Chemistry Department, National Mining University, Dnipro, tel.: (0562) 47-05-92; E-mail: [ann31b20@gmail.com](mailto:ann31b20@gmail.com)

О. Б. СКОРОДУМОВА, Е. В. ТАРАХНО, Д. Ю. ОЛЕЙНИК, Я. Н. ГОНЧАРЕНКО

## КРЕМНЕЗЕМИСТЫЕ ПОРОШКИ И ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ГЕЛЕЙ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Досліджено вплив змінення рН середовища в інтервалі 3 – 10 та концентрації лужного коагулятора на ступінь однорідності гібридного геля системи метилтриетоксисилан – тетраетоксисилан – органічний розчинник, морфологічний та дисперсний склад гелевих порошків та їх фізико-хімічні властивості. Показано, що розроблений гель поліфункціонального призначення може бути використаний для одержання кремнеземистих порошків, ентеросорбентів, а також еластичних вогнестійких покриттів по тканинах для захисних костюмів.

**Ключові слова:** тетраетоксисилан, метилтриетоксисилан, органічний розчинник, рН коагуляції, іонний механізм коагуляції, кремнеземисті порошки, сорбенти, вогнестійкі покриття.

Исследовано влияние изменения рН среды в интервале 3 – 10 и концентрации щелочного коагулятора на степень однородности гибридного геля системы метилтриэтоксисилан – тетраэтоксисилан – органический растворитель, морфологический и дисперсный состав гелевых порошков и их физико-химические свойства. Показано, что разработанный гель полифункционального назначения может быть использован для получения кремнеземистых порошков, энтеросорбентов, а также эластичных огнестойких покрытий по тканям защитных костюмов.

**Ключевые слова:** тетраэтоксисилан, метилтриэтоксисилан, органический растворитель, рН коагуляции, ионный механизм коагуляции, кремнеземистые порошки, сорбенты, огнестойкие покрытия.

It has been studied the effect of changing pH in the range 3 - 10 and alkaline coagulator concentration on the degree of homogeneity of the gel of the hybrid system methyltriethoxysilane - tetraethoxysilane - organic solvent, morphological and dispersed gel composition of powders and their physical and chemical properties. The optimal pH value and concentration of coagulator NaOH, resulting in obtaining homogeneous powders with a reduced tendency to aggregation, low bulk density and high flowability and high adsorption properties is established. It is found that the concentrated solution causes a sharp coagulation and the formation of nonuniform gel containing particles having hydrophilic and hydrophobic surfaces and low physical-chemical properties. It is shown that the developed multifunctional purpose gel can be used to produce silica powders, enterosorbents and flexible fire-retardant coatings on textiles protective suits.

**Keywords:** tetraethoxysilane, methyltriethoxysilane, an organic solvent, coagulation pH, ionic coagulation mechanism, silica powders, adsorbents, flame-retardant coating.

**Введение.** Золь-гель технология широко используется для получения технической керамики и стекла различного назначения, так как она обладает целым рядом достоинств: простота процесса, несложное оборудование, высокая чистота получаемых материалов и т.д. С ее помощью изготавливают оптическое стекло, кремнеземистые порошки и наполнители различного назначения, защитные покрытия по стеклу и др. [1, 2]. Однако она имеет существенный недостаток: все процессы превращения исходных кремнийорганических компонентов протекают параллельно, с различной скоростью, зависящей от вида и количества катализатора [3]. Наиболее эффективным катализатором гидролиза кремнийорганических соединений являются минеральные кислоты, но они также катализируют и процессы поликонденсации продуктов гидролиза и полупродуктов поликонденсации [4].

**Анализ состояния вопроса.** В технической литературе широко освещены результаты исследований механизмов гидролиза кремнийорганических соединений во всем диапазоне рН [5,6]. Использование кислотных катализаторов гидролиза способствует получению тонкодисперсной структуры гелей за счет протекания внутримолекулярной дегидратации с образованием низкомолекулярных циклических полиорганосилоксанов [4]. Высокая степень функциональности таких полимеров приводит к образованию агрегатов гелевых частиц. В таком случае наличие растворителя, его природа, концентрация, способность смешиваться

с водой в значительной степени влияют на дисперсный состав агрегированных гелевых порошков, а также форму частиц продуктов полимеризации [7].

Использование щелочных катализаторов гидролиза приводит к образованию высокомолекулярных полиорганосилоксанов циклопространственного строения и полых сферических частиц из них. Как правило, такие частицы менее подвержены агрегированию. Порошки характеризуются высокой текучестью, однако, прочность сферических частиц очень низкая. При разрушении сфер получается порошок с низкой текучестью, состоящий из частиц обломочной формы.

Скорость гидролиза алкилалкоксисилоксанов повышается за счет индуктивного действия алкильных групп, однако процессы гелеобразования протекают по известным механизмам в зависимости от вида катализатора, рН среды и количества воды и растворителя [8]. Остается невыясненным вопрос, каким образом протекают процессы гидролиза и поликонденсации в смесях алкоксисилоксанов и алкилзамещенных алкоксисилоксанов.

**Цель исследований** – учитывая основные достоинства кислого и основного гидролиза кремнийорганических соединений, изучить влияние изменения рН золь в интервале рН 3 – 10 на степень однородности геля, морфологический и дисперсный состав гелевых порошков и их физико-химические свойства.

**Методика проведения эксперимента.** Гибридные золи получали совместным гидролизом

метилтриэтоксисилана (МТЭОС) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) при соотношении МТЭОС/ТЭОС = 2/1 в присутствии органических растворителей (этанола и этилацетата) и кислотного катализатора. Полученные золи переводили в щелочную область рН для формирования сферической формы частиц геля. Плотная структура первичных частиц способствовала получению сплошных сферических частиц с низкой пористостью.

**Получение кремнеземистого порошка с пониженной склонностью к агрегированию.** Экспериментальные кислые золи гелировали, используя водный раствор NaOH концентрации 1, 5, 10 и 30 % и доводя рН золя до 8 – 10. Полученные гели разминали и отмывали водой до нейтральной среды, центрифугировали, сушили и термообработывали в интервале 700 – 900 °С.

**Получение кремнеземистых порошковых энтеросорбентов.** Экспериментальные золи коагулировали 1%-ным раствором NaOH, до получения рН 8. Полученные гели отмывали водой, центрифугировали и сушили при 60 – 70 °С. Принимая во внимание, что при нагреве до 250 – 350 °С происходит активное отщепление метильных групп от кремнекислородного каркаса, высушенные порошки не термообработывали.

**Получение кремнеземистых покрытий.** Покрытия по тканям, используемым для изготовления защитных костюмов, наносили сразу после введения в золь 1%-ного раствора NaOH до получения рН 8. Покрытия по ткани наносили методом окунания. После погружения в золь ткань выдерживали в вертикальном положении в течение 5 - 10 мин, после чего наносили следующий слой покрытия. Полученные образцы сушили в закрытом объеме без свободного воздухообмена в течение 1 – 2 суток. Параллельно готовили покрытия по стеклу для исследования их под микроскопом.

#### Методы исследований.

Экспериментальные гели и порошки из них исследовали с помощью микроскопического (оптический микроскоп МИН-8) и дифференциально-термического (дериватограф ОД-103) методов анализа, а также инфракрасной спектроскопии (инфракрасный Фурье спектрометр Tensor 27). Степень однородности гибридного геля, а также степень гидрофобности поверхности кремнеземистого наполнителя оценивали, измеряя величину адсорбционной активности поверхности частиц кремнеземистого порошка с помощью спектрофотометра Spcord 200 PC. Текучесть определяли по времени истечения через воронку с диаметром отверстия 2,5 мм стандартной навески порошка.

#### Результаты экспериментов и их обсуждение.

Форма и размер частиц кремнеземистых порошков зависела не только от величины рН коагуляции гелевого прекурсора, но и от концентрации коагулятора. Коагуляция при рН 10 приводила к получению грубодисперсных порошков, состоящих из частиц различной формы (гранул и

обломков), которые образовывали агрегаты различных размеров. При снижении рН коагуляции до 8 получали тонкодисперсные порошки, с высокой текучестью и пониженной склонностью к агрегированию. Такие результаты можно объяснить различной степенью однородности полученных гелей и порошков из них. При коагуляции золя в щелочной среде, взаимодействие NaOH с циклом органосилоксанового олигомера происходит с образованием комплекса с активным центром Si-O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, который реагирует со следующим циклом, раскрывая его и присоединяя к активному центру. По-видимому, чем быстрее изменяется рН среды (т.е. чем выше концентрация коагулятора) и чем сильнее щелочная среда, тем меньше вероятность образования щелочных комплексов и больше возможностей для образования клатратов в структуре формирующегося геля. Образование клатратов воды сопровождается при термообработке гелей синтезом опаловидной стеклофазы, которая замедляет кристаллизацию кристобалита, что подтверждается рентгенофазовым методом анализа: при использовании 30%-ного NaOH на дифрактограмме порошка имеются гало и пики кристобалита (рис.1).

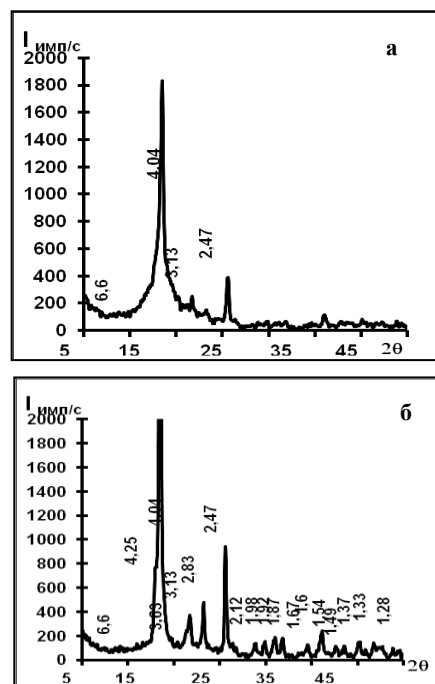


Рис.1 – Фазовый состав термообработанных порошков при 900°C. Концентрация коагулятора: а – 30%, б – 1%

При плавном изменении рН золя (1%-ный NaOH, рН 8) однородность геля и порошка из него значительно выше: на дифрактограмме гало отсутствует, а интенсивность дифракционных максимумов, соответствующих кристобалиту, значительно выше. На рис. 2 приведены диаграмма изменения адсорбционной активности кремнеземистых сорбентов в зависимости от концентрации коагулятора: при увеличении рН и

концентрации NaOH адсорбционная активность сорбентов заметно снижается.

Нарушение степени однородности сорбентов приводит к неравномерному распределению на поверхности частиц порошка метильных и силанольных групп, поэтому частицы порошка могут быть гидрофильными или гидрофобными в зависимости от соотношения метильные/ силанольные группы.

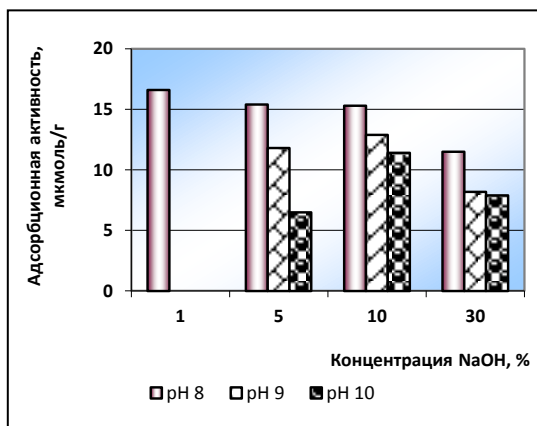


Рис.2 – Влияние концентрации NaOH на адсорбционную активность гибридных гелей

Повышенное содержание метильных групп приводит к образованию гидрофобных частиц порошка, а значит, не пригодных для использования в качестве энтеросорбентов. Повышенное содержание силанольных групп, склонных к конденсации, приводит к образованию твердых агрегатов при термообработке и, как следствие, к повышению объемного веса порошков (рис.3) и снижению адсорбционной активности.

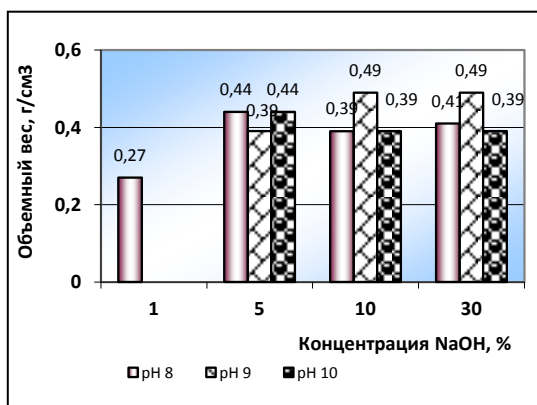
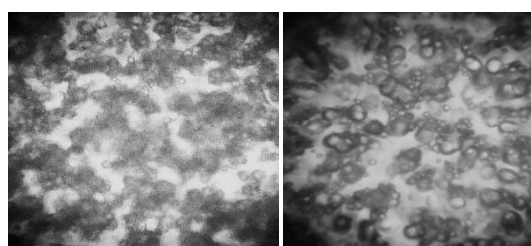


Рис.3 – Зависимость объемного веса порошков от концентрации NaOH

Полученные результаты позволили получить эластичные кремнеземистые покрытия по тканям защитных костюмов. Покрытия на основе золей, в которых коагуляция происходит медленно за счет действия слабого раствора NaOH, имеют однородную структуру. При мягкой сушке в закрытом объеме

сферические гелевые частицы различного размера собираются в цепочки, кое-где соединенные в пучки посредством мелких сферических частичек. После сушки в закрытом объеме в течение 1 сут под микроскопом хорошо видно изменение среднего размера глобул: количество мелких частиц заметно снизилось, а размер средних и крупных увеличился, что можно объяснить эффектом перекоагуляции – процессом растворения мелких частиц геля на поверхности крупных частиц, сопровождающихся ростом последних (рис.4). При сушке на открытом воздухе растворитель быстро испаряется, поэтому перекоагуляции не наблюдается, и в покрытии присутствуют гелевые частицы различных размеров и формы. В результате быстрого удаления растворителя покрытие дает усадку, что приводит к образованию трещин.



а б

Рис. 4 – Микроструктура покрытий: а – высушенных в закрытом объеме, б – на открытом воздухе

При испытании покрытий, высушенных в закрытом объеме, на огнестойкость их целостность сохранялась, что можно объяснить реализацией ионного механизма гелеобразования, что подтверждается результатами термического метода анализа: потери массы геля при 110 °С составляют всего 0,68 %, а при в точке экзотермического пика, соответствующего термоокислительной деструкции геля (610 °С) – 3,42%. Покрытия характеризуются высокой эластичностью и не разрушаются при многократном изгибании пропитанных образцов тканей как до, так и после испытаний в пламени горелки.

**Выводы.** В результате проведенных исследований установлено влияние pH коагуляции и концентрации NaOH на механизм гелеобразования в гибридных золях системы метилтриэтоксисилан – тетраэтоксисилан – органический растворитель. Показано, что плавное изменение pH золя от 3-4 до 8 позволяет получать сплошные гранулы геля с низкой пористостью. В зависимости от условий сушки и термообработки разработанного гибридного геля полифункционального назначения возможно получать: 1) кремнеземистые сферические порошки с пониженной склонностью к агрегированию за счет наличия на поверхности частиц гидрофобных метильных групп; 2) порошковый кремнеземистый энтеросорбент, характеризующийся достаточной адсорбционной активностью, чтобы быть использованным для лечения отравлений;



3) кремнеземистые эластичные покрытия по тканям для защитных костюмов, позволяющие повысить их огнестойкость.

#### Список литературы

1. Ye Li. Synthesis and characterization of silica/carbon composite aerogels / Ye Li, Ji Zhi-Hong, Han Wei-Jian, Hu Ji-Dong, Zhao Tong // J. Amer. Ceram. Soc. 2010, v.93, P.1156 - 1163.
2. Тарахно Е. В. Применение кремнийорганических материалов для огнестойкого защитного обмундирования / Е. В. Тарахно, Л. А. Андрущенко, Л. Н. Трефилова // Проблемы пожарной безопасности. - 2015- вып. 36. - С.243 - 258.
3. Шабанова Н. А. Кинетика поликонденсации и коагуляции в гидрозоле кремнезема / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, Ю. Г. Фролов // Коллоидный журнал. - 1984. - 46. - №5. - С.986 - 993.
4. Фролов Ю. Г. Кинетика образования и самопроизвольного диспергирования геля кремневой кислоты / Ю. Г. Фролов, Н. А. Шабанова, Т. В. Савочкина // Коллоидный журнал. - 1980.- 42. - №5. - С.1015 - 1018.
5. Демин Ф. И. Исследование золь-гель перехода методом торсионного маятника / Ф. И. Демин, А. П. Рузов, В. К. Турков. - Сыктывкар: Сыктыв. гос. ун-т, 1992. - 20с.
6. Veber Asja. The effects of solvents on the formation of sol-gel-derived Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> thin films / Veber Asja, Kunej Spela, Korosec Romana Cerc, Suvorov Danilo // J. Eur. Ceram. Soc., 2010, v.30, P.2475 - 2480.
7. Контарович С. И. Влияние температуры на кинетику синерезиса кислых и щелочных гидрогелей поликремниевых кислот / С. И. Контарович, Т. П. Пономарева, Л. Н. Соколова и др. // Коллоидный журнал. - 1988. - 50.- №6. - С.1100 - 1104.
8. Скородумова О.Б. Морфологические особенности волокнистых кремнеземистых наполнителей композиционных материалов, полученных по золь-гель технологии / О. Б. Скородумова, Я. Н. Гончаренко, И. В. Шуба // Сб. научных трудов «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», Харьков: Каравелла. - 2009. - №109. - С.160 - 164.

#### References (transliterated)

1. Ye Li. Synthesis and characterization of silica/carbon composite aerogels / Ye Li, Ji Zhi-Hong, Han Wei-Jian, Hu Ji-Dong, Zhao Tong // J. Amer. Ceram. Soc. 2010, v.93, P.1156 - 1163.
2. Tarakhno E. V. Primenenie kremniyorganicheskikh materialov dlya ognestoykogo zashchitnogo obmundirovaniya /E. V. Tarakhno, L. A. Andryushchenko, L. N. Trefilova // Problemy požarnoy bezopasnosti. - 2015- vyp. 36. - P.243 - 258.
3. Shabanova N. A. Kinetika polikondensatsii i koagulyatsii v gidrozole kremnezema / N. A. Shabanova, V. V. Popov, Yu. G. Frolov // Kolloidnyy zhurnal. - 1984. - 46. - №5. - P.986 - 993.
4. Frolov Yu. G. Kinetika obrazovaniya i samoproizvol'nogo dispergirovaniya gelya kremnevoy kisloty / Yu. G. Frolov, N. A. Shabanova, T. V. Savochkina // Kolloidnyy zhurnal. - 1980.- 42. - №5. - P.1015 - 1018.
5. Demin F. I. Issledovanie zol'-gel' perekhoda metodom torsionnogo mayatnika / F. I. Demin, A. P. Ruzov, V. K. Turkov. - Syktyvkar: Syktyv. gos. un-t, 1992. - 20 p.
6. Veber Asja. The effects of solvents on the formation of sol-gel-derived Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> thin films / Veber Asja, Kunej Spela, Korosec Romana Cerc // J. Eur. Ceram. Soc., 2010, v.30, P.2475 - 2480.
7. Kontorovich S. I. Vliyanie temperatury na kinetiku sinerezisa kislykh i shchelochnykh gidrogeley polikremnievykh kislot / S. I. Kontorovich, T. P. Ponomareva, L. N. Sokolova i dr. // Kolloidnyy zhurnal. - 1988. - 50.- №6. - P.1100 - 1104.
8. Skorodumova O.B. Morfologicheskie osobennosti voloknistykh kremnezemistykh napolniteley kompozitsionnykh materialov, poluchennykh po zol'-gel' tekhnologii / O. B. Skorodumova, Ya. N. Goncharenko, I. V. Shuba // Sb. nauchnykh trudov «Tekhnologiya i primenenie ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti», Khar'kov: Karavella. - 2009. - №109. - P.160 - 164.

Поступила (received) 30.06.16

#### Бібліографічні описи/ Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Кремнеземисті порошки та захисні покриття на основі гібридних гелів поліфункціонального призначення / О. Б. Скородумова, О. В. Тарахно, Д. Ю. Олейник, Я. М. Гончаренко // Вісник НТУ «ХП».** Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП», 2016. – № 22 (1194). – С. 183-187. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

**Кремнеземистые порошки и защитные покрытия на основе гибридных гелей полифункционального назначения / О. Б. Скородумова, Е. В. Тарахно, Д. Ю. Олейник, Я. Н. Гончаренко // Вісник НТУ «ХП».** Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП», 2016. – № 22 (1194). – С. 183-187. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

**Silicon powders and protective coatings based on hybrid gels of multifunctional purpose/ О. В. Skorodumova, E. V. Tarakhno, D. Y. Oliynik, Y. N. Goncharenko // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.183-187. – Bibliogr.: 8. – ISSN 2079-0821.**

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Скородумова Ольга Борисівна** – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Національний університет цивільного захисту України, професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології, тел. (050)51-56-953; e-mail: o\_skorodumova@mail.ru

**Скородумова Ольга Борисовна** – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Національний університет громадянської захисту України, професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології, тел. (050)51-56-953, e-mail: o\_skorodumova@mail.ru

**Skorodumova Olga Borisovna** – Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher, National University of Civil Protection of Ukraine, Professor at the Department of Special Chemistry and Chemical Technology, tel. (050)51-56-953, e-mail: o\_skorodumova@mail.ru



**Тарахно Олена Віталіївна** – кандидат технічних наук, доцент, Національний університет цивільного захисту України, начальник кафедри спеціальної хімії та хімічної технології, тел. (050)68-84-858, e-mail: tarahno@nuczu.edu.ua

**Тарахно Елена Витальевна** – кандидат технических наук, доцент, Национальный университет гражданской защиты Украины, начальник кафедры специальной химии и химической технологии, тел. (050)68-84-858, e-mail: tarahno@nuczu.edu.ua

**Tarakhno Elena Vitalievna** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, National University of Civil Protection of Ukraine, Chief at the Department of Special Chemistry and Chemical Technology, tel. (050)68-84-858, e-mail: tarahno@nuczu.edu.ua

**Олійник Дарина Юрійівна** – Українська інженерно-педагогічна академія, асистент кафедри харчових та хімічних технологій, тел. (050)541-99-38, e-mail: dashanehoda@yandex.ru

**Олейник Дарья Юрьевна** – Украинская инженерно-педагогическая академия, ассистент кафедры пищевых и химических технологий (050)541-99-38, e-mail: dashanehoda@yandex.ru

**Oliynik Darina Yuriivna** – Ukrainian Engineering and Pedagogical Academy, Assistant of the Department of Food and Chemical Technologies tel.(050)541-99-38, e-mail: dashanehoda@yandex.ru

**Гончаренко Яна Миколаївна** – кандидат технічних наук, Луганський національний аграрний університет, доцент кафедри екологічної безпеки та життєдіяльності людини, тел. (099)057-71-90, e-mail: 7002818@ukr.net

**Гончаренко Яна Николаевна** – кандидат технических наук, Луганський національний аграрний університет, доцент кафедри екологічної безпеки та життєдіяльності людини, тел. (099)057-71-90, e-mail: 7002818@ukr.net

**Goncharenko Yana Nikolaevna** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Lugansk National Agrarian University, Associate Professor, Department of Environmental Safety and Human Life, tel. (099)057-71-90, e-mail: 7002818@ukr.net

УДК 621.762

Д. А. СТРАТІЙЧУК, О. С. ОСИПОВ, К. В. СЛІПЧЕНКО, В. З. ТУРКЕВИЧ

**ВИВЧЕННЯ ФАЗОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ Nb–Cr–C<sub>АЛМ</sub>, Ta–Cr–C<sub>АЛМ</sub>,  
Zr–Nb–C<sub>АЛМ</sub> ТА V–Cr–C<sub>АЛМ</sub> В УМОВАХ ПРОСОЧЕННЯ КРЕМНІЄМ**

В роботі розглянуто процеси рідкофазного спікання в системах: Nb–Cr–C<sub>АЛМ</sub>–(Si), Ta–Cr–C<sub>АЛМ</sub>–(Si), Zr–Nb–C<sub>АЛМ</sub>–(Si), та V–Cr–C<sub>АЛМ</sub>–(Si) в умовах високих тисків (7,7 ГПа) та температур (1600–2200 °С) з метою отримання високоміцних термостабільних алмазовмісних композитів. За даними XRD-аналізу та просвічуючої електронної мікроскопії встановлено, що процеси фазоутворення між алмазними зернами, карбідами перехідних металів та рідким кремнієм повною мірою протікають в температурному інтервалі 1900–2000 °С, а хімічна взаємодія має місце лише між зернами C<sub>АЛМ</sub> та Si(рід.). Показано, що композити отримані в Ta- та Zr- вмісних системах характеризуються найбільш високими показниками твердості та термостійкості, а отримані керамічні матеріали після їх металізації можуть бути використанні в якості активних елементів в правлячому і буровому інструменті, при каменеобробці, а також є перспективним їх використання як ріжучих пластин при токарній обробці мідних сплавів, силіцированих графітів, тощо.

**Ключові слова:** високі тиски, надтверда кераміка, алмаз, подвійні карбіди.

В работе рассмотрены процессы жидкофазного спекания в системах: Nb–Cr–C<sub>АЛМ</sub>–(Si), Ta–Cr–C<sub>АЛМ</sub>–(Si), Zr–Nb–C<sub>АЛМ</sub>–(Si), та V–Cr–C<sub>АЛМ</sub>–(Si) в условиях высоких давлений (7,7 ГПа) и температур (1600–2200 °С) с целью получения высокопрочных термостабильных алмазосодержащих композитов. По данным XRD - анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что процессы фазообразования между алмазными зернами, карбидами переходных металлов и жидким кремнием в полной мере протекают в температурном интервале 1900–2000 °С, а химическое взаимодействие имеет место лишь между зернами C<sub>АЛМ</sub> и Si(жид.). Показано, что полученные композиты в Ta - и Zr - содержащих системах характеризуются наиболее высокими показателями твердости и термостойкости, а полученные керамические материалы после их металлизации могут быть использованы в качестве активных элементов в правящем и буровом инструменте, при камнеобрабатывающие, а также является перспективным их использование в качестве режущих пластин при токарной обработке медных сплавов, силіцированных графитов, и т.д.

**Ключевые слова:** высокие давления, сверхтвердая керамика, алмаз, двойные карбиды.

The paper present the results of study of liquid phase sintering process in systems: Nb–Cr–C<sub>DIAM</sub>–(Si), Ta–Cr–C<sub>DIAM</sub>–(Si), Zr–Nb–C<sub>DIAM</sub>–(Si), and V–Cr–C<sub>DIAM</sub>–(Si) under high pressure (7,7 GPa) and high temperature (1600–2200 °С) in order to obtain high-strength and heat-stable diamond composites. Results of XRD- analysis and transmission electron microscopy have shown that the processes of phase formation between diamond grains, transition metal carbides and liquid silicon completely proceeding in the temperature range 1900–2000 °С, chemical interaction occurs only between the grains of C<sub>DIAM</sub> and Si(liquid). It is shown that the composites obtained in Ta - and Zr - containing systems are characterized by the high levels of hardness and heat resistance. Ceramic materials which obtained after metallization may be used as the active elements in ruling and drilling tools for stone treatment. They also are promising for usage as the inserts for turning of the copper alloys, siliconized graphites, etc..

**Keywords:** high pressure, superhard ceramics, diamond, dicarbides.

**Вступ.** Сучасне матеріалознавство керамічних матеріалів поєднує в собі значний досвід багатьох десятиліть та спрямоване на пошук нових сполук, способів їх консолідації з метою отримання матеріалів які б задовольнили високотехнологічні потреби промисловості сьогодення. Як відомо алмазовмісні керамічні матеріали мають дуже широкий спектр застосування, а методики їх отримання в переважній більшості включають в собі рідкофазне спікання вихідних алмазних мікропорошків із хімічно активними добавками в умовах високих тисків (4,5–6 ГПа) та температур [1, 2]. В такій спосіб вже в промислових масштабах отримують ріжучі пластини в системах; алмаз-кобальт, алмаз-кремній, то алмаз-карбонати s,p – елементів [3–5]. Дані матеріали широко використовують в буровому та правлячому інструменті, при деревообробці та точінні мідних сплавів і силіцированих графітів. Серед основних недоліків алмазовмісних керамічних матеріалів є їх відносно невисока термічна стійкість, що напряму пов'язано із взаємодією алмазу із киснем повітря, а також зворотнім фазовим переходом C<sub>АЛМ</sub> ⇒ C<sub>ГР</sub> [3–5]. Також слід відзначити їх невисоку тріщиностійкість яка не перевищую 8–9 МПа · м<sup>1/2</sup> для систем які не містять металічної зв'язуючої фази [6].

Всі ці фактори негативно впливають на собівартість робіт коли необхідна висока швидкість обробки при незмінній якості оброблювальної поверхні, а в випадку бурового інструменту без заміни бурового долота.

**Мета роботи.** В представленій роботі розглянуто процеси спікання алмазовмісних композитів в системах: Nb–Cr–C<sub>АЛМ</sub>–(Si), Ta–Cr–C<sub>АЛМ</sub>–(Si), Zr–Nb–C<sub>АЛМ</sub>–(Si), та V–Cr–C<sub>АЛМ</sub>–(Si) в умовах високих тисків та температур з метою отримання високоміцних термостійких композитів. Всі експериментальні роботи проведені в ІНМ ім. В.М. Бакуля (м. Київ), деякі фізичні та фізико-механічні характеристики досліджено при участі Лундського Університету (м. Лунд, Швеція). Робота виконана в рамках Міжнародного проекту № 689279, Project Flintstone 2020, Program Horizon 2020.

**Методика проведення експериментів.**

Експерименти із рідкофазного спікання в вищезазначених системах виконано в апараті високого тиску типу “тороїд-30” на пресовій установці ДО 044 зусиллям 20 МН. Перед проведенням високотемпературних експериментів комірка високого тиску (КВТ) була прокалібрована по відповідним p,T-параметрам. Для градування за тиском використано

© Д. А. Стратійчук, О. С. Осіпов, К. В. Сліпченко, В. З. Туркевич 2016

відомі фазові переходи в вісмуті (2,55 та 7,7 ГПа при  $T = 293$  К), а залежність температури в КВТ від потужності струму в ланцюгу нагріву отримана шляхом прямого введення Pt/Pt-10 % Rh термодари в реакційне середовище.

Також для отримання одночасно достовірних значень тиску та температури використано контактне плавлення в системі Mo-C (p- 7,7 ГПа,  $T = 2200$  °C), фазовий перехід в системах: cBN  $\Rightarrow$  hBN (p- 7,7 ГПа,  $T = 2200$  °C),  $C_{\text{АЛМ.}}(\text{Co}) \Rightarrow C_{\text{ГР.}}$  (p- 7,7 ГПа,  $T = 2200$  °C).

В якості вихідних компонентів для проведення експериментів були використані: алмазні синтетичні мікропорошки (АСМ) зернистістю 28/20 мкм, порошок кремнію чистотою 99,9 %, а також інструментальні мікропорошки подвійних карбідів:  $Nb_{0.33}Cr_{0.66}C_{0.92}$ ,  $Ta_{0.33}Cr_{0.66}C_{0.92}$ ,  $Zr_{0.33}Nb_{0.66}C_{0.92}$ ,  $V_{0.33}Cr_{0.66}C_{0.92}$  із середнім розміром зерна 1-3 мкм.

Використовуючи планетарний змішувач марки PULVERISETTE 6 Fritsch ( $Si_3N_4$ - камера стакану) в середовищі ізопропілового спирту були приготовлені 4 типи вихідних гомогенних сумішей:

$C_{\text{АЛМ.}} + Nb_{0.33}Cr_{0.66}C_{0.92}$  (5-40 % об.)

$C_{\text{АЛМ.}} + Ta_{0.33}Cr_{0.66}C_{0.92}$  (5-40 % об.)

$C_{\text{АЛМ.}} + Zr_{0.33}Nb_{0.66}C_{0.92}$  (5-40 % об.)

$C_{\text{АЛМ.}} + V_{0.33}Cr_{0.66}C_{0.92}$  (5-40 % об.)

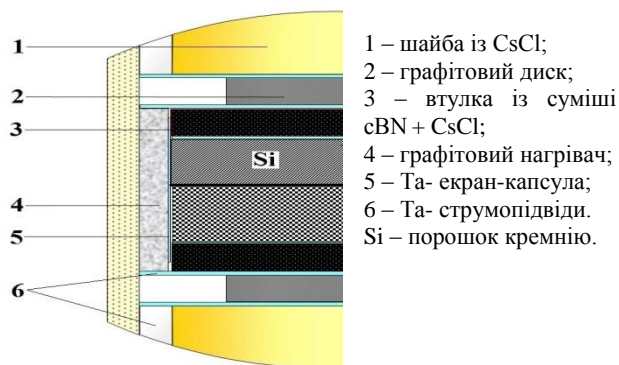


Рис. 1 – Схема спорядження КВТ для проведення рідкофазного спікання в системах  $C_{\text{АЛМ.}}$  – подвійний карбід – Si.

В подальшому отримані в такий спосіб вихідні суміші компактувалися в сталевих прес-формах та розмішувалися в центральній частині КВТ (рис. 1). Експерименти проводилися в захисній Ta капсулі-екрані, в умовах просочування кремнієм який розміщувався безпосередньо над відповідною



Рис. 2 – Загальний вигляд КВТ після дії високого тиску та температури: (1) зразок в Ta- капсулі, (2) захисна втулка із суміші cBN + CsCl; (3) графітовий нагрівач та отримана керамічна пластина.

вихідною сумішню.

В результаті одночасної дії високого тиску 7,7 ГПа та температури 1600-2200 °C (що спричиняло швидке плавлення кремнію та просочення цим розплавом пористої пресовки) були отримані керамічні зразки циліндричної форми  $\varnothing 9,52$  мм,  $h = 3,18$  мм із яких були виготовлені високоякісні шліфи для подальших досліджень.

### Результати експериментів та їх обговорення.

Згідно результатів XRD- аналізу (рентгенівська установка Stoe Stadi MP, фільтроване Cu  $\alpha$ - випромінювання  $\lambda = 1,54$  Å) всі отримані зразки незалежно від умов отримання та складу вихідної суміші складаються із:  $C_{\text{АЛМ.}}$ , SiC та відповідного подвійного карбїду. Таким чином загально протікаючий процес в системі можна виразити наступної хімічною схемою:

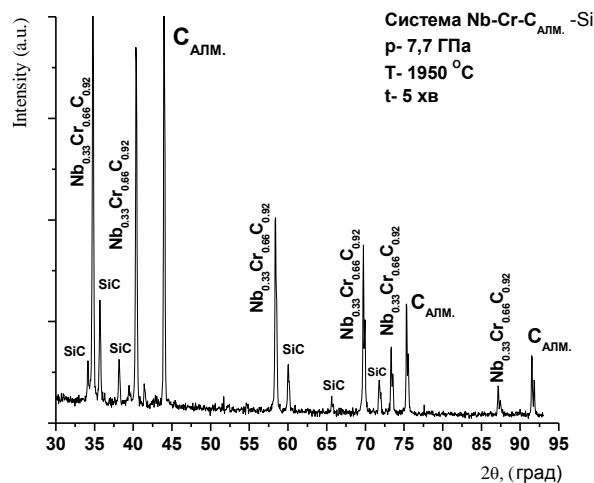
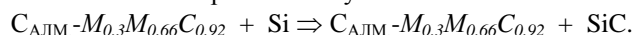


Рис. 3 – Результати XRD-аналізу композиту отриманого в системі  $Nb-Cr-C_{\text{АЛМ.}}$  – Si (15 % об.  $Nb_{0.33}Cr_{0.66}C_{0.92}$ ).

Проводячи ретельний XRD-аналіз фаз подвійних карбїдів в структурі композиту не було виявлено їх хімічної взаємодії із кремнієм, а також не зафіксовано їх термічного розкладу на вихідні карбїди. На рис. 3 наведена типова рентгенограма матеріалу отриманого в системі  $Nb-Cr-C_{\text{АЛМ.}}$  – Si де об. частка вихідного подвійного карбїду  $Nb_{0.33}Cr_{0.66}C_{0.92}$  складала 15 %. Рентгенограми отримані в інших системах мають аналогічний вигляд із відповідними рефлексамі вихідних подвійних карбїдів.

Аналізуючи отримані композити методами скануючої (BS-340 що укомплектовано енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів Link-860) та просвічуючої мікроскопії (ПЕМ-У) показано, що матеріал складається із вихідних алмазних зерен які зцементовані між собою фазою SiC, а зерна відповідного подвійного карбїду рівномірно та ізольовано зосереджені в цій матриці, як навколо зерен алмазу так і в між алмазному просторі. В матеріалі наявні прямі точкові міжалмазні контакти, а також практично відсутні контакти між зернами

подвійних карбідів. Утворена внаслідок хімічної взаємодії між алмазним вуглецем та рідким кремнієм фаза SiC має міцну границю із алмазними зернами, що робить матеріал високоміцним та зносостійким.

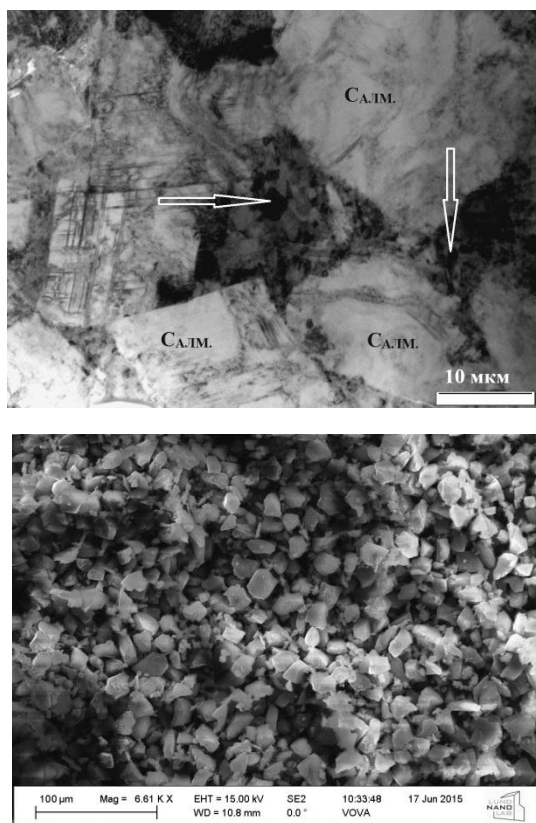


Рис. 4 – Результати електрон-мікроскопічного аналізу композиту отриманого із системи  $Ta-Cr-C_{ALM} - Si$  (15 % об.  $Ta_{0.33}Cr_{0.66}C_{0.92}$ ).

Також наявність дрібнодисперсних включень термостійких подвійних карбідів додатково захищає алмазні зерна від окиснення, та підвищує загальну тріщиностійкість матеріалу за рахунок збільшення довжини магістральної тріщини та дисипації її енергії.

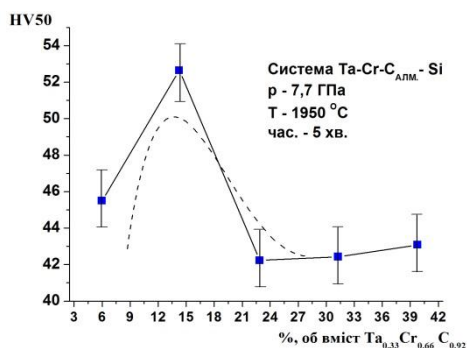


Рис. 5 – Залежність твердості за Вікерсом для отриманої кераміки від % вмісту подвійного карбиду.

На рис. 4 наведені результати електро-мікроскопічних досліджень на прикладі композиту із системи  $Ta-Cr-C_{ALM} - Si$  (15 % об.  $Ta_{0.33}Cr_{0.66}C_{0.92}$ )

Світлим стрілками показано міжзерний простір. Вивчаючи фізико-механічні характеристики (ERNST Leitz GmbH Wetzlar Germany навантаження до 5 кг (HV50) отриманих матеріалів було показано наступне: в залежності від кількості подвійного карбиду в вихідній суміші показники твердості, тріщиностійкості та пружних модулів спочатку збільшуються, а після досягнення 15-17 % об. відбувається досить швидке їх зниження (рис. 5).

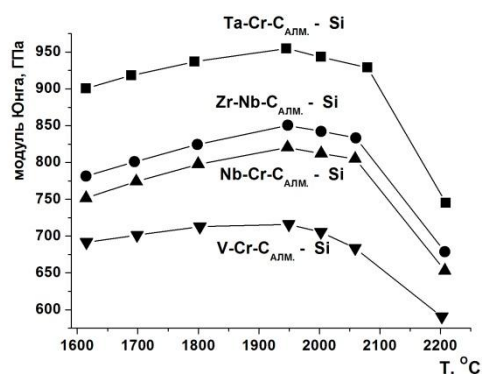


Рис. 6 – Залежність Модуля Юнга для отриманої кераміки від температури спікання.

Виходячи із структурних досліджень це явище має наступне пояснення: додавання значної частини подвійного карбиду (більше 15 % об.) призводить до зменшення поверхні контактів алмаз-SiC-алмаз, та точкових контактів алмаз-алмаз, розбавлення структури порівняно низько-модульною добавкою та формування композиту в якому значна його об'ємна доля належить SiC та відповідному подвійному карбиду. Таким чином експериментально було встановлено, що саме ~ 15 об. % подвійного карбиду в вихідній суміші дозволяє заповнити достатньою мірою алмазний міжзерний простір, суттєво не знижуючи при цьому поверхню контактів алмаз-SiC-алмаз, що призводить до формуванню композиту який поєднує в собі високу твердість, тріщиностійкість та термостійкість.

Аналізуючи залежність фізико-механічних характеристик (модуль Юнга) від температури спікання (рис. 6), було показано, що формування високоміцних композитів відбувається в широкому температурному інтервалі 1600-2000 °C. Міцнісні характеристики дещо підвищуються із температурою спікання та мають тенденцію до зниження при  $T > 2000-2050$  °C. Експериментально було встановлено, що для даних систем та вибраних тисків (7,7 ГПа) оптимальною температурою спікання є 1950 °C. Саме при даній температурі повною мірою протікають всі хімічні процеси в системі, а графітизація  $C_{ALM}$  та розклад подвійних карбідів носять лише локальний характер і суттєво не знижують загальної міцності кераміки. Підвищення температури спікання до 2100-2200 °C призводить до обвальної графітизації алмазних зерен та стрімкого падіння міцнісних характеристик.

В таблиці 1 наведені основні характеристики отриманих матеріалів.

Таблиця 1 – Фізико-механічні характеристики отриманих композитів

$Ta_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ.} + Si$	$Zr_{0,33}Nb_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ.} + Si$
Модуль Юнга 950 ГПа	Модуль Юнга 847 ГПа
HV50 = 52 ГПа $K_{IC} = 10,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	HV50 = 51 ГПа $K_{IC} = 9,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
$\rho, \text{ г/см}^3 = 4,61$	$\rho, \text{ г/см}^3 = 4,12$
Термостійкість, °C ~ 1 270	Термостійкість, °C ~ 1 210
$Nb_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ.} + Si$	$V_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ.} + Si$
Модуль Юнга 821 ГПа	Модуль Юнга 713 ГПа
HV50 = 47 ГПа $K_{IC} = 7,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	HV50 = 43 ГПа $K_{IC} = 5,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
$\rho, \text{ г/см}^3 = 7,19$	$\rho, \text{ г/см}^3 = 5,03$
Термостійкість, °C ~ 1 950	Термостійкість, °C ~ 950

Аналізуючи дані ДТА-ТГ аналізу (Q-1500 System Paulik (Hungary) було показано зменшення термостійкості в ряду *Ta*, *Zr*, *Nb*, *V*- похідних, що в свою чергу пов'язано із значеннями термостійкості відповідних подвійних карбідів. На рис. 7 наведена типова термограма окиснення на повітрі найбільш термостійкого *Ta*- вмісного матеріалу, згідно якої починаючи із температур 1270 °C зразок починає втрачати масу із одночасним екзотермічним ефектом.

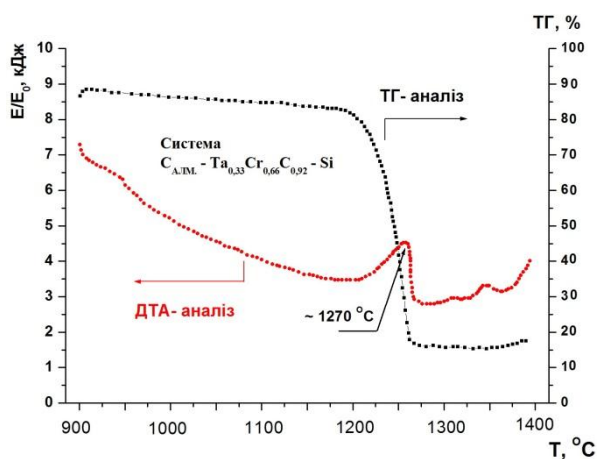
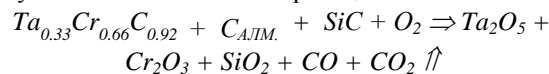


Рис. 7 – Данні термогравіметричного аналізу для композиту отриманого в системі *Ta-Cr-C<sub>АЛМ.</sub> - Si*.

Досліджуючи поведінку отриманих композитів під час їх нагрівання було виявлено наступне: початок втрати маси матеріалу зумовлений окисненням (горінням) алмазної складової що супроводжується екзотермічним ефектом, при подальшому нагріванні вже значною мірою включаються процеси окиснення подвійних карбідів що призводить до початку повної

деструкції матеріалу. Процес окиснення найбільш термостійкого композиту який складається із фаз  $C_{АЛМ.}$ ,  $Ta_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92}$ , та *SiC* можна зобразити наступною схемою хімічної реакції:



Наведені на рис. 7 данні гравіметричного аналізу для *Ta*- вмісного композиту характерні і для інших отриманих композитів. Для ванадій- вмісної кераміки температура початку окиснення знаходиться значно нижче, а характер термо- ефекту носить більш різкий характер, що пов'язано із швидким окисненням нестійкого карбиду ванадію з утворення летючого та легкоплавкого (680 °C)  $V_2O_5$ .

Для визначення експлуатаційних характеристик отриманих композитів були проведені тестові випробування на зносостійкість при правці корундового круга та при струганні кварцового піщаника (прохід 200 м, глибина різання 1 мм).

Таблиця 2 – Фізико-технічні характеристики отриманих керамічних матеріалів

Правка корундового круга, мг/кГ		
система	$Ta_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ.} + Si$	3,3
	$Nb_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ.} + Si$	4,2
	$Zr_{0,33}Nb_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ.} + Si$	3,9
	$V_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ.} + Si$	8,7
Обробка кварцового піщаника, (знос, мм)		
система	$Ta_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ.} + Si$	0,24
	$Nb_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ.} + Si$	0,34
	$Zr_{0,33}Nb_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ.} + Si$	0,29
	$V_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ.} + Si$	0,97

Згідно табл. 2 найменші втрати при правці корундового круга (3,3 мг/кГ) та найменша площадка зносу (0,24 мм) належать *Ta*- вмісним похідним, що узгоджується із попередніми даними фізико-механічних характеристик.

### Висновки.

Таким чином проаналізувавши експериментальні данні можна зробити наступні висновки: внаслідок просочування кремнієм сумішей мікропорошків алмазу та подвійного карбиду були отримані високоміцні термостійкі композити інструментального призначення. За даними електронної мікроскопії та *XRD*- аналізу керамічні продукти складаються із  $C_{АЛМ.}$ , відповідного подвійного карбиду та *SiC* який утворився внаслідок хімічної взаємодії між алмазним вуглецем та рідким кремнієм. Прямих містків алмаз-алмаз із утворенням суцільної матриці не виявлено, також не підтверджена взаємодія між кремнієм та подвійним карбідами. Загалом структура представлена зернами алмазу які знаходяться в міцному оточенні більш дрібної фази подвійного карбиду, а міжзерний простір заповнено жароміцною фазою карбиду кремнію. Найбільш високі фізико-механічні характеристики притаманні для *Ta*- вмісного композиту, а також для матеріалу



отриманого в системі  $Zr-Nb-C_{ALM} - Si$ . Отримані надтверді термостійкі алмазовмісні композити після їх металізації (Cu) можуть бути використанні в якості активних елементів в правлячому і буровому інструменті, та при каменеобробці. Також є перспективним їх використання як ріжучих пластин при токарній обробці мідних сплавів, силіцизованих графітів, тощо.

#### Список літератури

1. *Mlungwane K.* The development of a diamond-silicon carbide composite material / K. Mlungwane, I.J. Sigalas, M. Hermann // *Industrial diamond Review.* – 2005. – №4. – P. 62-65.
2. *Zhao J.* Enhancement of fracture toughness in nanostructured diamond-SiC composites / J. Zhao, L. Qian, C Daemen. // *Appl. Phys. Lett* – 2004. – 84. – P. 1356-1361.
3. *Haikuo Wang.* Nanostructured diamond-TiC composites with high fracture toughness / *Haikuo Wang, Duanwei He* // *J. of Appl. Physics.* – 2013. – V.113. – P. 043505-(1)- 043505-(4).
4. *Rudy E.* Constitution of Ternary Titanium-Tungsten-Carbon Alloys / E. Rudy // *J. Less-Common Met.* – 1984. – Vol.33. – P. 245-273.
5. Scott D. The history and Impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced insert on the oil and gas Industry // *Ind. Diamond Rev.* – 2006. – V1., –P. 48-55.

6. Hong S., Akaishi M., Yamaoka H. High-Pressure synthesis of heat-resistant diamond composite using a diamond- $TiC_{0.6}$  powder mixture // *J.Am.Ceram.Soc* – 1999. – 82(9). – P. 2497–2501.

#### References (transliterated)

1. *Mlungwane K.* The development of a diamond-silicon carbide composite material / K. Mlungwane, I.J. Sigalas, M. Hermann // *Industrial diamond Review.* – 2005. – №4. –P. 62-65.
2. *Zhao J.* Enhancement of fracture toughness in nanostructured diamond-SiC composites / J. Zhao, L. Qian, C Daemen. // *Appl. Phys. Lett* – 2004. – 84. – P. 1356-1361.
3. *Haikuo Wang.* Nanostructured diamond-TiC composites with high fracture toughness / *Haikuo Wang, Duanwei He* // *J. of Appl. Physics.* – 2013. –V.113. –P. 043505-(1)- 043505-(4).
4. *Rudy E.* Constitution of Ternary Titanium-Tungsten-Carbon Alloys / E. Rudy // *J. Less-Common Met.* – 1984. – Vol.33. – P. 245-273.
5. Scott D. The history and Impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced insert on the oil and gas Industry // *Ind. Diamond Rev.* – 2006. – V1., –P. 48-55.
6. Hong S., Akaishi M., Yamaoka H. High-Pressure synthesis of heat-resistant diamond composite using a diamond- $TiC_{0.6}$  powder mixture // *J.Am.Ceram.Soc* – 1999. – 82(9). – P. 2497–2501.

Надійшла (received) 25.05.16

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Вивчення фазоутворення в системах  $Nb-Cr-C_{ALM}$ ,  $Ta-Cr-C_{ALM}$ ,  $Zr-Nb-C_{ALM}$  та  $V-Cr-C_{ALM}$  в умовах просочення кремнієм** // Д. А. Стратійчук, О. С. Осіпов, К. В. Сліпченко, В. З. Туркевич // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 188-193. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Изучение фазообразования в системах  $Nb-Cr-C_{ALM}$ ,  $Ta-Cr-C_{ALM}$ ,  $Zr-Nb-C_{ALM}$  и  $V-Cr-C_{ALM}$  в условиях пропитки кремнием** // Д. А. Стратійчук, А. С. Осіпов, К. В. Сліпченко, В. З. Туркевич // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 188-193. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**The study of phase formation in the systems  $Nb-Cr-C_{DIAM}$ ,  $Ta-Cr-C_{DIAM}$ ,  $Zr-Nb-C_{DIAM}$  and  $V-Cr-C_{DIAM}$  in conditions of silicon impregnation** // D. A. Stratiichuk, A. S. Osipov, K. V. Slipchenko, V. Z. Turkevych // *Bulletin of NTU “KhPI”*. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. – № 22. – P.188-193. – Bibliogr.: 6. – ISSN 2079-0821.

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Стратійчук Денис Анатолійович** – кандидат технічних наук, с.н.с., Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ; тел.: (044) 379-14-46; e-mail: Strat1@yandex.ua.

**Стратійчук Денис Анатольевич** – кандидат технических наук, с.н.с., Институт Сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев; тел.: (044) 379-14-46; e-mail: Strat1@yandex.ua.

**Stratiichuk Denys Anatoliyovych** – Candidate of Engineering Sciences (Ph.D), V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine; tel.: (044) 379-14-46; e-mail: Strat1@yandex.ua.

**Туркевич Володимир Зиновійович** – член-кор. НАН України, д.х.н, Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ; тел.: (044) 379-14-46; e-mail: vzt@ism.kiev.ua.

**Туркевич Владимир Зиновьевич** – член-корр. НАН Украины, д.х.н, Институт Сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев; тел.: (044) 379-14-46; e-mail: vzt@ism.kiev.ua.

**Turkevych Volodymyr Zynoviyovych** Doctor of Science V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine; tel (044) 379-14-46; e-mail: vzt@ism.kiev.ua.

**Сліпченко Катерина Вячеславівна** – аспірант, Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ; тел.: (044) 379-14-46;

**Сліпченко Катерина Вячеславовна** – аспирант, Институт Сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев тел.: (044) 379-14-46;

**Slipchenko Kateryna Vyacheslavivna** – Ph.D-student, V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine; tel.: (044) 379-14-46;

**Осіпов Олександр Сергійович** – кандидат технічних наук, с.н.с., Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ; тел.: (044) 379-14-46; e-mail: Osipov1@yandex.ua.

**Осипов Александр Сергеевич** – кандидат технических наук, с.н.с., Институт Сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев; тел.: (044) 379-14-46; e-mail: Osipov1@yandex.ua.

**Osipov Alex Sergiyovych** – Candidate of Engineering Sciences (Ph.D), V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine; tel.: (044) 379-14-46; Osipov1@yandex.ua.

Д.О. ФЕДОРЕНКО, К.Б. ДАЙНЕКО, Н.Ф. ЛЕСНЫХ, Е. Ю. ФЕДОРЕНКО

## ЛЕГКОПЛАВКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ СВЯЗКИ ДЛЯ АЛМАЗНО-АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА

Представлены результаты исследований, направленных на проектирование легкоплавких керамических связок и разработку керамоматричных алмазосодержащих композитов для создания высококачественного алмазно-абразивного инструмента, обеспечивающего повышение производительности шлифования и рациональное использование алмазов.

**Ключевые слова:** алмазные круги, керамические связки, имитационное моделирование, производительность шлифования, рациональное самозатачивание, алмазоудержание.

Представлені результати досліджень, спрямованих на проектування легкоплавких керамічних зв'язок та розробку керамоматричних алмазовмісних композитів для створення висококачественного алмазно-абразивного інструменту, який забезпечує підвищення продуктивності шліфування і раціональне використання алмазів.

**Ключові слова:** алмазні круги, керамічні зв'язки, раціональне самозаточування, алмазоутримання.

There have been developed the compositions of the fusible ceramic binders to creation a highly resource diamond-abrasive tools, provides faster performance grinding and rational use of diamonds.

**Keywords:** diamond wheels, ceramic binders, rational self-sharpening, diamond retention.

**Введение.** Одним из наиболее высокопроизводительных способов обработки металлов, твердых сплавов и неметаллических материалов является алмазно-абразивная обработка (ААО). Повышение требований к качеству обработки определяет необходимость создания новых высокопроизводительных алмазно-абразивных инструментов (ААИ) для шлифования изделий из сверхтвердых материалов, конструкционных сталей, твердых сплавов, керамики, ситаллов, а также гибридных композиционных материалов.

Несмотря на многочисленные исследования в области совершенствования составов ААИ, вопрос создания высокопроизводительного инструмента остается открытым. Так, ААИ на полимерных и металлических связках не обеспечивают надежного алмазоудержания и рационального самозатачивания инструмента, что приводит к преждевременной потере режущей способности, снижению качества и производительности обработки, а также необходимости использования искусственных методов восстановления их рабочей поверхности [1].

Перспективным направлением создания высокопроизводительного ААИ является использование для их изготовления алмазосодержащих керамоматричных композитов. Основным недостатком существующих композитов на керамических связках является высокая температура формирования, вызывающая графитизацию алмазов. Поэтому в качестве абразивного компонента при изготовлении шлифовального инструмента на керамических связках традиционно используют CNB или корунд [2]. Снижение температуры формирования керамических связок позволит получить высококачественные ААИ, обеспечивающие повышение производительности и рациональное использование алмазов за счет управления процессами самозатачивания и алмазоудержания.

**Постановка проблемы.** Для стабилизации режущей способности ААИ необходим обоснованный выбор состава, структуры и свойств матрицы

композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ) из которых изготовлена рабочая поверхность инструмента. Сочетание высокой прочности и пористой структуры матрицы КАМ обеспечивает согласованную скорость износа связки и алмазных зерен, а легкоплавкость, высокая адгезия к алмазу и комплекс необходимых теплофизических характеристик стеклокомпонента КАМ позволяет реализовать рациональное самозатачивание зерен при шлифовании и обеспечить целостность алмазов при изготовлении ААИ.

Целью исследований является разработка легкоплавкой керамической связки с заданными физико-механическими и теплофизическими свойствами, рекомендованными по результатам имитационного моделирования процессов изготовления ААИ и шлифования в режиме самозатачивания.

**Методика проведения эксперимента.** Проектирование составов легкоплавкого стеклокомпонента керамической связки проводили на основе анализа диаграмм состояния тройных подсистем многокомпонентной системы  $R_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$  ( $R_2O = Li_2O, Na_2O, K_2O$ ), с применением комплекса расчетных методов прогнозирования структуры и свойств [3, 4]. Для приготовления шихт использовали кальцинированную соду, карбонат лития, поташ, борную кислоту, титановые белила, каолинито-гидрослюдистую глину и кварцевый песок Новоселовского месторождения. Варку стекол проводили при температуре 1000 °С.

Выбор качественных и количественных характеристик компонентов КАМ производили на основе имитационного моделирования процессов спекания и шлифования ААИ [5]. Результаты структурно-фазового моделирования позволили обосновать выбор концентрации алмазов, показателей пористости, прочности и ТКЛР связки с точки зрения целостности алмазов при спекании КАМ и рационального самозатачивания инструмента при шлифовании [6]. Концентрация алмазов АС6 (зернистость 125/100)



составляла 25 об. %. В качестве вторичного абразива (износостойкого наполнителя стекломатрицы) использовали карборунд, обладающий низким ТКЛР ( $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ) и теплопроводностью ( $\lambda_{1000^\circ\text{C}} = 16 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ), высокой прочностью ( $E = 200 \text{ ГПа}$ ) и химической инертностью. С целью получения пористых КАМ в качестве газообразователя использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Для улучшения формовочных свойств вводили пластичную глину марки Экстра (АОЗТ «Веско»).

Смеси компактировали методом одноосного полусухого прессования на лабораторном гидравлическом прессе TP 20/40/60-2d и последующего свободного спекания в лабораторной муфельной печи в инертной атмосфере с 30 минутной экспозицией при температуре плавления стеклокомпонента связки. Охлаждение образцов КАМ производили вместе с печью.

Процессы, сопровождающих термообработку легкоплавких связок, исследовали с привлечением дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) методов анализа.

Оценку целостности алмазных зерен до и после спекания экспериментальных КАМ проводили по результатам сравнительного анализа зернового состава алмазного порошка, извлеченного из продуктов спекания путем удаления компонентов керамической связки по растворной технологии. Образцы выдерживали в смеси 15 %-го раствора  $\text{HF}$  и 25 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в соотношении 1:3) в течение 4 ч. Для удаления частиц карборунда проводили кипячение проб в 50 %-ном растворе азотной кислоты в течение 1 ч. После промывки алмазы отфильтровывали и отбирали пробы в количестве 100 зерен для получения количественных данных, характеризующих степень целостности алмазных зерен при спекании КАМ. Размеры зерен определяли с использованием оптического микроскопа *MarVision MM-200*, оснащенного окуляр-микрометром с ценой деления 0,2 мкм.

Определение удельного расхода алмазов при шлифовании проводили по методике, регламентированной ГОСТ 30352-96, которая предусматривает определение степени изнашивания алмазосодержащего слоя по потере веса алмазного круга после испытаний. Средний размер площадок износа зерен ( $S_{\text{изн}}$ ) определяли с точностью 0,001 мкм на лазерном сканирующем микроскопе *VK-9700K Keyence*.

#### Результаты эксперимента и их обсуждение.

Проектирование составов легкоплавкой составляющей керамической связки проводили на основе анализа показателей свойств и структурных критериев оксидных композиций системы  $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  ( $\text{R}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ ) с учетом ограничения по температуре плавления ( $T_{\text{пл}} \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Такой подход позволяет проводить спекание КАМ при пониженной температуре, исключая термодеструкцию алмазов. В результате расчетов технологических и технических свойств установлена область составов стеклокомпозиций, и пригодных для использования в качестве стекломатрицы керамической связки заданными характеристиками: свойствами расплава (поверхностное натяжение  $\sigma_{600^\circ\text{C}} = 0,27 \div 0,3 \text{ Н/мм}^2$ ; вязкость

$\eta_{600^\circ\text{C}} = 10^{3 \div 10^6} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ), и свойствами стекломатрицы (ТКЛР  $\alpha = (8 \div 9) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; модуль упругости  $E = 95 \div 115 \text{ МПа}$ ). Критериями оптимизации при разработке стеклокомпонента связки приняты механические и теплофизические характеристики, рекомендованные по результатам имитационного моделирования процессов спекания алмазных кругов и шлифования [5, 6]. Дополнительными ограничениями при выборе состава стеклокомпонента связки являлись:

- суммарное содержание стеклообразователей ( $\text{Na}_2\text{O}; \text{K}_2\text{O}; \text{B}_2\text{O}_3; \text{Al}_2\text{O}_3; \text{SiO}_2$ ) 70÷80 масс. %;
- содержание легкоплавких щелочных оксидов  $\text{Na}_2\text{O}; \text{K}_2\text{O}; \text{Li}_2\text{O}$  30÷40 масс. %.

Для выбора оптимального состава стеклокомпонента керамической связки определяли такое содержание оксидов, при котором в соответствии с принятыми ограничениями обеспечивается максимальное и минимальное значение целевой функции, выбранной в качестве критерия оптимизации:

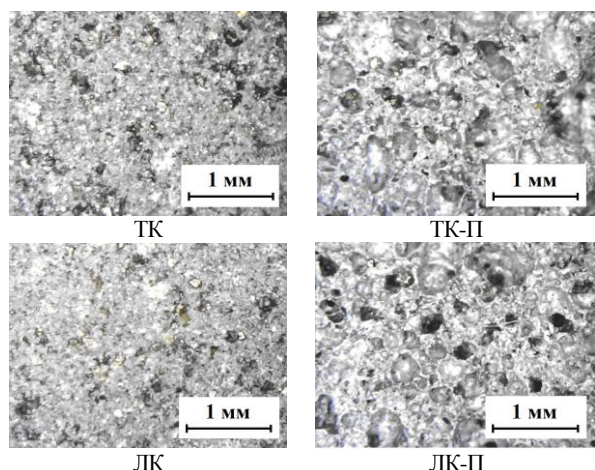
$$F = c_1x_1 + c_2x_2 + \dots + c_nx_n \quad (1)$$

где  $F$  – критерий оптимизации (свойства расплава при температуре спекания КАМ, модуль упругости и ТКЛР стеклокомпонента связки);

$x_i$  – содержание  $i$ -го оксида в стеклокомпоненте связки;  
 $c_i$  – коэффициенты в формулах для расчета свойств.

В результате решения оптимизационной задачи определен состав стеклокомпонента керамической связки, масс. %:  $\text{Na}_2\text{O} - 23 \div 25$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 5 \div 6$ ;  $\text{Li}_2\text{O} - 4 \div 5$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - 6 \div 8$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3 \div 4$ ;  $\text{TiO}_2 - 20 \div 22$ ;  $\text{SiO}_2 - 32 \div 34$ , удовлетворяющий указанным условиям. Процессы, сопровождающие нагрев стекла до температуры плавления изучали с привлечением дифференциально-термического анализа. На термограммах образцов зафиксирован экзоэффект большой интенсивности с максимумом при температуре 590÷600 °С. В составе продуктов кристаллизации стеклокомпозиций методом РФА идентифицированы анатаз, рутил, а также мета- и пентатитанат лития. Присутствие этих соединений в керамической связке позволяет повысить прочностные характеристики, увеличить устойчивость связки при шлифовании с применением смазывающе-охлаждающей жидкостью (СОЖ), а также создать условия для удаления затупившихся при шлифовании зерен с рабочей поверхности алмазного круга.

С использованием легкоплавкой стекломатрицы разработана керамическая связка, обеспечивающая спекание алмазосодержащего слоя кругов при температуре 600 °С. Получение высокопористого КАМ обеспечивали введением вторичного абразива (20 масс. %  $\text{SiC}$ ) и газообразователя (2 мас. %  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Образцы пористых КАМ изготавливали путем свободного спекания с выдержкой в течение 30 мин при температуре плавления разработанного стеклокомпонента (600 °С). Изучение влияния температуры спекания связки на эксплуатационные характеристики инструмента проводили на образцах КАМ, изготовленных на разработанной легкоплавкой связке ЛК и связке ТК с температурой спекания 750 °С (аналог типовой керамической связки К1-01). Макроструктура лабораторных образцов представлена на рис. 1.

Рис. 1 – Структура излома образцов КАМ (увеличение  $\times 50$ )

Анализ полученных данных показал, что в высокопористых КАМ (образцы ТК-П и ЛК-П) присутствуют как закрытые (преимущественно сферические), так и сообщающиеся поры. В результате статистического анализа данных сканирующей оптической микроскопии построены кривые распределения пор по размерам в КАМ для образцов (ЛК, ЛК-П) на легкоплавкой керамической связке (рис. 2).

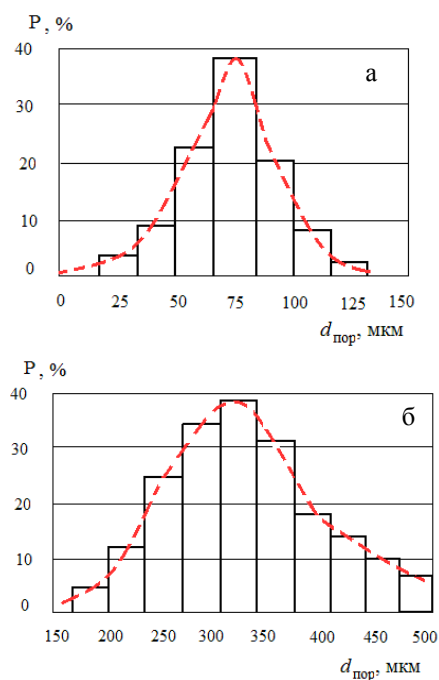


Рис. 2 – Распределение пор по размерам в образцах КАМ: а – ЛК; б – ЛК-П

Как видно из представленных данных, максимальный размер пор для образцов ЛК с естественной пористостью составляет  $\sim 125$  мкм при преимущественном содержании пор размером  $70\div 80$  мкм. Для образцов ЛК-П, полученных путем принудительного порообразования преобладающий

размер пор составляет  $300\div 350$  мкм, при этом наиболее крупные поры достигают  $\sim 500$  мкм.

На наш взгляд, наличие крупных пор в рабочем слое алмазного круга обеспечит интенсивное охлаждение в зоне контакте ААИ с ОМ за счет подвода воздуха. Создание крупнопористых ААИ позволит увеличить на рабочей поверхности алмазных кругов пространство для размещения частиц обрабатываемого материала (ОМ), срезаемых зернами. Это предотвратит засаливание и увеличит срок эффективной эксплуатации инструмента при шлифовании высокопластичных материалов (например, цветных сплавов, вязких и пластичных сталей), а также при интенсивных режимах обработки (например, при глубинном шлифовании).

Для исследования влияния температуры спекания КАМ на степень графитизации алмазов проведен эксперимент, который заключался в термообработке пробы алмазных зерен АС6 125/100 в количестве 10 шт. в интервале температур  $550\div 800$  °С с шагом 50 °С. Установлено, что первые визуальные признаки графитизации алмазов наблюдаются уже при 650 °С. При дальнейшем повышении температуры термообработки графитизация резко усиливается и уже при 750 °С наблюдается полное разрушение алмазов вследствие графитизации.

Для количественной оценки целостности алмазных зерен при спекании ААИ, проводили сравнительный анализ размеров зерен, использованных при синтезе КАМ и извлеченных из них после спекания. Измерения производили для трех выборок:

- 1 – исходный алмазный порошок АС6 125/100;
- 2 – алмазы, извлеченные из образца КАМ на связке ТК (аналог типовой керамической связки К1-01);
- 3 – алмазы, извлеченные из образца КАМ на разработанной легкоплавкой связке ЛК.

По полученным данным определяли зерновой состав алмазных порошков как процентное содержание разных фракций (табл. 1).

Таблица 1. – Размеры алмазных зерен до и после спекания образцов КАМ

Материал	Количество зерен фракции					
	50 $\times$ 110 мкм	60 $\times$ 125 мкм	70 $\times$ 140 мкм	90 $\times$ 160 мкм	135 $\times$ 200 мкм	170 $\times$ 255 мкм
Алмазный порошок (АС6 125/100)	-	-	-	3	86	11
КАМ на связке ЛК	1	2	4	6	77	10
КАМ на связке ТК*	2	4	12	21	52	8

\* аналог керамической связки К1-01

Как видно из представленных данных, содержание зерен основной фракции в алмазном порошке АС6 125/100 составляет 86 %, крупной (160/125 мкм) – 11 % и мелкой (100/80 мкм) – 3 %, что в целом соответствует техническим требованиям к алмазным порошкам такой марки и зернистости.

Зернистость алмазов, извлеченных из КАМ на разработанной легкоплавкой связке ЛК, изменилась следующим образом. Содержание основной фракции (125/100 мм) уменьшилось на 9 %, крупной (160/125 мм) – на 1 %, а мелкой (100/80 мм) – увеличилось на 3 %. Суммарное содержание зерен более мелких фракций, которые являются продуктом разрушения алмазов при спекании КАМ, составляет 7 %. При спекании КАМ на связке ТК при 750 °С содержание алмазов основной фракции уменьшилось на 34 %, крупной – на 3 %. При этом в результате разрушения алмазов при спекании КАМ образовались зерна более мелких фракций в количестве 18 %.

Степень повреждения алмазных зерен, определяли по методу Н.В. Новикова [2] как отношение количества разрушенных зерен к общему их количеству. Установлено, что для случая использования типовой связки ТК коэффициент, характеризующий степень повреждения алмазных зерен в результате спекания КАМ составляет ~0,37, т.е. более трети алмазов, содержащихся в КАМ, разрушаются при спекании, что приводит к существенному изменению зернистости абразивной составляющей круга. В то же время при использовании разработанной связки ЛК этот показатель составляет ~0,1, т.е. степень повреждения зерен при спекании не превышает 10 %. Таким образом, преимущества использования легкоплавкой керамической связки ЛК заключаются в обеспечении целостности алмазных зерен при спекании алмазоносного слоя ААИ, что исключает их преждевременное удаление с рабочей поверхности в результате частичного разрушения вследствие графитизации. Положительный эффект объясняется существенным снижением температуры спекания КАМ (~150÷200 °С). Полученные результаты подтверждают выводы, сделанные в результате моделирования процесса спекания алмазных кругов о преобладающем влиянии температуры на уровень напряжений, разрушающих алмазные зерна.

Шлифование деталей из сплава ВК8 (HRA = 87,5) проводили с использованием опытных образцов ААИ на разработанной связке по режиму: скорость вращения круга  $v_{кр.} = 30$  м/с; поперечная подача  $S_{п.} = 0,05$  мм/дв.ход; продольная подача  $S_{пр.} = 0,02$  мм/дв.ход. После шлифования определяли удельный расход алмазов при шлифовании и размеры площадок износа на зернах. Установлено, что образцы алмазных кругов характеризуются пониженным расходом алмазов (2,5÷2,8 мг/г). При этом в процессе шлифования происходит скалывание участков затупившихся зерен и обновление режущих поверхностей, о чем свидетельствует уменьшение среднего размера площадок износа зерен на рабочей поверхности круга ( $S_{изн.}$ ) в 2,3 раза.

#### Выводы.

В результате проведенных исследований разработана легкоплавкая керамическая связка, обеспечива-

ющая формирование алмазосодержащего керамоматричного композита при температуре 600 °С, что исключает графитизацию алмазов на этапе изготовления ААИ и их преждевременное разрушение при шлифовании.

С использованием разработанной связки получены образцы высокоструктурированных крупнопористых ААИ, применение которых исключает засаливание инструмента, позволяет значительно расширить область его применения для обработки вязких и пластических сталей, а также профильного шлифования и заточки инструмента без использования СОЖ, в т.ч. при интенсивных режимах обработки.

#### Список литературы

1. Никифоров И. П. Состояние и перспективы производства абразивных материалов / И. П. Никифоров // Труды ППИ. Сер. Машиностроение. Электротехника. – 2012. – № 153. – С. 265–270.
2. Инструменты из сверхтвердых материалов / Под ред. Н. В. Новикова. – М.: Машиностроение, 2005. – 555 с.
3. Голуев В. И. Проектирование составов эмалей с заданным комплексом свойств / В. И. Голуев // Информационный вестник УАЭ. – 2008. – № 2. – С. 20–35.
4. Матвеев М. А. Расчеты по химии и технологии стекла / М. А. Матвеев, Г. М. Матвеев, Б. Н. Френкель. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 239 с.
5. Simulation of the effect of sintering on the integrity of diamond grains in grinding wheels / [A. I. Grabchenko, D. V. Romashov, D. O. Fedorenko and oth.] // Nanotechnology Perceptions. – Basel: Institute of advanced study. – 2014. – 10(1). – P. 42–53.
6. Федоренко Д. О. Динамическое 3D моделирование процесса шлифования в режиме самозатачивания / Д. О. Федоренко, Д. В. Криворучко, В. А. Федорович // Різання та інструмент в технологічних системах. – 2012. – Вып. 82 – 2012. – С. 301 – 307.

#### References (transliterated)

1. Nikiforov I. P. Sostoyanie i perspektivy proizvodstva abrazivnykh materialov [Status and prospects of production of abrasives] / I. P. Nikiforov // Proceedings of the FDI. Ser. Mechanical Engineering. Electrical engineering. – 2012. - № 153. – P. 265–270.
2. Instrumenty iz sverhtverdykh materialov [Tools of superhard materials] / Under. Edition of N.V. Novikov. – M.: Engineering, 2005. – 555 p.
3. Goleus V. I. The projection -tirovanie enamel compositions with a given set of properties / V. I. Goleus // Information Bulletin of. UAE. – 2008. – № 2. – P. 20–35.
4. Matveev M. A. Rascheti po himii i tehnologii stekla [Calculations in chemistry and technology of glass] / M. A. Matveev, G. M. Matveev, B. N. Frenkel. – M.: Publishing house of literature on the construction, 1972. – 239 p.
5. Simulation of the effect of sintering on the integrity of diamond grains in grinding wheels / [A. I. Grabchenko, D. V. Romashov, D. O. Fedorenko and oth.] // Nanotechnology Perceptions. – Basel: Institute of advanced study. – 2014. – 10(1). – P. 42–53.
6. Fedorenko D. O. Dinamicheskoe 3D modelirovanie protsessha shlifovaniya v rezhime samozatachivaniya [Dynamic 3D modeling process were fovanija-in self-sharpening mode] / D. A. Fedorenko, D. V. Krivoruchko V.A. Fedorovich // Cutting and Tools in technological systems. – 2012. – Vol. 82. – 2012. – P. 301–307.

Поступила (received) 10.06.16

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Легкоплавкие керамические связки для алмазно-абразивного инструмента / Д. О. Федоренко, Е. Б. Дайнеко, Лесных Н. Ф., Е. Ю. Федоренко** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 194-198. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Легкоплавкі керамічні зв'язки для алмазно-абразивного інструменту / Д. О. Федоренко, К. Б. Дайнеко, Лесных Н. Ф., О. Ю. Федоренко** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 194-198. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Low melting ceramic bonds for diamond abrasive tools / D. O. Fedorenko, K. B. Daineko, Lesnych N.F., E. Yu. Fedorenko** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.194-198. – Bibliogr.: 6. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Федоренко Дмитрий Олегович** – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, младший научный сотрудник кафедры интегрированных технологий машиностроения им. М.Ф. Семко; тел.: (0932545161); e-mail: d.o.fedorenko@ukr.net

**Федоренко Дмитро Олегович** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри інтегрованих технологій машинобудування ім. М.Ф. Семко; тел.: (0932545161); e-mail: d.o.fedorenko@ukr.net

**Fedorenko Dmytry Olegovich** – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Junior Researcher at the Department of integrated engineering technology named by M.F. Semko; phone.: 0932545161; e-mail: d.o.fedorenko@ukr.net

**Дайнеко Екатерина Борисовна** – кандидат технических наук, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, младший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057)707-64-82; e-mail: Caterine e@i.ua.

**Дайнеко Катерина Борисівна** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; tel.: (057)707-64-82; e-mail: Caterine e@i.ua.

**Daineko Katerina Borysovna** – Candidate of Engineering Sciences, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Junior Researcher at the Department of Ceramic, Refractories, Glass and Enamels; phone.: (057)707-64-82; e-mail: Caterine e@i.ua.

**Лесных Наталья Федоровна** – доктор-инженер, Высшая школа Висмара, главный научный сотрудник факультета машиностроения; тел.: +49 384-175-378-06; e-mail: natalia.lesnych@hs-wismar.de

**Лісних Наталя Федорівна** – доктор-інженер, Вища школа Вісмару, головний науковий співробітник факультету машинобудування; тел.: +49 3841 7537 – 806; e-mail: natalia.lesnych@hs-wismar.de

**Lesnych Natalia Fedorovna** – Doctor-Engineer, Hochschule Wismar, Chief Researcher of Mechanical Engineering Department; phone: +49 3841 7537 – 806; e-mail: natalia.lesnych@hs-wismar.de

**Федоренко Елена Юрьевна** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (063) 297-03-13; e-mail: fedorenko\_e@ukr.net.

**Федоренко Елена Юрійівна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (063) 297-03-13; e-mail: fedorenko\_e@ukr.net.

**Fedorenko Elena Yurievna** – Doctor of Engineering Sciences, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Professor at the Department of Ceramic, Refractories, Glass and Enamels; tel.: (063) 297-03-13; e-mail: fedorenko\_e@ukr.net.

Е. Ю. ФЕДОРЕНКО, Р. В. КРИВОБОК, А. В. ЗАХАРОВ, М. С. ПРЫТКИНА

## СИСТЕМА $ZnO-SrO-Al_2O_3-SiO_2$ КАК ОСНОВА ДЛЯ СИНТЕЗА РАДИОПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ

Представлены результаты исследований свойств радиопрозрачных керамических материалов во взаимосвязи с фазовым составом и структурой. Показана перспективность использования керамики на основе виллемита и стронциевого анортита для изготовления головных обтекателей летательных аппаратов.

**Ключевые слова:** обтекатели летательных аппаратов, радиопрозрачная керамика, виллемит, стронциевый анортит, структура, фазовый состав, диэлектрические характеристики

Представлені результати досліджень властивостей радіопрозорих керамічних матеріалів у взаємозв'язку з фазовим складом і структурою. Показана перспективність використання кераміки на основі вилеміту і стронцієвого анортиту для виготовлення головних обтічників літальних апаратів.

**Ключові слова:** обтічники літальних апаратів, радіопрозора кераміка, вилеміт, стронцієвий анортит, структура, фазовий склад, діелектричні характеристики

The results of studies of the properties radio-ceramic materials in conjunction with the phase composition and the structure swarm materials are presented. The prospects of the use of ceramics based on willemite and strontium anorthite for making nose cones of aircraft was shown.

**Keywords:** fairings aircraft, radio-ceramics Willem, strontium anorthite structure, phase composition, dielectric properties

**Введение.** Характерной особенностью развития авиации и ракетной техники является увеличение маневренности и скоростей полетов летательных аппаратов (ЛА). Это выдвигает дополнительные требования к материалам, для изготовления конструкционных деталей. Головной антенный обтекатель обеспечивает тактико-технические характеристики ЛА, что делает его одной из наиболее важных конструктивных элементов. Для изготовления головных обтекателей применяются радиопрозрачные материалы (РПМ), которые характеризуются максимальным пропусканием волн радиодиапазона. Важной задачей является обоснованный выбор материалов, способных обеспечить функциональность в экстремальных условиях земной атмосферы. Это предопределяет комплекс высоких требований к механическим, теплофизическим и электро-физическим свойствам материалов [1].

Критерием функциональности РПМ является минимальное значение коэффициента поглощения и преобразования электромагнитной энергии, в тепловую. Количественной характеристикой этого процесса является тангенс угла диэлектрических потерь, который зависит от механизмов поляризации диэлектрика, его структуры, наличия дефектов и примесей. Диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз ослабевает поле, при прохождении волны через диэлектрик и зависит от температур и частоты эксплуатации и структуры материала [2].

Создание радиопрозрачной керамики (РПК) с комплексом высоких эксплуатационных характеристик является насущной необходимостью современной авиакосмической промышленности и актуальной задачей материаловедения.

Для производства обтекателей летательных аппаратов в настоящее время используют стеклопластики, ситаллы, кварцевая, корундовая

керамика. Наибольший интерес представляет керамические материалы на основе алюмосиликатов бария, стронция, силикатов и алюмосиликатов цинка, которые обладают относительно высокой температурой плавления, низким температурным расширением и имеют диэлектрические характеристики в пределах заданных норм ( $\epsilon = 1 \div 10$ ,  $\text{tg}\delta = 10^{-2} \div 10^{-3}$ ).

**Цель работы.** Целью работы является разработка радиопрозрачной керамики с заданными диэлектрическими характеристиками на основе системы  $ZnO - SrO - Al_2O_3 - SiO_2$ .

### Методика проведения эксперимента.

При проведении исследований для получения виллемит-славсонитовой керамики использованы глинозем марки Г-00, карбонат стронция, цинковые белила и кварц Вишневецкого месторождения. Выбор модельных составов оксидных композиций проводили на основе анализа базовой оксидной системы и ее подсистем. Лабораторные образцы изготавливали путем измельчения сырьевых компонентов в шаровых мельницах до полного прохождения через сито № 0063. После усреднения технологические смеси увлажняли 15 %-ным раствором. Формование образцов осуществляли полусухим прессованием под давлением 20 МПа. После сушки образцы обжигали в муфельной печи при температурах 1200, 1250 – 1350 °С с выдержкой 1 час.

Для определения характеристик спекания, физико-механических свойства и диэлектрические характеристики образцов керамики использовали стандартизированные методы. Фазовый состав керамики определяли с применением дифрактометра ДРОН-3М с  $CuK\alpha$ -излучением и никелевым фильтром при стандартных условиях его работы. Исследования структуры полученных материалов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа *JSM-6390LV* производства *Jeol*, Япония

**Результаты эксперимента и их обсуждение.**

В качестве основы для получения радиопрозрачной керамики использована система  $ZnO - SrO - Al_2O_3 - SiO_2$ , поскольку в ней кристаллизуются соединения, характеризующиеся высокой жаростойкостью, низким ТКЛР и удовлетворительными диэлектрическими характеристиками. Для синтеза РПК выбраны фазы виллемита ( $Zn_2SiO_4$ ) и стронциевого анортита ( $SrAl_2Si_2O_8$ ), свойства которых представлены в табл. 1.

Табл. 1 – Свойства стронциевого анортита (СА) и виллемита (В)

Фаза	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$ /град	Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	Диэлектрические потери*, $tg\delta \cdot 10^{-4}$
$Zn_2SiO_4$	4,00	1512	3,2	5,5	-
$SrAl_2Si_2O_8$	3,27	1760	6,5	6,2–6,8	11-50

\* при частоте 1 МГц та 20 °С

Для исследования влияния соотношения выбранных кристаллических фаз на фазовый состав и свойства керамического материала, выбраны три модельные композиции (рис. 2), для которых соотношение фаз  $SrAl_2Si_2O_8 : Zn_2SiO_4$  изменяли следующим образом: Ш-1 – 1 : 3; Ш-2 – 1 : 1; Ш-3 – 3 : 1. Шихтовой состав модельных масс приведен в табл. 2.

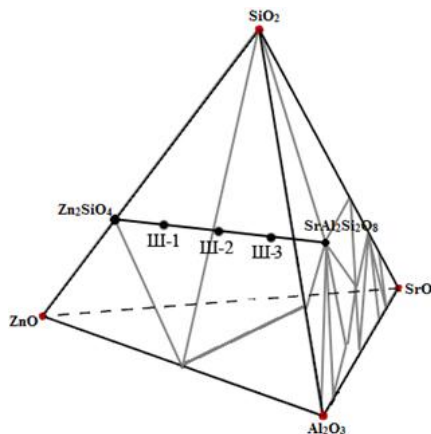
Рис 1. – Положение фигуративных точек исследуемых оксидных композиций в системе  $ZnO - SrO - Al_2O_3 - SiO_2$ 

Таблица 2 – Шихтовый состав модельных масс

Шифр образца	Соотношение основных фаз $SrAS_2 : Zn_2S$	Содержание компонентов, мас. %			
		Карбонат стронция	Цинковые белила	Глинозем	Кварцевый песок
Ш-1	1 : 3	9,97	54,65	6,85	28,53
Ш-2	1 : 1	19,93	36,43	13,71	29,93
Ш-3	3 : 1	28,89	17,60	19,86	33,65

Результаты исследований свойств образцов, приведены в табл. 3. Как видно из представленных данных, диэлектрические характеристики керамики,

обожженной при 1200 °С, находятся в рамках заданного диапазона значений ( $\epsilon = 1 \div 10$ ,  $tg\delta = 10^{-2} \div 10^{-3}$ ). С повышением температуры обжига до 1350 °С, увеличивается степень спекания материалов, при этом наблюдается увеличение показателей диэлектрической проницаемости с 8,96 до 15,55, что может быть обусловлено образованием повышенного количества стеклофазы. Максимального уровня спекания при температуре 1350 °С ( $W = 0,37$  %) достигает керамика, полученная на основе состава Ш-3, в котором преобладает стронций-анортитовая составляющая. Этот же материал отличается наибольшими показателями прочности. Следует отметить, что все полученные материалы характеризуются сравнительно невысокой прочностью. Комплексный анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что для повышения прочностных показателей РПК на основе модельных композиций, необходимо обеспечить более высокий уровень спекания без увеличения температуры обжига, что может быть достигнуто при использовании минерализующих добавок (например,  $Li_2O$  или  $SnO_2$ ), эффективность которых доказана авторами [3].

Таблица 3 – Свойства керамических материалов

Свойства	Показатели свойств, для образцов, обожженных при температуре, °С				
	Ш-1 СА:В = 1 : 3	Ш-2 СА:В = 1 : 1	Ш-3 СА:В = 3 : 1	Ш-3 СА:В = 3 : 1	Ш-3 СА:В = 3 : 1
	1200		1250	1350	
Водопоглощение $W$ , %	16,87	22,54	21,45	16,83	0,37
Открытая пористость $P_o$ , %	39,18	44,86	42,68	29,85	0,86
Плотность $\rho_{каж}$ , г/см <sup>3</sup>	2,08	1,98	1,99	2,11	2,35
Линейная усадка $L$ , %	3,31	5,29	1,02	2,04	13,00
Предел прочности на сжатие $\sigma_{сж}$ , МПа	16,79	21,53	19,10	24,78	44,4
Предел прочности на изгиб $\sigma_{из}$ , МПа	14,04	11,17	9,88	12,33	16,71
Диэлектрическая проницаемость*, $\epsilon$	8,62	5,98	8,96	10,54	15,55
Тангенс угла диэлектрических потерь, $tg\delta$	0,007	0,004	0,008	0,05	0,12

\* при частоте 1 МГц

Для образцов, обожженных при температуре 1200 °С, которые удовлетворяют требованиям по электрофизическим свойствам, изучали фазовый состав и микроструктуру. Исследования качественного фазового состава керамики проводили с использованием рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы полученных материалов приведены на рис. 2. Как видно из представленных данных, в зависимости от соотношения  $Zn_2SiO_4 : SrAl_2Si_2O_8$ , заложенного при проектировании модельных



композицій, полученные материалы существенно отличаются по количественному и качественному содержанию кристаллических новообразований. В составе всех образцов идентифицированы виллемит, стронциевый анортит и ганит. Выводы об их количественном содержании с некоторым допущением можно сделать по количеству и

интенсивности рефлексов данных фаз на рентгенограммах. Так, в фазовом составе образца Ш-1 преобладает фаза виллемита  $Zn_2SiO_4$ , для которой зафиксировано наибольшее количество рефлексов с максимальной интенсивностью: ( $d=0,699$ ; 0,509; 0,410; 0,403; 0,349; 0,3153; 0,2837; 0,2636; 0,2318; 0,2149; 0,2074; 0,2013; 0,1965; 0,1933; 0,1861 нм).

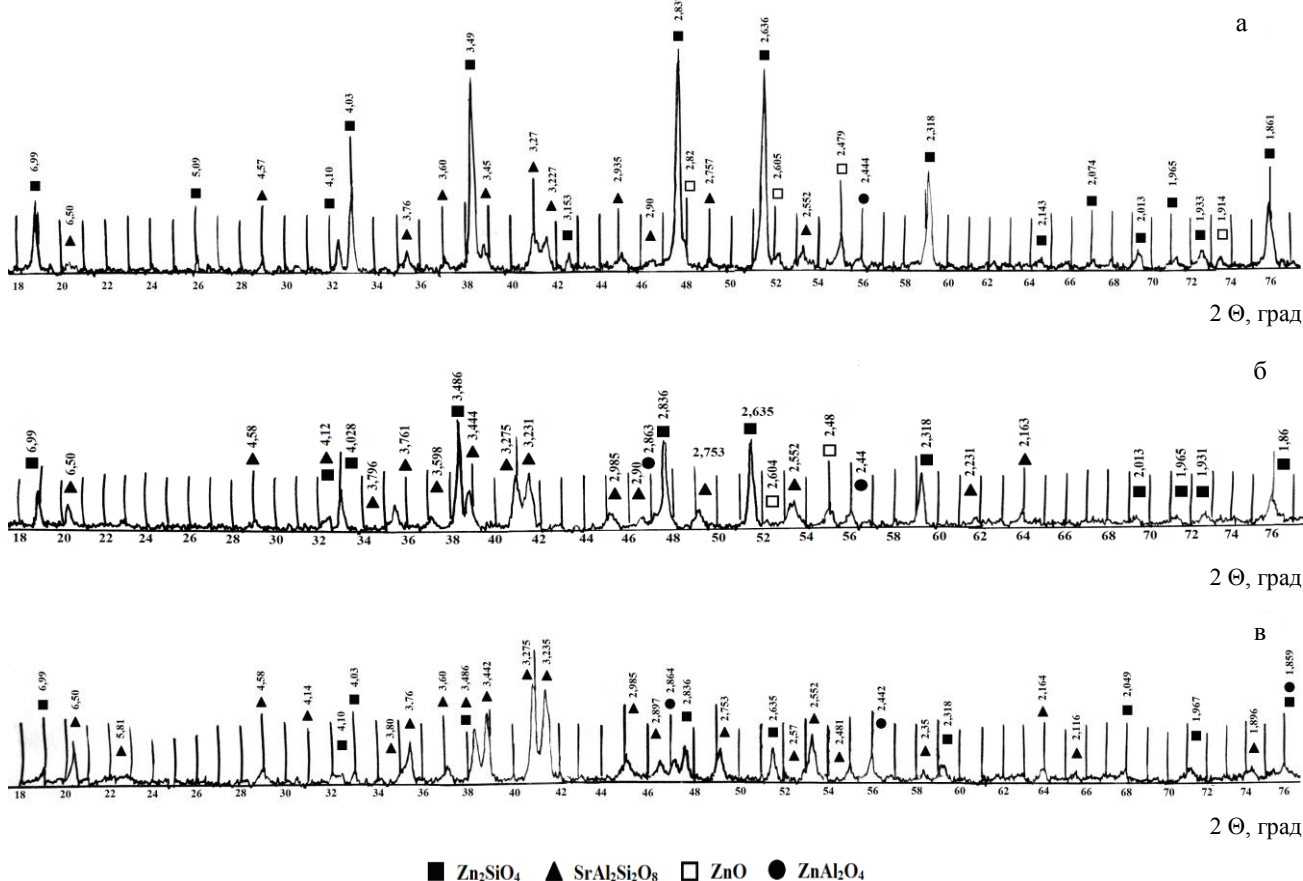


Рис. 2 – Рентгенограммы образцов, обожженных при 1200 °С: а – Ш-1; б – Ш-2; в – Ш-3

В меньшем количестве в материале содержится фаза стронциевого анортита  $SrAl_2Si_2O_8$  ( $d = 0,650$ ; 0,457; 0,376; 0,360; 0,345; 0,327; 0,3227; 0,2935; 0,290; 0,2757; 0,2552 нм). В примесном количестве присутствует цинкит  $ZnO$  ( $d = 0,282$ ; 0,2605; 0,2479 нм). Фаза ганита не идентифицирована, т.к. на рентгенограмме только один рефлекс.

В фазовом составе образца Ш-2 также идентифицированы фазы  $SrAl_2Si_2O_8$  ( $d = 0,650$ ; 0,458; 0,412; 0,3796; 0,3761; 0,3598; 0,3444; 0,3275; 0,3231; 0,2985; 0,290; 0,2753; 0,2552; 0,2331; 0,2163 нм) и  $Zn_2SiO_4$  ( $d = 0,699$ ; 0,412; 0,4028; 0,3486; 0,2836; 0,2635; 0,2318; 0,2013; 0,1965; 0,1931; 0,186; 0,1689; 0,1642; 0,160; 0,1552; 0,152 нм), причем количество рефлексов виллемита и стронциевого анортита одинаково, а по интенсивности несколько преобладают рефлексы виллемита. Присутствие ганита  $ZnAl_2O_4$  ( $d = 0,2863$ ; 0,244 нм) и цинкита ( $d = 0,2604$ ; 0,248 нм) маловероятно в силу недостаточного числа рефлексов этих фаз.

В фазовом составе керамики, полученной на основе состава Ш-3, преобладает стронциевый анортит ( $d = 0,650$ ; 0,581; 0,458; 0,414; 0,380; 0,376; 0,360; 0,3486; 0,3442; 0,3275; 0,3235; 0,2985; 0,2897; 0,2753; 0,257; 0,2552; 0,2481; 0,235; 0,2164; 0,2116; 0,1869 нм), в несколько в меньшем количестве присутствует виллемит ( $d = 0,699$ ; 0,410; 0,403; 0,3486; 0,2836; 0,2635; 0,2318; 0,2049; 0,1967; 0,1859 нм). По интенсивности преобладают рефлексы стронциевого анортита. Как побочная идентифицирована только фаза ганита ( $d = 0,2864$ ; 0,2448; 0,1859 нм).

На основе полученных данных можно сделать вывод об избыточном количестве оксида цинка в составе модельных композиций, о чем свидетельствует формирование в керамических материалах сопутствующих фаз. При этом следует учитывать, что в присутствии ганита и цинкита в составе РПК несколько увеличиваются показатели диэлектрической проницаемости керамики, т.к. соответствующие показатели этих фаз (для  $ZnAl_2O_4$

и ZnO соответственно  $\varepsilon = 7$  и  $\varepsilon = 8,5$ ) выше, чем для стронциевого анортита ( $\varepsilon = 6,4$ ) и виллемит (5,5). Для образцов, обладающих наилучшими диэлектрическими характеристиками, изучали морфологию поверхности сколов методом сканирующей электронной микроскопии. Такой подход позволяет более объективно отразить особенности микроструктуры материала, т.к. излом проявляет дефектные участки и позволяет давать оценку степени структурного совершенства образца. Исследование микроструктуры показало, что материал, полученный при 1200 °С на основе композиции Ш-2 имеет однородную пористую структуру без видимых дефектов. Поры имеют изометрическую форму и размеры от 10-15 мкм. Кристаллы стронциевого анортита имеют преимущественные размеры до 25 мкм. Размеры отдельных кристаллов достигают 50-60 мкм в длину и 15-20 мкм в ширину. Кристаллы виллемита размером до 5 мкм имеют короткопризматическую форму и образуют скопления. Изредка встречаются более мелкие кристаллы ганита кубической формы. Высокое разрешение сканирующего электронного микроскопа позволяет наглядно наблюдать не только общую микроструктуру материала, но и морфологические особенности отдельных фазовых составляющих. Обнаружено, что кристаллическим образованиям стронциевого анортита присуща слоистость. Слои ориентированы по основной кристаллографической оси, причем пространство между слоями составляет до 0,25 мкм.

**Выводы.** В результате проведенных исследований получены образцы РПК, удовлетворяющие требованиям к РПМ по диэлектрическим характеристикам ( $\varepsilon = 1 \div 10$ ,  $\text{tg} \delta = 10^{-2} \div 10^{-3}$ ). Наилучшими показателями ( $\varepsilon = 5,98$ ;  $\text{tg} \delta = 0,04$ ) характеризуется материал с заданным соотношением фаз  $\text{ZnSiO}_4 : \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 1:1$ , в котором отсутствуют примесные фазы. Соотношение оксидов ZnO и SrO определяет содержание стронциевого анортита и виллемита в керамике. Установлено, что в исследованных пределах концентрации оксидов SrO полностью входит в состав стронциевого анортита, а ZnO участвует в образовании виллемита. При избытке оксида цинка в составе композиций в керамическом

материале дополнительно формируется фаза ганита и присутствует остаточный цинкит. Материалы, полученные при температуре 1200 °С отличаются высокой пористостью и недостаточной прочностью. Материалы, полученные при температуре 1200 °С отличаются высокой пористостью и недостаточной прочностью. Для интенсификации спекания РПК на основе виллемита и стронциевого анортита необходимо использовать добавки минерализаторов с учетом их влияния на диэлектрические свойства керамики, полученной на основе модифицированных масс.

#### Список литературы

1. Ромашин А. Г. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания: Учеб. пособие / [А. Г. Ромашин, В. Е. Гайдачук, Я. С. Карпов и др.]. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-т», 2003.
2. Шевченко О. Ю. Основы физики твердого тела. Учебное пособие / О. Ю. Шевченко. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. – 76 р.
3. Захаров А. В. Теоретичні і технологічні принципи отримання радіопрозорих керамічних матеріалів в системі  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  / [А. В. Захаров, Р. В. Кривобок, Г. В. Лісачук та ін.] //Збірник наукових праць ПМА «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2015. – № 115. – С. 83–93.

#### References (transliterated)

1. Romashin A. G. Radioprozrachnyie obtekateli letatelnykh apparatov. Proektirovanie, konstruksionnyie materialyi, tehnologiya proizvodstva, ispytaniya: Ucheb. posobie [Radome aircraft. Design, construction materials, manufacturing technology, testing: Textbook] / A. G. Romashin, V. E. Gaydachuk, Ya. S. Karpov [and others]. – Kharkov: Nat. aerospace. un-ty «KhAb», 2003. – 239 p.
2. Shevchenko O. Yu. Osnovy fiziki tverdogo tela. Ucheb. posobie [Fundamentals of Solid State Physics. Training Manual] – SPb: SPbGU ITMO, 2010. – 76 p.
3. Zakharov A. V. Teoretichni i technologichni pryncypy otrymannya radioprozorykh keramichnykh materialiv v systemi  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [Theoretical and technological principles of receiving radio transparent ceramic materials in the system  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ] / [A.V. Zakharov, R.V. Kryvobok, G.V. Lisachuk and oth.] Collection of scientific papers of PC “UkrSRIRefractories of A.S. Berezhnoy” – 2015. – № 115. – P. 83–93.

Поступила (received) 30.06.16

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Система  $\text{ZnO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  как основа для синтеза радиопрозрачной керамики / О. Ю. Федоренко, Р. В. Кривобок, А.В. Захаров, М. С. Приткіна // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 199-203. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Система  $\text{ZnO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  як основа для синтезу радіопрозорої кераміки / О. Ю. Федоренко, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров, М. С. Приткіна // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 199-203. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.**

**System  $\text{SrO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  AS a basis for synthesis of radiotransparent ceramic / O. Yu. Fedorenko, R. V. Kryvobok, A.V. Zakharov, M. S. Prytkina // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.199-203. – Bibliogr.: 3. – ISSN 2079-0821.**



**Федоренко Елена Юрьевна** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (063) 297-03-13; e-mail: fedorenko\_e@ukr.net.

**Федоренко Олена Юрійвна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (063) 297-03-13; e-mail: fedorenko\_e@ukr.net.

**Fedorenko Elena Yurievna** – Doctor of Engineering Sciences, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Professor at the Department of Ceramic, Refractories, Glass and Enamels; tel.: (063) 297-03-13; e-mail: fedorenko\_e@ukr.net.

**Кривобок Руслан Викторович** – Кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заместитель заведующего научно-исследовательской части НТУ «ХПИ», Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”; тел.: (097) 60-68-278; e-mail: krivobok\_ruslan@ukr.net.

**Кривобок Руслан Вікторович** – Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, заступник завідувача науково-дослідної частини НТУ «ХПІ», Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"; тел.: (097) 60-68-278; e-mail: krivobok\_ruslan@ukr.net.

**Krivobok Ruslan Viktorovich** – Candidate of Technical Sciences, Deputy Head of Scientific and Research Part NTU "KhPI", National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”; tel.: (097) 60-68-278; e-mail: krivobok\_ruslan@ukr.net.

**Захаров Артём Вячеславович** – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, студент; тел.: (099) 94-45-589; e-mail: zakharovartem106@gmail.com.

**Захаров Артем В'ячеславович** – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", студент; тел.: (099) 94-45-589; e-mail: zakharovartem106@gmail.com.

**Zakharov Artem** – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, student; tel.: (099) 94-45-589; e-mail: zakharovartem106@gmail.com.

**Прыткина Мария Сергеевна** – магистрант кафедры керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”; тел.: (095) 85-66-019; e-mail: prytkina8@gmail.com

**Прыткина Марія Сергіївна** – магістрант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; тел.: (095) 85-66-019; e-mail: prytkina8@gmail.com

**Prytkina Maria Sergeevna** – master student of department of ceramic, refractories, glass and enamel, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”; tel.: (095) 85-66-019; e-mail: prytkina8@gmail.com

**О. Ю. ФЕДОРЕНКО, М. І. РИЩЕНКО, Л. В. ПРИСЯЖНА**

## **РОЗРОБКА МАС ДЛЯ ОТРИМАННЯ КЛІНКЕРНОЇ КЕРАМІКИ ШИРОКОЇ КОЛЬОРОВОЇ ГАМИ**

В роботі представлені результати досліджень, спрямовані на розробку і оптимізацію складів мас для виготовлення клінкерної керамічної цегли з використанням техногенних матеріалів. Визначено раціональне співвідношення компонентів сировинних сумішей, яке забезпечує формування щільноспеченої структури матеріалів без ознак високотемпературної деформації та отримання висококомірних виробів широкої кольорової гами при температурі 1100 °С.

**Ключові слова:** клінкерні керамічні матеріали, полімінеральна глиниста сировина, інтенсифікатори спікання, кольороутворюючі фази, водопоглинання, міцність на стиск, морозостійкість

В работе представлены результаты исследований, направленных на разработку и оптимизацию составов масс для изготовления клинкерного керамического кирпича. Определено рациональное соотношение компонентов сырьевых смесей, обеспечивающее формирование плотно-спеченной структуры материалов без признаков высокотемпературной деформации и получение высокопрочных изделий широкой цветовой гаммы при температуре 1100 °С.

**Ключевые слова:** клинкерные керамические материалы, полиминеральная глинистая сырьё, интенсификаторы спекания, цветообразующие фазы, водопоглощение, прочность на сжатие, морозостойкость

The paper presents the research results aimed at the development and optimization of the masses for the clinker ceramic brick production. Rational ratio of the components of raw mixtures that ensures the formation hard sintered material structure without signs of high-temperature deformation and get the products with high durability and wide color range at a temperature of 1100 °С.

**Keywords:** clinker ceramic materials, polymineral clays, sintering intensifier, color-shaping phases, water absorption, compressive strength, frost resistance.

**Вступ.** Клінкерні керамічні матеріали застосовують для спорудження та облицювання будівель, облаштування доріг, тротуарів та паркових доріжок. Завдяки високим механічним властивостям, морозостійкості та кольоростійкості та довговічності клінкерна кераміка посідає сьогодні вищий якісний щабель серед будівельних матеріалів аналогічного призначення. Клінкерна цегла та плитка вважається матеріалом еліт-класу, який є найбільш затребуваним високоестетичним та екологічно безпечним та таким, що не вимагає додаткової обробки після завершення будівництва.

Клінкерна кераміка повинна задовольняти жорсткі вимоги діючого стандарту [1] та відповідати за кольоровою гамою вимогам сучасних напрямків в дизайні та архітектурі. При цьому важливим є зниження собівартості виробів за рахунок розвитку нових ресурсозберігаючих технологій та застосування доступних сировинних матеріалів.

Основною сировиною для отримання високоякісних керамічних клінкерних виробів є пластичні тугоплавкі глини, які здатні спікатись та утворювати щільноспечений матеріал при відносно невисоких температурах (до 1100 °С). Важливою вимогою до глинистої сировини в технології клінкерної кераміки є широкий інтервал спеченого стану, в якому водопоглинання продуктів випалу не повинне перевищувати

4 % та 6 % для дорожнього та стінового клінкеру відповідно. Проте більшість широко розповсюджених глин є полімінеральними не спікливими або легкоплавкими (із занадто вузьким інтервалом спеченого стану). Вирішення задачі їх використання в технології керамічного клінкеру є важливою та актуальною.

Для використання клінкерної кераміки у художньо-архітектурній сфері важливим є

розширення кольорової гами виробів, оскільки плитка і цегла широко використовується як декоративний елемент облицювання фасадів будівель, а також у ландшафтному дизайні [2]. Для отримання бажаної колірної палітри клінкерних виробів необхідною є розробка нових керамічних мас.

Найбільш ефективним напрямком для вирішення цієї задачі є застосування методу забарвлення в масі, який реалізується шляхом комбінування глин, які містять різну кількість барвних оксидів. Цей метод у порівнянні із забарвленням поверхні стінової кераміки шляхом ангобування [3, 4] має певні переваги, оскільки утворення сколів на поверхні кладки не призводить до втрати естетичної привабливості.

Ефективним способом забарвлення керамічного клінкеру є також введення добавок, що містять кольороутворюючі сполуки. На відміну від керамічних пігментів, використання яких викликає суттєве збільшення собівартості клінкерних виробів, залучення до виробництва техногенної сировини, здатної виконувати роль пігментів, є безумовно привабливим, про що свідчить наявність відповідних розробок [5–7]. Але зважаючи на несталість хімічного складу вторинних сировинних матеріалів, їх використання вимагає зважених технологічних рішень.

**Метою досліджень** є розробка керамічних мас на основі низькосортних полімінеральних глин для отримання клінкерних виробів широкої кольорової гами з використанням техногенної сировини.

### **Методика проведення експеримента.**

Як основні сировинні матеріали використовували полімінеральну неспікливу глину Лужківського родовища та каолініто-гідрослюдисту глину Аремівського родовища. Як добавки для інтенсифікації спікання та фазоутворення застосовували відхід збагачення пегматитів (ТОВ

«Георесурс») та відхід виробництва феротитану (НВП ТОВ «Матеко»). Хімічний склад сировини надано в табл.1. При розробці клін-керних мас застосовано потрійний симплекс, в якому факторами  $X_i$  ( $i = 1...3$ ) обрано вміст сировинних матеріалів, що входять до складу мас: глини артемівської (ГА), відходу виробництва феротитану (ТВ) НВП ТОВ «Матеко» та відходу збагачення пегматитів (ПВ) ТОВ «Георесурс». При цьому вміст неспікливої полімінеральної глини Лужківського родовища (Харківська обл.) залишався сталим і дорівнював 40 мас. %.

Таблиця 1 – Хімічний склад сировинних матеріалів

Сировинні матеріали	Вміст оксидів за хіманалізмом, мас. %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	в.п.п
Глина Лужківська	62,52	13,41	6,16	0,88	1,32	0,69	0,81	1,49	6,10
Глина Артемівська	72,70	19,30	1,12	1,28	0,6	-	0,82	1,95	5,00
Відходи виробництва феротитану	-	78,70	1,30	20,00	-	-	-	-	-
Відходи збагачення пегматитів	74,55	14,29	0,74	0,08	0,45	0,25	4,48	4,41	0,75

При проектуванні складів клінкерних мас, які містять більше двох компонентів, доцільним є застосування методу факторного планування експерименту, а саме планів Шефе. З урахуванням можливої нелінійності аналітичної залежності „склад – властивість” для побудови симплексної решітки обрано спеціальну кубічну модель неповного 3-го порядку. Область факторного простору, в якій проводили експеримент, наведена рис.1. План-матриця експерименту в натуральному масштабі факторів подана в табл.2.

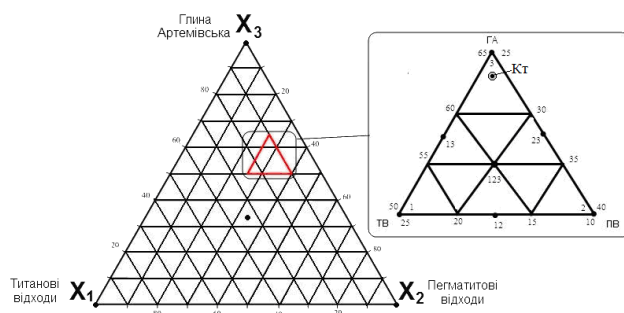


Рис. 1 – Область дослідного факторного простору

При реалізації планованого експерименту як відгуки розглядали основні характеристики клінкерних виробів: водопоглинання та міцність на стиск.

Таблиця 2 – Натуральний план експерименту

Шифр зразка	Вміст компонентів, мас. %		
	Відхід виробництва феротитану НВП ТОВ «Матеко»	Відхід збагачення пегматитів ТОВ «Георесурс»	Глина артемівська каолініто-гідрослюдиста
1	25,0	25,0	50,0
2	10,0	40,0	50,0
3	10,0	25,0	65,0
12	17,5	32,5	50,0
13	10,0	32,5	57,5
23	17,5	25,0	57,5
123	15,0	30,0	55,0

Експериментально-статистичні моделі будували у вигляді спеціальних кубічних моделей, які мають наступний загальний вигляд:

$$y = \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j + \sum b_{ijk} x_i x_j x_k \quad (1)$$

де  $b_i$ ,  $b_{ij}$ ,  $b_{ijk}$  – коефіцієнти поліному;  $x_i$ ,  $x_j$ ,  $x_k$  – кодовані значення факторів.

Наведене рівняння для даного випадку справедливо за наступних умов:  $1 \leq i < j < k$  ( $i = 1...3$ ). Для даної спеціальної кубічної моделі коефіцієнти розраховували за наступними формулами:

$$b_i = y_i \quad (2)$$

$$b_{ij} = 4y_{ij} - 2y_i - 2y_j \quad (3)$$

$$b_{ijk} = 27y_{ijk} - 12(y_{ij} + y_{ik} + y_{jk}) + 3(y_i + y_j + y_k) \quad (4)$$

Для перевірки адекватності моделі використовували контрольну точку  $K_T$ , склад якої позначений фігуративною точкою на діаграмі (див. рис. 1). Адекватність моделей оцінювали за  $R$ -критерієм:

$$R = \frac{|y_e - y_p|}{y_e} \cdot 100\% \quad (5)$$

де  $y_e$  – експериментальне значення вихідного параметру;  $y_p$  – розрахункове значення вихідного параметру, отримане зарівнянням регресії.

Керамічні маси готували за пластичною технологією. Зразки формували з мас з вологістю 21 % та після сушки до залишкової вологості 2 % випалювали в муфельній печі при 1100 °С в слабо окислювальному середовищі. Для дослідження властивостей зразків використовували стандартні методики визначення фізико-механічних та експлуатаційних характеристик у відповідності із нормативно-технічними документами на клінкерну керамічну цеглу [1]. Визначення характеристик колірності клінкерних виробів здійснювали за допомогою приладу *Chroma meter CR-410* за кольоровою системою  $L^* a^* b^*$  (*Farbsystem*).

#### Результати експерименту та їх обговорення.

Статистична обробка експериментальних даних, виконана за допомогою стандартного інженерного пакету „*STATISTICA*”, дозволила отримати рівняння регресії, які адекватно описують залежності водопоглинання та міцності на стиск отриманих матеріалів від їх складу:

$$W (\%) = 4,9 \cdot X_1 + 2,52 \cdot X_2 + 2,83 \cdot X_3 + 1,96 \cdot X_1 \cdot X_2 - R = 3,5 \% \quad (6)$$

$$-2,54 \cdot X_1 \cdot X_3 + 4,62 \cdot X_2 \cdot X_3 - 3,12 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$\sigma_{ст} (\text{МПа}) = 40 \cdot X_1 + 38 \cdot X_2 + 70 \cdot X_3 + 116 \cdot X_1 \cdot X_2 + R = 4,0 \% \quad (7)$$

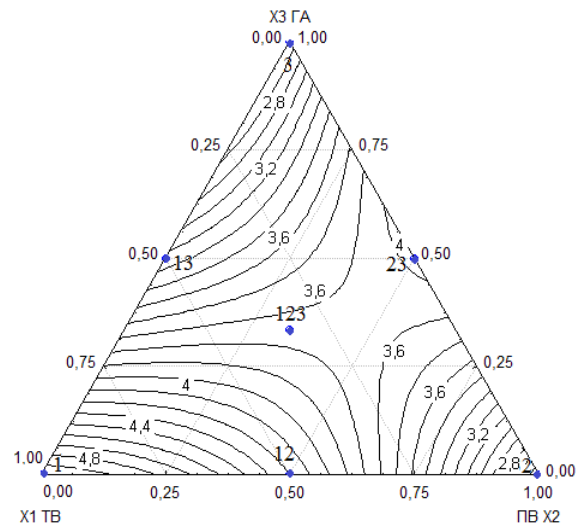
$$+ 16 \cdot X_1 \cdot X_3 + 56 \cdot X_2 \cdot X_3 - 600 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

Графічна інтерпретація отриманих залежностей представлена на рис. 2. Як видно з рис.2а, із збільшенням вмісту флюсоуючої складової (пегматитового відходу) водопоглинання зразків зменшується внаслідок інтенсивного спікання за рахунок утворення необхідної кількості розплаву. Із збільшенням вмісту артемівської глини у складі мас спостерігається незначне зменшення водопоглинання зразків. Аналіз рис.2б свідчить про те, що в дослідному факторному просторі спостерігається дві області складів, які забезпечують максимальні показники міцності зразків. Перша область характеризується вмістом артемівської глини 34,5÷39,0 мас. % (при цьому вміст відходу збагачення пегматиту не повинен перевищувати 18 мас. %). Друга область розташована в наступних межах концентрації компонентів, мас %: глина артемівська – 30÷32, пегматитовий відхід – 17÷22, відхід феро-титанового виробництва – 8÷12. Це можна пояснити тим, що при введенні артемівської глини збільшується вміст оксиду алюмінію у складі маси, який є джерелом утворення мулітової фази.

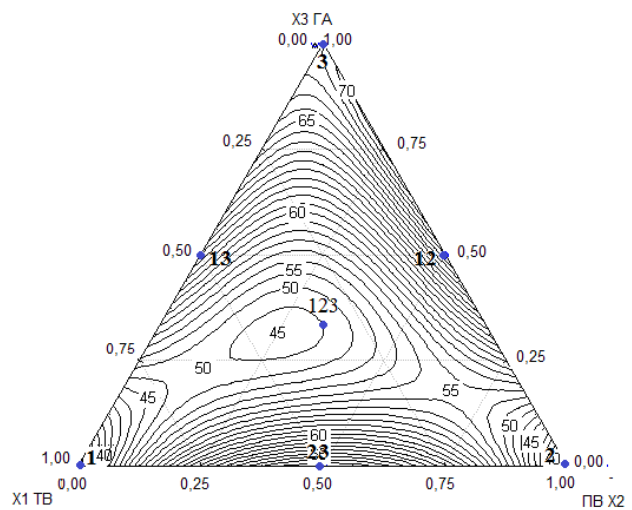
Як видно з поданих даних, введення відходу феро-титанового виробництва, що містить 78,7 мас. %  $Al_2O_3$  дозволяє частково замінити біловипалювальну глину за умови збільшення вмісту флюсоуючої складової (відходу збагачення пегматитів). У протилежному випадку підвищення міцності не відбувається, оскільки зразки не досягають максимального ступеню спікання внаслідок недостатньої кількості розплаву (при цьому водопоглинання зразків зростає майже вдвічі).

Взагалі ж з використанням розроблених мас 1 та 12 можуть бути виготовлені клінкерна цегла, яка за рівнем спікання та показниками міцності задовольняє вимоги ДСТУ Б В. 2.7-245:2010 для стінових клінкерних виробів. Натомість на основі мас 2, 3, 13, 23 та 123 може бути отриманий керамічний клінкер з більш високим рівнем властивостей, які відповідають вимоги стандарту до клінкерних матеріалів, призначених для облаштування доріг. На основі комплексного аналізу отриманих даних як оптимальна для виготовлення дорожнього клінкеру насиченого жовто-гірничного кольору обрана наступна область складів, мас. %: глина лужковська – 40; глина артемівська – 37,0÷39,0; відхід збагачення пегматитів – 15,0÷18,0; відхід феро-титанового виробництва – 6,0÷7,0.

З використанням розробленої рецептури маси при температурі випалу 1100 °С отримані клінкерні вироби марки М600 з наступними властивостями: водопоглинання 2,8÷3,5%, міцність на стиск 64÷68 МПа, морозостійкість більше 350 циклів.



а



б

Рис. 2 – Залежності «склад–властивість» зразків:  
а – водопоглинання (%); б – міцність на стиск (МПа)

Характеристики колірності отриманої клінкерної кераміки представлені в 20 табл. 3. Як видно з поданих даних, колір зразків керамічного клінкеру змінюється від лляного (зр. 23) і світло-бежевого (зр.123) до шафранового (зр. 1) та бурштинового (зр. 13).

Таблиця 3 – Характеристики колірності зразків

Шифр зразка	Світлот а L,%	Коефіцієнти		Колір (за класифікацією RGB) [8]
		A*	B*	
1	48,04	16,74	34,17	Шафрановий (Saffron)
2	47,35	21,36	36,52	Палевий (Palle yellow)
3	47,67	18,81	33,12	Жовто-гірничний (Mustard)
12	45,08	20,30	37,08	Сепія (Sepia)

Продовження табл.3

13	46,84	19,68	36,30	Буршиновий (Amber)
23	45,86	17,62	34,75	Ляний (Flax)
123	48,32	17,76	35,07	Світло-бежевий (Beige)

Аналіз характеристик колірності отриманих матеріалів показав, що разом із високою світлотою переважає жовта складова, про що свідчать додатні значення коефіцієнта  $B^*$ , який характеризує частку жовтої складової кольору. За абсолютним значенням коефіцієнт колірності  $B^*$  майже в 2 рази перевищує значення коефіцієнта  $A^*$ , який характеризує інтенсивність червоного відтінку кольору. При цьому домінування жовтої складової кольору посилюється із збільшенням у складі мас артемівської глини.

З метою визначення складу кольороутворюючих фаз проведено рентгенофазові дослідження зразків, випалених в слабо окислювальному середовищі при температурі 1100 °С. З використанням РФА встановлено, що колір клінкерних виробів визначається наявністю та кількісним співвідношенням таких фаз як гематит ( $d = 0,269; 0,251; 0,243; 0,220; 0,169; 0,148$  нм), рутил ( $d = 0,3239; 0,2458; 0,2282$  нм) та муліт ( $d = 0,54; 0,3437; 0,2699; 0,2554; 0,243; 0,2296; 0,220$  нм). Наявність у фазовому складі отриманих клінкерних матеріалів значної кількості муліту є результатом введення до мас відходу феротитанового виробництва, який суттєво збільшує кількість оксиду алюмінію, як складової мулітової фази, активне утворення якої надає виробам високої міцності. Із збільшенням кількості та інтенсивності рефлексів рутилу ( $TiO_2$ ) жовта складова кольору посилюється. Натомість при збільшенні кількості та інтенсивності піків гематиту виробу набувають більш насиченого кольору бурштину або шафрану. У фазовому складі зразків наявний також не перетворений кварц ( $d = 0,426; 0,3347; 0,2458; 0,2282; 0,2238; 0,2128; 0,198$  нм) та невелика кількість кристобаліту, як продукту поліморфних перетворень кварцу ( $d = 0,4097; 0,2513$  нм).

Отримані результати свідчать про можливість отримання бажаного відтінку кольору за рахунок спрямованого утворення забарвлюючих кристалічних фаз при випалі клінкерних керамічних виробів.

#### Висновки.

В результаті проведених досліджень розроблено склад мас для отримання клінкерних керамічних виробів широкої кольорової гами на основі низькосортних неспікливих глин і техногенних матеріалів, що виконують роль інтенсифікаторів спікання та фазоутворення. Встановлено, що використання відходів збагачення пегматитів (15÷18 мас. %) забезпечує формування щільноспеченої структури матеріалів при температурі 1100 °С за рахунок утворення достатньої кількості розплаву. Введення до складу мас 6÷7 мас. % відходу феротитанового виробництва забезпечує підвищення міцності виробів (завдяки формуванню значної кількості мулітової фази) та посилення жовтого

відтінку кольору (за рахунок наявності рутилу як високотемпературної модифікації  $TiO_2$ ).

З використанням розроблених рецептур при температурі 1100 °С отримана клінкерна цегла з комплексом високих експлуатаційних властивостей. Як показала дослідно-промислова апробація в умовах ТзОВ «Керамейя», використання розроблених мас дозволяє отримати клінкерні вироби марки М 600, які завдяки зниженому водопоглинанню ( $W = 2,8 \div 3,5$  %) високій міцності ( $\sigma_{ст} = 64 \div 68,0$  МПа) та морозостійкості ( $F = 150 \div 350$ ) класифікуються діючим стандартом [1] як дорожній клінкер.

#### Список літератури

1. ДСТУ Б В. 2.7-245:2010 – Вироби керамічні клінкерні. [Чинний від 2010-12-16].
2. Байер В. Е. Материаловедение для архитекторов, реставраторов, дизайнеров / В. Е. Байер. – М.: Астрель: АСТ: Транзиткнига, 2005. – 250 с.
3. Коледа В.В. Перспективные сырьевые материалы для получения ангобных покрытий на поверхностях клинкерных изделий / В. В. Коледа, С. В. Алексеев, О. В. Зайчук // Вестник НТУ «ХПИ». – 2008. – № 38. – С. 118–124.
4. Марчук Н. Б. Способы окрашивания эстетических свойств лицевой керамической цеглы / Н. Б. Марчук // Товарознавчий вісник. – 2011. – № 3. – С. 136–141.
5. Миришавка О.А. Клинкерные керамические изделия для облицовки зданий и дорожных покрытий на основе глинистого сырья пологовского региона / О. А. Миришавка, Е. С. Хоменко, В. В. Коледа, В. Ю. Скакун // Вісник НТУ «ХПИ». – 2013. – № 57 (1030). – С. 75–85.
6. Mustafin N. R. Die Klinkerkeramik auf Grund des Kieselerderohstoffes und der technogenischen Abfallstoffe/ Mustafin N. R., G. D. Aschmarin // Keramische Zeitschrift. – 2006. – №4. – S.80–81.
7. Лемешев В. Г. Утилизация техногенных продуктов в производстве керамических строительных материалов / В. Г. Лемешев, С. В. Петров, О. В. Лемешев // Стекло и керамика. 2001. – №3. – С.17–20.
8. HTML-кольори у текстово-графічній таблиці з описом та числовими значеннями (у форматі RGB, CMYK) та назвами на російській та англійській мові. – Режим доступу <http://www.kakras.ru/mobile/color-list-names.html>, 23.03.2015.

#### References (transliterated)

1. DSTU B V. 2.7-245:2010 – Vyroby keramichni klinkerni [Ceramic clinker.] – Chynnyy vid 2010-12-16.
2. Bayer V. E. Materialovedeniye dlya arkhitektorov, restavratyrov, dizaynerov [Materials for architects, restorers, designers] / V. E. Bayer. – Moscow: Astrel': AST: Tranzitknyha, 2005. – 250 p.
3. Koleda V.V. Perspektivnyye syr'yevye materialy dlja poluchenija angobnykh pokrytij na poverhnostjakh klinkernykh izdelij [Prospective raw materials for engobe coverings of clinker on product surfaces] / V. V. Koleda, Ye. V. Aleksyeyev, O. V. Zaychuk // Vestnyk NTU «KhPY». – 2008. – № 38. – P. 118–124.
4. Marchuk N. B. Sposoby pokrashchannya estetychnykh vlastyvostey lyts'ovoy keramichnoyi tshly [Methods for improve the aesthetic properties of ceramic facing bricks] / N. B. Marchuk // Товарознавчий вісник. – 2011. – № 3. – P. 136–141.
5. Myrshavka O.A. Klinkernye keramicheskie izdelija dlja oblicovki zdaniy i dorozhnykh pokrytij na osnovе glinistogo syr'ja pologovskogo regiona [Clinker ceramic products for cladding buildings and pavements based on raw clay Pology Region] / O. A. Myrshavka, E. S. Khomenko, V. V. Koleda, V. Yu. Skakun // Visnyk NTU «KhPI». – 2013. – № 57 (1030). – P. 75–85.
6. Mustafin N. R. Die Klinkerkeramik auf Grund des Kieselerderohstoffes und der technogenischen Abfallstoffe/ Mustafin N. R., G. D. Aschmarin // Keramische Zeitschrift. – 2006. – № 4. – P.80–81.
7. Lemeshev V. H. Utilizacija tehnogennykh produktov v proizvodstve keramicheskikh stroitel'nykh materialov [Recycling of man-made

- products in the manufacture of ceramic building materials] / V. H. Lemeshev, S. V. Petrov, O. V. Lemeshev // *Steklo y keramyka*. 2001. – №3. – P.17–20.
8. HTML- kol'ory u tekstovo-hrafichniy tablytsi z opysom ta chyslovyumu znachennyamy (u formati RGB, CMYK) ta nazvamy na rosiys'kiy ta anhliys'kiy movi [HTML- colors in text and graphic

descriptions and tables of numerical values (either RGB, CMYK) and names in Russian and English]. – Rezhym dostupu: <http://www.kakras.ru/mobile/color-list-names.html>, 23.03.2015.

Надійшла (received) 20.06.16

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Розробка мас для отримання клінкерної кераміки широкої кольорової гами / О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко, Л. В. Присяжна // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 204-208. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Розробка масс для получения клинкерной керамики широкой цветовой гаммы / Е.Ю. Федоренко, М.И. Рыщенко, Л.В. Присяжная // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 204-208. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Development of mass for obtaining of clinker ceramics with wide range of colors / E. Yu. Fedorenko, M.I. Ryschenko, L. V. Prisyazhna // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.204-208. – Bibliogr.: 8. – ISSN 2079-0821**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Федоренко Елена Юрьевна** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, професор кафедри технології кераміки, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (063) 297-03-13; e-mail: fedorenko\_e@ukr.net.

**Федоренко Елена Юрьевна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (063) 297-03-13; e-mail: fedorenko\_e@ukr.net.

**Fedorenko Elena Yurievna** – Doctor of Engineering Sciences, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Professor at the Department of Ceramic, Refractories, Glass and Enamels; tel.: (063) 297-03-13; e-mail: fedorenko\_e@ukr.net.

**Рыщенко Михаил Иванович** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт” заведующий кафедрой технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ»; тел.: (057) 707-68-17.

**Рищенко Михайло Іванович** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ»; тел.: (057) 707-68-17.

**Ryshchenko Mychailo Ivanovich** – Doctor of Technical Sciences, Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”; Head of the Chair of ceramics, refractories, glass and enamels of NTU “KhPI”; tel.: (057) 707-68-17.

**Присяжная Лариса Васильевна** – аспирант, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”; тел.: (097) 485-33-30; e-mail: larapris@mail.ru

**Присяжна Лариса Василівна** – аспірант, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”; тел.: (097) 485-33-30; e-mail: larapris@mail.ru

**Prisyazhna Larisa Vasilevna** National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”; postgraduate of the Chair of ceramics, refractories, glass and enamels of NTU “KhPI”;



**О.І. ФЕСЕНКО****ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЗАЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ЛЕЙЦИТВМІСНИХ СКЛОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВІТЧИЗНЯНОЇ ПОЛЬОВОШПАТОВОЇ СИРОВИНИ**

Встановлено актуальність розробки калійпольовошпатових стекол для одержання склокристалічних покриттів по сплавах титану для зубопротезування. Розроблено модельні стекла з використанням вітчизняної сировини. Встановлено механізм кристалізації стекол системи  $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-SiO_2$ , який полягає у формуванні тонкокристалічної структури з наявністю високоміцних кристалічних фаз дисилікату літію та лейциту в умовах низькотемпературної короткочасної одностадійної термічної обробки покриттів, що є важливою умовою забезпечення їх високих експлуатаційних властивостей.

**Ключові слова:** калійпольовошпатові стекла, дисилікат літію, кристалізаційна здатність, адгезійна міцність, стоматологічний протез.

Установлено актуальність разработки калийполевошпатовых стекол для получения стеклокристаллические покрытия по сплавам титана для зубопротезирования. Разработаны модельные стекла с использованием отечественного сырья. Установлен механизм кристаллизации стекол системы  $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-SiO_2$ , который состоит в формировании тонкокристаллической структуры с наличием высокопрочных кристаллических фаз дисиликата лития и лейцита в условиях низкотемпературной кратковременной одностадийной термической обработки покрытий, что является важным условием обеспечения их высоких эксплуатационных свойств.

**Ключевые слова:** калийполевошпатовые стекла, дисиликат лития, кристаллизационная способность, адгезионная прочность, стоматологический протез.

The urgency of developing potassiumfeldspar glass for glass ceramic coatings on titanium alloys for prosthetic dentistry was established. Model compositions containing leucite glass-ceramic materials on the basis  $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-SiO_2$  system has been chosen and synthesized using of domestic natural minerals: potassium feldspar of Maidan-Vilsk field. The mechanism of crystallization of glass was installed. It consists in forming fine crystalline structure with the presence of high-strength lithium disilicate crystalline phase and leucite in a low-temperature short one-step heat-treatment coatings. The presence of the specified structure will improve chemical resistance and mechanical properties, which is important in obtaining glass coatings with high performance characteristics.

**Key words:** potassiumfeldspar glass, lithium dysylikat, crystallization ability, adhesive strength, dental prosthesis.

**Вступ.** Використання стоматологічної порцеляни на основі польовошпатових стекол для виготовлення жакет-коронки з високою міцністю при стисненні (350–550 МПа) обмежується її крихкістю та низькою міцністю при розтягуванні (20–60 МПа). Тому, при розробці сучасних керамічних матеріалів для виготовлення стоматологічних протезів особлива увага приділяється синтезу високоміцних матеріалів зі значними показниками в'язкості руйнування, модуля пружності та значеннями твердості наближеними до відповідних властивостей природних зубів [1].

Переважає більшість сучасних незнімних стоматологічних протезів поєднують металевий каркас і склокерамічне облицювання [2]. При розробці подібних протезів високі характеристики їх міцності дозволяють зняти обмеження довжини протезу, не втрачаючи при цьому естетичних властивостей. Механічні властивості таких протезів визначаються як високою міцністю самого покриття, так і міцністю зв'язку метал-покриття та є в три рази вищими у порівнянні з суцільнокерамічними протезами при циклічних навантаженнях, оскільки метал є бар'єром для поширення мікротріщин в шарі керамічного покриття. Поряд з механічним зчепленням, хімічною адгезією, які залежать здебільшого від способу підготовки та виду металу-основи, істотний вплив на міцність зчеплення має дія напруг стиснення. Тому довговічність збереження естетичних та функціональних властивостей металокерамічного зубного протезу залежить від надійності зчеплення склокерамічного облицювання з металевим каркасом.

Найбільш розповсюдженим матеріалом для виготовлення металевої основи є кобальтхромовий

сплав та сплави на його основі. За даними останніх досліджень кобальтхромові сплави характеризуються токсичністю та можуть бути причиною виникнення негативної реакції живих тканин ротової порожнини [3]. Для усунення токсичної дії металевої основи доцільним є використання нетоксичних титанових сплавів.

Однак, для відомих лейцитвмісних склокристалічних покриттів, які використовуються для нанесення на кобальтхромові покриття, характерними є високі значення термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР), що не дозволяє їх використовувати при одержанні склокристалічних покриттів по сплавах титану.

Вирішенням цієї проблеми є розробка склокристалічних покриттів, на основі вітчизняної сировини, з одночасною наявністю кристалічних фаз лейциту та дисилікату літію у визначених співвідношеннях. Саме це дозволить знизити ТКЛР покриття та наблизити його експлуатаційні властивості до відповідних властивостей природних зубів, що і обумовило актуальність даної роботи.

**Мета роботи.** Метою даної роботи була розробка модельних стекол на основі системи  $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-SiO_2$  та дослідження їх кристалізаційної здатності.

**Методика проведення експерименту.** Наявність кристалічної фази було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА), який проводили на установці «ДРОН-3М». Режим зйомки:  $SrCa$ -випромінювання;  $V$ -фільтр, напруга на трубі 35 кВ, анодний струм 20 мА, швидкість обертання лічильника  $1^\circ/хв$ . Петрографічний аналіз проводили на оптичному мікроскопі NU-2E зі збільшенням у 25–1200 разів.

Дослідження фазових перетворень в стеклах

здійснювали методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) на дериватографі Q-1500Д системи Paulik-Paulik-Erday. Градієнтно-термічний аналіз здійснювали в градієнтній печі (температура 20–900 °С, напруга струму 0–170 В).

#### Вибір системи

Для отримання бездефектних склокристалічних покриттів по титановим сплавам необхідним є досягнення наступних експлуатаційних властивостей: ТКЛР  $\alpha = (90-100) \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> [3], товщини шару покриття  $h \leq 1$  мм [4], адгезійної міцності  $\sigma_{адг} \geq 25$  МПа згідно з ISO 13779-2.

Досягнення визначених експлуатаційних властивостей склокристалічних покриттів може бути реалізовано за рахунок варіювання вмісту та співвідношення склофаз та кристалічних фаз. Це досягається шляхом забезпеченням тонкодисперсної об'ємної кристалізації скла з утворенням високоміцних кристалічних фаз лейцити та дисилікату літію в загальній кількості близько 30–40 об. %.

Для вирішення вказаної задачі було обрано систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  та синтезовано модельні стекла серії С в визначених концентраційних межах. Основною сировиною при синтезі модельних стекел є вітчизняний калієвий польовий шпат Майдан-Вільського родовища складу, в мас. %:  $\text{SiO}_2=71,8$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=17$ ,  $\text{Na}_2\text{O}=3,8$ ,  $\text{K}_2\text{O}=6$ ,  $\text{CaO}=1$ .

Склади модельних стекел відрізняються зниженим, порівняно з традиційно застосовуваними стоматологічними масами, вмістом оксиду силіцію для зменшення кількості кристалів кристобаліту, який кристалізується після термообробки, що, в свою чергу, знижує ризик утворення відколів покриття при охолодженні металокерамічної композиції. Для зменшення в'язкості розплаву було збільшено масове співвідношення  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  для стекел у порівнянні з дентиновим шаром для відомої металокераміки (табл. 1).

Таблиця 1 – Хімічний склад традиційних матеріалів для стоматології [4,5]

Оксиди	Вміст оксидів у складі матеріалів для стоматології, мас. %		
	Склокераміка	Металокераміка	
		Опаковий шар	Дентиновий шар
$\text{SiO}_2$	66,5	66,4	59,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,5	14,5	18,5
$\text{Na}_2\text{O}$	4,2	6,2	4,8
$\text{K}_2\text{O}$	7,1	10,2	11,8
Температура термообробки, °С	960	940	900

При цьому прогнозується підвищення рухливості розплаву і, відповідно, забезпечення більш сприятливих умов для кристалізації високоміцних фаз. До складу модельного скла С2 було введено BaO, який традиційно використовується у складі стоматологічного фарфору для забезпечення кристалізації лейцити та зв'язування вільного кварцу (табл.2). Однак, зважаючи на його токсичність, у складі С4 його було замінено на SrO наявність якого дозволить також підвищити механічні та хімічні властивості

дослідних матеріалів. Введення до складу  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  як каталізаторів кристалізації сприяє формуванню зміцненої ситалізованої структури та разом з наявністю  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{B}_2\text{O}_3$  у складі модельних стекел дозволяє знизити ТКЛР та підвищити хімічну стійкість склокристалічних покриттів на їх основі.

Таблиця 2 – Хімічний склад модельних стекел

Оксиди	Вміст оксидів у складі, мас. %							
	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	
$\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$	70,3	70	70,1	70,3	72,3	70,3	72,3	
$\Sigma(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O})$	24,7	27	24,9	24,7	24,7	20,7	18,7	
ZnO	1,0	3,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
BaO	4,0	–	–	–	–	–	–	
SrO	–	–	4,0	–	–	–	–	
$\text{TiO}_2$	–	–	–	–	–	2,0	1,0	
$\text{ZrO}_2$	–	–	–	4,0	2,0	6,0	6,0	

Всі модельні стекла були зварені в однакових умовах при температурах 1180–1300 °С в корундових тиглях з подальшим охолодженням на металевому листі.

#### Результати і обговорення результатів.

Дослідження структури модельних стекел після варки дозволило встановити, що вони є рентгеноаморфними. Після термічної обробки при температурі вище 800 °С усі дослідні матеріали характеризуються значним вмістом кристалічної фази лейцити, що підтверджується даними рентгенофазового аналізу (рис.1).

Найбільша інтенсивність рефлексів лейцити зафіксована в модельних стеклах С3 з вмістом оксиду цинку в кількості 3 мас. %.

Введення  $\text{ZrO}_2$  у кількості 2–4 мас. % до складу модельних стекел дозволяє створити умови для кристалізації одразу двох фаз лейцити та дисилікату літію. Наявність даних кристалічних фаз створює передумови формування зміцненої структури, за рахунок армування скломатриці видовженими призматичними кристалами лейцити та пластинчастими чи призматичними кристалами дисилікату літію [6].

За даними ДТА термограми модельних стекел серії С характеризуються значною величиною окресленої площі ендотермічного ефекту, яка передуює першому екзотермічному ефекту кристалізації і визначається значною кількістю утворених кристалічних зародків в області температур 440–610 °С, для стекел С2, С3 і С4, та в області температур 700–840 °С, для стекел С5, С6, С7 і С8. (рис.2)

Для усіх модельних стекел формування склокристалічної структури спостерігається при температурах 840–860 °С, що дозволяє уникнути активного окиснення поверхні металевої основи та утворення крихкого альфованого шару значної товщини та отримати бездефектні склокристалічні покриття по титану.



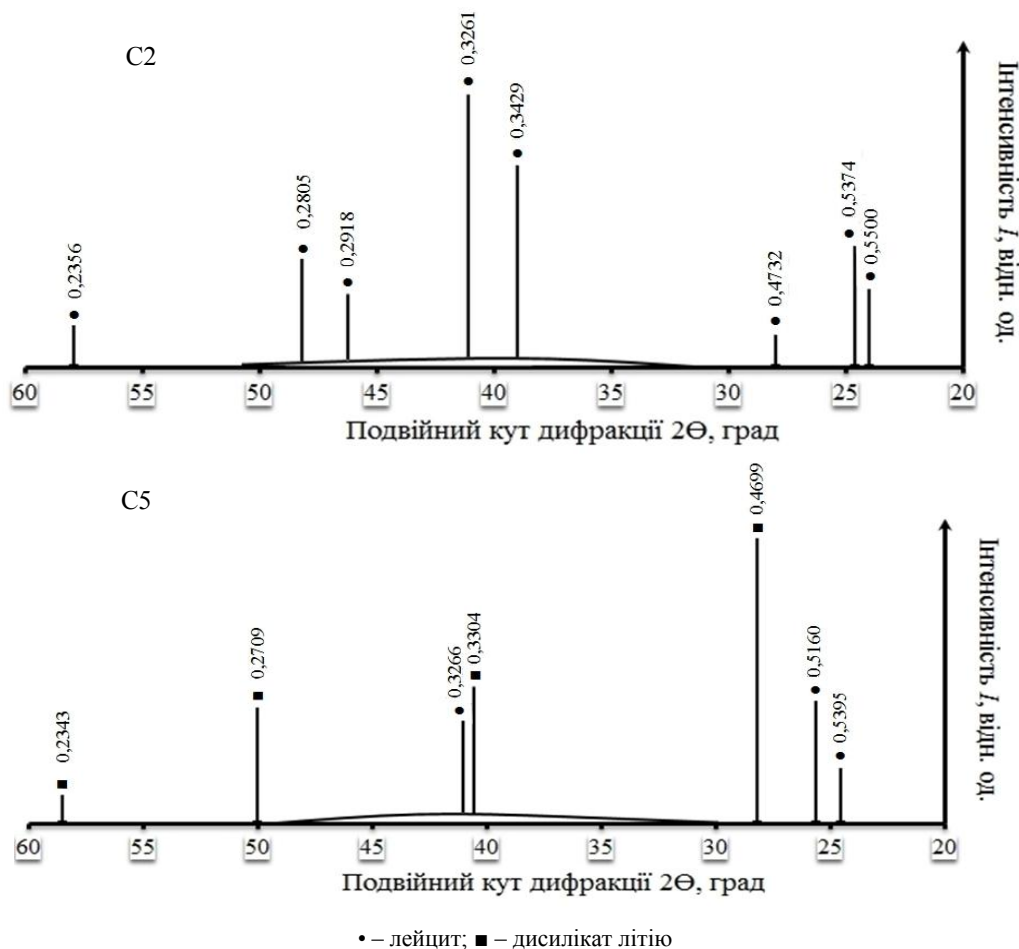


Рис. 1. – Штрих-рентгенограма модельних стекел C2 та C5 після термообробки при 800 °С

Для стекел C2, C3, C5 та C6 спостерігаються чітко виражені піки екзофектів при температурах 680, 690, 700 та 710 °С відповідно, що свідчать про значну швидкість кристалізації, результатом якої є утворення високої кількості невеликих кристалів лейцити. Для складів модельних стекел C5 та C6 характерними є виражені піки екзофекту при температурі 840 °С, що свідчить про кристалізацію дисилікату літію.

Для модельних стекел C4, C7 та C8 пологі піки екзофектів, які декілька зміщені в область більш високих температур, свідчать про формування та ріст кристалів в температурній області 580–700 °С.

За даними гадісентно-термічного аналізу (табл. 3.) встановлено, що в зоні температур 550–700 °С, для всіх модельних стекел спостерігається опалесценція, яка є свідченням формування зародків кристалізації. При температурах вище 700 °С опалесцентний характер структури модельних стекел C7 та C8 знову змінюється на прозорий.

Однак, наявність в складах модельних стекел C2, C7 та C8 кристалічної фази у кількості 30–40 об.%, розміром більше 1 мкм, не дозволяє їх використовувати як основу для подальшого модифікування та розробки покриттів по сплавах титану для зубопротезування.

При підвищенні температури до 850 °С у всіх модельних стеклах відбувається заліковування тріщин

залишками склофази та формується зміцнена склокристалічна структура розроблених матеріалів.

Таблиця 3. Фазові перетворення в модельних стеклах

Температура, °С	Маркування						
	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
0							
650							
700							
750	▨	▨	▨	▨	▨		
800	▨	▨	▨	▨	▨		▨
850	▩	▨	▨	▨	▨	▨	▨

□ – відсутність кристалічної фази, ▨ – об'ємна кристалізація 15÷20 об. %; ▨ – об'ємна кристалізація 25 об. %, ▨ – об'ємна кристалізація 30÷35 об. %, ▩ – об'ємна кристалізація 40 об. %.

Наявність тонкокристалічної структури, з наявністю кристалічних фаз лейцити та дисилікату літію у кількості 30–35 об.% дозволить використовувати розроблені модельні стекла C5 та C6 як основу для розробки склокристалічних покриттів по сплавах титану в умовах низькотемпературної одностадійної термообробки.

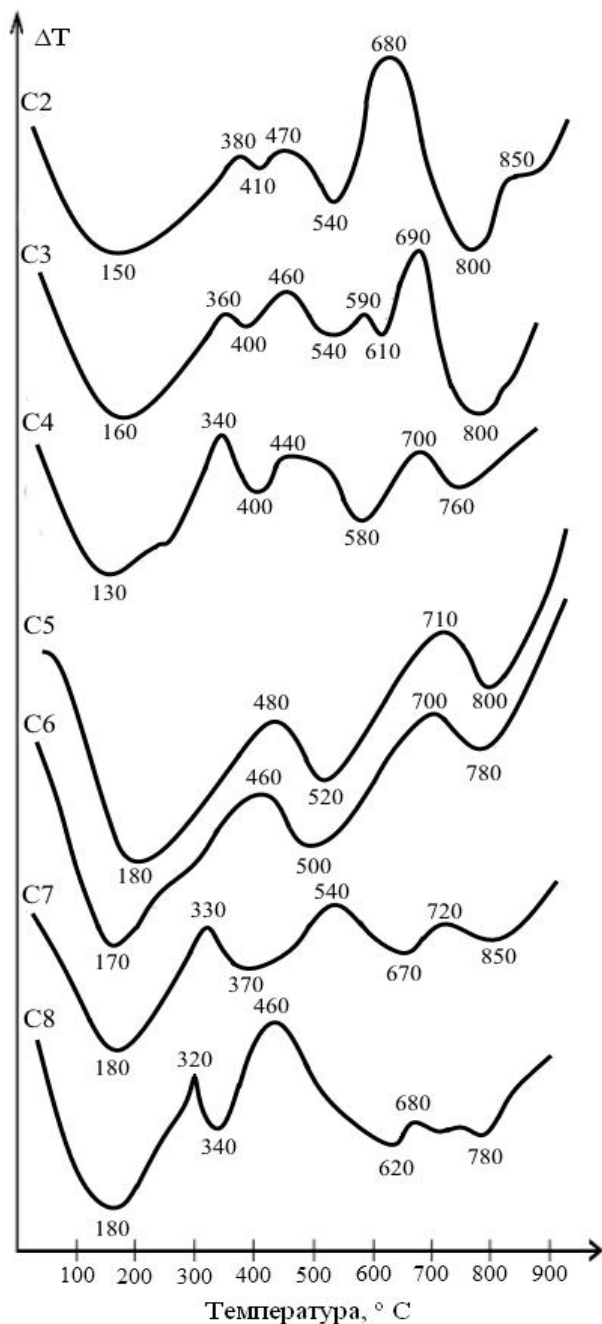


Рис. 2. – Термічні ефекти в модельних стеклах

**Висновки.** Проаналізовано основні напрямки розробок стоматологічних протезів та встановлена перспективність застосування лейцитвмісних склокристалічних покриттів по титановим сплавам з високими експлуатаційними властивостями.

Розроблено модельні стекла на основі системи  $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-SiO_2$  з використанням вітчизняної полевошпатової сировини Майдан-Вільського

родовища. Визначено механізм фазоутворення в розроблених модельних стеклах в умовах одностадійної низькотемпературної термічної обробки, який полягає у протіканні в матеріалах об'ємної тонкодисперсної кристалізації з утворенням кристалів лейциту та дисилікату літію у кількості від 30 до 35 об. %.

Розроблені модельні стекла C5 та C6 можуть бути використані як основа при розробці лейцитвмісних склокристалічних покриттів по сплавам титану для створення дентинного або емалевого шарів стоматологічного металокерамічного протезу.

#### Список літератури

1. Карлов А. В. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики / А. В. Карлов, В. П. Шахов. – Томск: STT, 2001. – 480 с.
2. Хабас Т. А. Разработка грунтового слоя стоматологического фарфора на основе полевошпатового сырья / Т. А. Хабас, Е. А. Кулинч, В. И. Верещагин, В. И. Старосветский // Стекло и керамика. Москва: Ладья – 2003. – № 4. – С. 29 – 32.
3. Параскевич В. Л. Дентальная имплантология. Основы теории и практики. – 2-е изд. / В. Л. Параскевич. – М.: Медицинское информационное агентство, 2006. – 400 с.
4. Тимошенко М. В. Керамические материалы: учебно-метод. пособие / М. В. Тимошенко. – Минск: БГМУ, 2008. – 27 с.
5. Кулинч Е. А. Фазообразование и спекание гидроксипатит-флюоритовых композиций с щелочесодержащими добавками / Е. А. Кулинч, Т. А. Хабас, В. И. Верещагин, Д. А. Никитина // Стекло и керамика. Москва: Ладья – 2006. – № 12. – С. 6 – 9.
6. Торопов Н. А. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах / Н. А. Торопов, Е. А. Порай-Кошица. – Москва: Наука, 1965. – 260 с.

#### References (transliterated)

1. Karlov A. V. Sistemy vneshnej fiksacii i reguljatornye mehanizmy optimal'noj biomehaniki / A. V. Karlov, V. P. Shahov. – Tomsk: STT, 2001. – 480 p.
2. Habas T. A. Razrabotka gruntovogo sloja stomatologicheskogo farfora na osnove polevoshtpatovogo syr'ja / T. A. Habas, E. A. Kulinch, V. I. Vereshhagin, V. I. Starosvetkij // Steklo i keramika. Moskva: Lad'ja – 2003. – № 4. – P. 29 – 32.
3. Paraskevich V. L. Dental'naya implantologiya. Osnovy teorii i praktiki. – 2-e izd. / V. L. Paraskevich. – M.: Meditsinskoe informatsionnoe agentstvo, 2006. – 400 p.
4. Timoshenko M. V. Keramicheskie materialy: uchebno-metod. posobie / M. V. Timoshenko. – Minsk: BGMU, 2008. – 27 p.
5. Kulinch E. A. Fazoobrazovanie i spekanie gidroksiapatit-fljuoritovyh kompozicij s shhelochesoderzhashhimi dobavkami / E. A. Kulinch, T. A. Habas, V. I. Vereshhagin, D. A. Nikitina // Steklo i keramika. Moskva: Lad'ja – 2006. – № 12. – P. 6 – 9.
6. Toropov N. A. Strukturnye prevrashhenija v steklah pri povyshennyh temperaturah / N. A. Toropov, E. A. Poraj-Koshica. – Moskva: Nauka, 1965. – 260 p.

Надійшла (received) 05.07.16

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Дослідження кристалізаційної здатності лейцитвмісних скломатеріалів на основі вітчизняної польовошпатової сировини / О. І. Фесенко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 209-213. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Исследование кристаллизационной способности лейцитсодержащих стекломатериалов на основе отечественного полевошпатового сырья / О. И. Фесенко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 209-213. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Study of crystallization ability leucite glass materials on the basis of domestic feldspar / O. Fesenko // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.209-213. – Bibliogr.: 6. – ISSN 2079-0821.**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Фесенко Олексій Ігорович** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: fesenco\_alex@ukr.net

**Фесенко Алексей Игоревич** – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмали»; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: fesenco\_alex@ukr.net

**Fesenko Oleksii** – National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", postgraduate student the Department of the ceramics, refractories, glass and enamel technology; tel.: (057) 707-68-78; e-mail: fesenco\_alex@ukr.net

**О. С. ХОМЕНКО, А. В. ПУРДИК, С. В. ЖИГАЛЬ**

### ГЛАЗУРНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ КЛІНКЕРНОЇ КЕРАМІКИ

Наведені результати розробки складів нефритованих глазурей для керамічної клінкерної цегли. Основу глазурей склали недорогі поширені сировинні матеріали – кварцовий пісок, глина, пегматит, крейда, склобій. Перевагами розроблених глазурей є відносна простота та доступність технології виготовлення на типовому цегельному виробництві, а також можливість нанесення їх на сирій напівфабрикат, що забезпечує економічний однократний випал цегли. Звертається увага на необхідності вирішення погодженості усадочних процесів, що протікають при формуванні склоподібного шару на поверхні керамічної основи. Проаналізовані різні види дефектів, що можуть утворюватись при неправильно підбраному складу глазурей або порушенні технологічного режиму.

**Ключові слова:** глазур, керамічна клінкерна цегла, випал, спікання, помел, плавлення, усадка.

Приведены результаты разработки составов нефритованных глазурей для керамического клинкерного кирпича. Основу глазурей составили недорогие распространенные сырьевые материалы – кварцевый песок, глина, пегматит, мел, стеклобой. Преимуществами разработанных глазурей являются относительная простота и доступность технологии изготовления на типовом кирпичном предприятии, а также возможность их нанесения на сырой полуфабрикат, что обеспечивает экономичный однократный обжиг кирпича. Акцентируется внимание на необходимости обеспечения согласованности усадочных процессов, которые протекают при формировании стекловидного слоя на поверхности керамической основы. Проанализированы различные виды дефектов покрытий, которые могут образовываться при неправильно подобранном составе глазурей или при нарушении технологического режима.

**Ключевые слова:** глазурь, керамический клинкерный кирпич, обжиг, помол, плавление, усадка.

It presents the results of the development the non-fritted glazes compositions for ceramic clinker brick. Base glazes made inexpensive raw materials – silica sand, clay, pegmatite, chalk, glass fight. The benefits of these glazes are simplicity and accessibility of the implementation on a typical brick factory. These non-fritted glazes should be applied to the raw semifinished product that provides an economical single firing bricks. Attention is drawn to the decision consistency of shrinkage processes occurring during the formation of the vitreous layer on the surface of the ceramic substrate. Are the different types of defects that can occur when the wrong-chosen composition of the glaze or violation of technological regime. It brought a lot of pictures of the microstructure of coatings, which illustrate the effect of different components of the change on the formation of glaze layer.

**Keywords:** glaze, ceramic clinker brick, firing, fusing, shrinkage, milling, sintering.

**Вступ.** Керамічна клінкерна продукція почала з'являтися на ринку вітчизняних будівельних матеріалів відносно нещодавно [1] й одразу знайшла популярність серед споживача. Це стало можливим, завдяки її високим естетичним та експлуатаційним показникам – малій водопроникності, високій механічній міцності та морозостійкості [2]. Цей комплекс властивостей, у поєднанні з привабливим зовнішнім виглядом, дає можливість використовувати її при спорудженні елітних будинків, оформленні фасадів, мощенні доріг і т.д.

Розширення асортименту на вітчизняних підприємствах сьогодні досягається за рахунок використання природної сировини з різним вмістом забарвлюючих домішок [3], або застосування об'ємного забарвлення. Значної популярності у європейських країнах знайшла також глазурована будівельна кераміка – таких виробників як Wienerberger та ін. Нажаль, вітчизняні підприємства досить стримані щодо виробництва глазурованої цегли внаслідок підвищеної кількості браку, пов'язаного із складністю узгодження глазурного склоподібного покриття із грубозернистою керамічною основою. Цей напрямок наукових робіт є дуже актуальним, оскільки раціонального рішення щодо реалізації технології глазурювання, прийнятної для вітчизняного виробника, поки не має, тому такі дослідження й вирішено було провести.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** В літературних джерелах маються деякі відомості про технологію виробництва глазурованої керамічної цегли, але кожен з існуючих способів має певні недоліки.

Так, пропонується [4] наносити легкоплавку фритовану глазур на попередньо випалену керамічну цеглу. Але така технологія буде принаймні втричі здорожувати продукцію: фриткування глазурі здійснюється при температурі 1200°C, випал керамічної цегли – при 1000°C, а потім додається ще одна термічна обробка керамічної цегли при 700-750°C. Отже, на один виріб припадає майже три операції випалу, що у виробничих умовах є надто енерговитратним.

У винаході [5] пропонується також використання фритованої глазурі, що наноситься на свіжозформований керамічний сирець. Температура фриткування глазурі 1300-1350°C, температура випалу цегли 1000-1050°C протягом 36 годин. Окрім високої температури, при якій здійснюється варка фрити, до її складу входять досить дорогі компоненти – глинозем, оксид цинку, двоокис циркону та ін. Фритована глазур також пропонується у винаході [6], яка містить глину легкоплавку, крейду, свинцевий гліт, піролюзит, металургійний шлак, склобій та трепел. Глазур пропонується для виробів внутрішнього облицювання.

Більш сучасною та перспективною є технологія глазурювання керамічної цегли з використанням плазмового факелу [7]. У порівнянні з традиційними технологіями глазурювання виробів, вона є високопродуктивною, але одним з основних її недоліків є значний термоудар під час нанесення глазурі, що знижує міцність зчеплення глазурного шару із керамічною основою за рахунок виникнення мікротріщин у черепку.

В роботі [8] розглядається можливість отримання

нефритованої легкоплавкої глазурі на основі глини, діатоміту та бури. За думкою авторів, використання діатоміту та його ретельного змішування з бурою, при якому відбувається обволікання її часток аморфним кремнеземом, що й дозволяє отримувати якісну глазур, не застосовуючи методу фриткування. Ця технологія приготування глазурей є досить простою, в цілому процес менш енерговитратний, але оптимальні температури для випалу виробів зазначаються 950-1000°C та є низкими для випалу клінкерної кераміки. Окрім того, глазур схильна до виникнення різного роду дефектів – матовості, цеку, відшарування, а також не має відомостей - чи буде відтворюваність результатів при використанні іншої сировини у складі глазурі.

Авторами [9] розглянуто можливість отримання нефритованої глазурі для будівельної кераміки, зокрема фасадних керамічних плиток швидкісного випалу при робочих температурах 960-1080°C. До складу глазурі входять датолітовий концентрат (датоліт -  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ ), пісок кварцовий, перліт, крейда, каолін, склобій, оксид цинку та відходи шламів гальванічних стоків. Вироби відрізняються напівматовою шовковистою поверхнею та високою морозостійкістю. Проте, чи можливе використання даних глазурей у виробництві клінкерної кераміки, необхідні додаткові дослідження.

Таким чином, переважна кількість легкоплавких глазурей для будівельних виробів містить розчинні компоненти та є фритованими. Ця операція є досить дорогою у технології будівельної кераміки і надто здорожує вартість виробів. Маються відомості про розробку нефритованих легкоплавких глазурей, але чи придатні вони для глазурювання клінкерної кераміки – детально не досліджено, що й дозволило визначити напрям наших подальших досліджень.

**Формулювання мети.** Враховуючи загальну тенденцію у керамічній промисловості щодо енерго- та ресурсозбереження, за мету у даній роботі було поставлено розробити склади нефритованих легкоплавких глазурей для клінкерної кераміки. При чому було враховано також наступні умови: до складу глазурей необхідно вводити доступні та недорогі сировинні матеріали, технологія приготування глазурей та їх нанесення на керамічний черепок повинні бути доступними для реалізації на типовому цегельному виробництві, температура розливу глазурного покриття повинна відповідати температурі випалу клінкерної керамічної цегли (1100°C), глазуровані вироби після випалу повинні мати поверхню без дефектів та характеризуватись високими експлуатаційними показниками, зокрема гарним зчепленням покриття з керамічною основою та високою морозостійкістю.

**Вклад основного матеріалу.** Отже, було обрано базовий склад глазурі, до якої включили наступні компоненти: кварцовий пісок, пегматит або склобій гарний, глину тугоплавку, крейду. Зазвичай зазначені компоненти є складовими типових нефритованих глазурей [10], а здатність таких глазурей до оплавлення регулюється кількістю плавля

та модифікуючих добавок. В якості таких добавок, керуючись відомими науковими розробками [8, 9] та базовими уявленнями про формування глазурного розплаву на поверхні керамічних виробів [10, 11] у роботі використовували барій оксид, кислоту борну, цинк оксид та флюорит. Дослідні склади глазурей наведені у табл. 1.

Таблиця 1 – Дослідні склади глазурей, мас.%

Найменування компоненту шихти	Номер складу					
	1	2	3	4	5	6
Пісок кварцовий	30	35	40	30	30	30
Пегматит	45	-	30	35	-	-
Склобій гарний	-	55	-	10	44	40
Глина тугоплавка	7	5	5	7	7	7
Крейда	18	-	15	18	18	18
Барій оксид	-	5	5	-	-	-
Кислота борна	-	-	5	-	-	-
Цинк оксид	-	-	-	-	1	-
Флюорит	-	-	-	-	-	5

Глазурі готували шляхом тонкого мокрого помелу у кульовому млині. Вологість шлікерів становила 50%, готовність глазурного шлікеру визначали візуально за відсутністю кам'яних включень, при цьому час помелу (200г сухої речовини) становив 7 годин.

Таблиця 2 – Контроль дисперсності дослідних глазурних лікерів

Контрольний параметр	Номер складу					
	1	2	3	4	5	6
Залишок на ситі №0063, мас.%	0,08	0,5	1,3	0,04	0,03	0,10

Аналіз дисперсності дослідних шлікерів за залишком на контрольному ситі №0063 показав, що, незважаючи на схожість складів, при однаковому часі помелу показники залишку є різними (табл. 2). Найбільший показник встановлено для шлікеру №3 (1,3 мас.%), якій містить підвищену кількість піску кварцового, та шлікеру №2 (0,5 мас.%) з великою кількістю склобою. Зазначене вказує на необхідність підбору індивідуального режиму помелу в залежності від вмісту описюючих компонентів, оскільки інтенсивність плавління композиції значно залежить від розміру часток її складових [10].

Глазурні покриття наносили тонким шаром на поверхню зразків керамічного клінкерного напівфабрикату різного хімічного складу (табл. 3).

Таблиця 3 – Хімічний склад зразків керамічного клінкерного матеріалу, мас.%

№ керам. зразка	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
I	75,06	16,17	3,42	2,09	0,42	2,10	0,74
II	74,50	15,10	4,80	1,96	0,60	2,10	0,94

Відмінність у хімічному складі керамічного черепка № II полягає у дещо меншій кількості тугоплавких оксидів  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  та більшій  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Оксид заліза виступає активним плавцем [3] і сприяє формуванню більш склоподібного керамічного черепка, отже і погодженість зі склопокриттями дослідних складів №1-6 у черепків №I та №II очікувалась різною.

Покриття наносили на керамічний напівфабрикат шляхом пульверизації, висушували та аналізували міцність зчеплення з поверхнею сирцю. Огляд зразків показав, що поверхня утворюється міцна, але досить легко сколюється по краях зразків (рис. 1), що можна пояснити різною усадкою керамічного напівфабрикату та глазурного покриття. Зазначені процеси частково можна призупинити додаванням клеючої добавки, яка буде вигоряти на ранніх стадіях процесу випалу та не буде брати участь у плавлінні глазурного шару.

Випал зразків здійснювали в лабораторній електричній печі при температурі  $1100^\circ\text{C}$  протягом 24 годин з витримкою при максимальній температурі 1 годину. Якість поверхні оцінювали візуально та за

допомогою оптичного мікроскопу МБС-10, який дозволяє досліджувати зразки у відображеному світлі при збільшеннях від 8 до 32 разів.

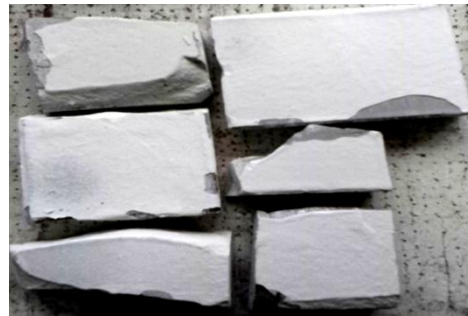
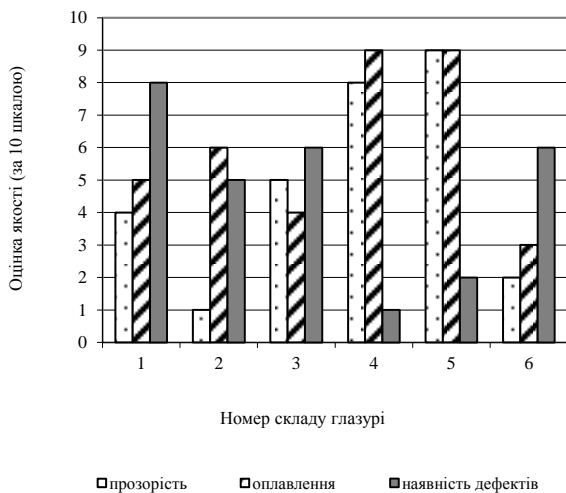
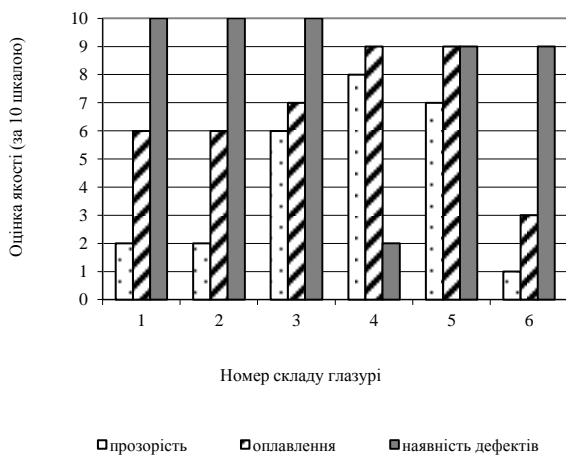
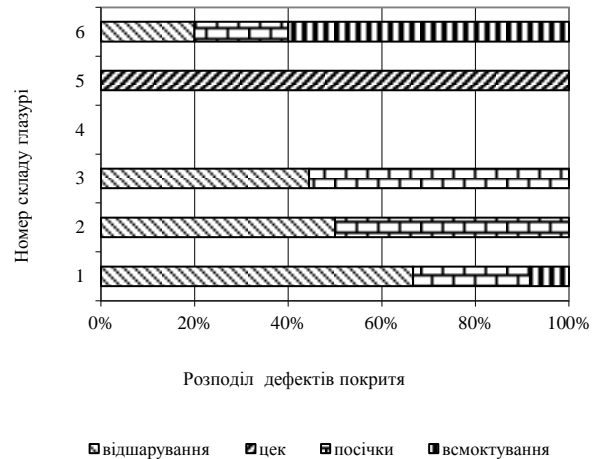


Рис. 1 – Характер «відколів» сухого глазурного покриття

Результати візуального аналізу якості покриттів представлені для кожного черепка складу I (рис. 2а) та складу II (рис. 2б). На рисунках наведено оцінку прозорості, оплавленості та загальної кількості дефектів за 10 шкалою, а також розподіл дефектів за їх інтенсивністю у перерахунку на 100% загальної кількості.



а



б



Рис. 2 – Візуальна оцінка якості глазурного покриття на поверхні керамічних зразків а – № I та б – № II

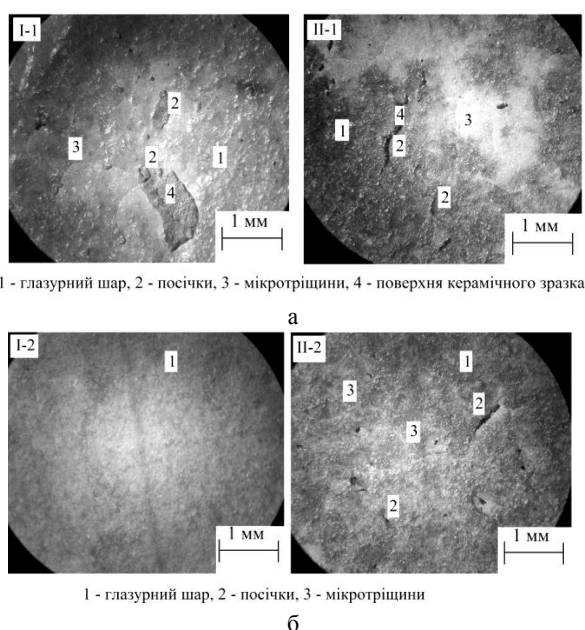
За отриманими даними встановлено, що в цілому всі дослідні глазурі в меншому ступені погоджувалися з керамічною основою №II, в більшому – з №I. Загальна кількість дефектів глазурного покриття на клінкерному черепку №II значно переважає аналогічні показники для покриттів на керамічному черепку №I. Так, для нанесених на напівфабрикат №II глазурей №1, 2, 3 наявність дефектів оцінено в 10 балів, тоді як для у тих же глазурей, що нанесені на напівфабрикат №I цей показник складав 6-9 балів. Склади глазурей №5 та 6 також гірше погоджуються з керамічним черепком №II.

Різновид дефектів на покриттях, що нанесені на керамічну основу №II, більш різноманітний - на глазурованих поверхнях зразків присутні відшарування, посічки, цек (мікротріщини), а в деяких навіть «збірка». У покриттів, що нанесені на

керамічну основу №I переважають такі дефекти, як посічки та відшарування, але їх загальна кількість менша.

Оцінка оплавленості та прозорості покриттів показала, що кращі показники спостерігаються для глазурей №4 та 5, при чому на керамічних черепках обох складів (7-9 за десятибальною шкалою). Але необхідно зауважити, що при нанесенні покриття №5 на керамічну основу №II дуже високий показник загальної кількості дефектів (9 балів).

Дослідження мікроструктури отриманих зразків показали схожість характеру дефектів глазурних покриттів №1 та №2 (рис. 3). Відмічається відсутність прозорості покриттів внаслідок недостатньої оплавленості сировинної суміші глазурей, а також має місце велика кількість посічок та мікротріщин.



1 - глазурний шар, 2 - посічки, 3 - мікротріщини, 4 - поверхня керамічного зразка

1 - глазурний шар, 2 - посічки, 3 - мікротріщини

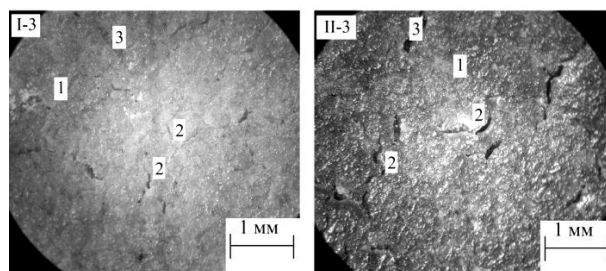
б

Рис. 3 – Мікроструктура глазурних покриттів а – №1 та б – №2 на черепках I та II відповідно, відображене світло

Покриття складу №3 є більш прозорі, незважаючи на підвищену кількість тугоплавкого кварцового піску у складі. Проте на поверхні цих зразків спостерігається значно більша кількість посічок, (рис. 4) на обох черепках.

Зразки з глазур'ю складу №4 єдині у цій серії дослідів, які не мають дефектів як за візуальною оцінкою, так і при більш детальному вивченні мікроструктури (рис.5).

Зазначене свідчить про високу ефективність застосування комплексного плавня у складі глазурі – природного пегматиту та склобою тарного. Якщо порівнювати ці результати з покриттями №1 та 2, то можна передбачити, що використання у складах кожного з зазначених плавней окремо позитивного впливу на одержання якісного покриття не чинять.



1 - глазурний шар, 2 - посічки, 3 - поверхня керамічного зразка

Рис. 4 – Мікроструктура глазурного покриття №3 на черепках I та II відповідно, відображене світло

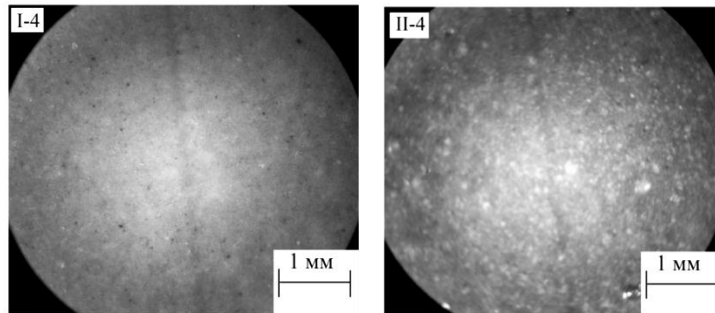
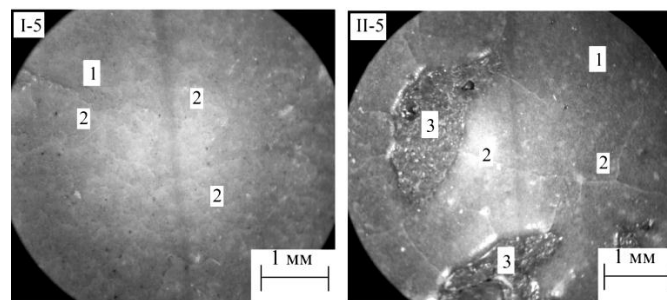


Рис. 5 – Мікроструктура глазурного покриття №4 на черепках I та II відповідно, відображене світло

Недостатньо ефективною виявилась дія мінералізуючих добавок оксиду цинку (рис. 6а) та флюориту (рис. 6б). Мікроструктура глазурного покриття №5 на зразках I представлена прозорою склоподібною фазою, посічки та відшарування не спостерігаються, але має місце добре виражена сітка дрібних мікротріщин. Зазначене свідчить про те, що глазур даного складу добре оплавляється при температурі випалу клінкерної кераміки, але недостатньо погоджена із керамічним черепком за показниками коефіцієнту термічного розширення. Керамічний черепок №II є більш осклованим (оскільки у своєму хімічному складі містить більше легкоплавких оксидів), тому мікроструктура глазурного покриття №5, сформованого на ньому після випалу, має дещо інший характер. Склофаза добре зформована, але присутні оголені ділянки керамічного черепка та мікротріщини більшого розміру й меншої інтенсивності, що свідчить про відсутність погодження із керамічним черепком не тільки показника термічного розширення, але й поверхневого натягу глазурного розплаву під час випалу (плавління).

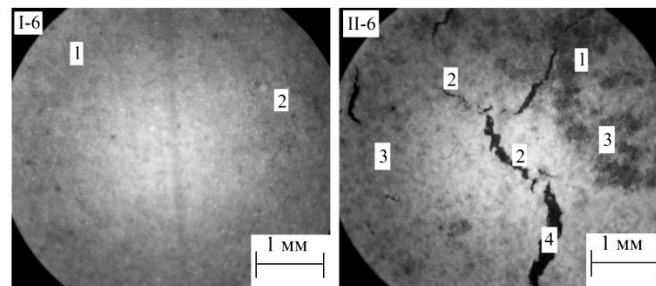
Глазурне покриття №6 також має відмінності у своїй поведінці під час випалу на поверхні черепків №I та №II. На черепку №I має місце наявність незначної кількості посічок, а також ділянки, на яких відбулось всмоктування глазурного розплаву при випалі. Склопокриття на поверхні черепка №II майже не зформовано – склорозплав більш близький за візуальною оцінкою до спеченої кераміки, ніж до склоподібного матеріалу, практично відсутнє зчеплення покриття з керамічною основою, а також наявні глибокі посічки та мікротріщини по усій поверхні зразків.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено принципову можливість отримання нефритованих глазурних покриттів для клінкерної кераміки. Проте, дані результати також показали складність корегування й підбору раціонального складу глазурі, оскільки досить велика кількість факторів впливає на формування склорозплаву на грубокерамічному черепку, а отже й обумовлюють виникнення різного виду дефектів.



1 - глазурний шар, 2 - мікротріщини, 3 - оголена поверхня керамічного черепка

а



1 - глазурний шар, 2 - посічки, 3 - мікротріщини, 4 - поверхня керамічного черепка

б

Рис. 6 - Мікроструктура глазурних покриттів а – №5 та б – №6 на черепках I та II відповідно, відображене світло



**Висновки.** Із залученням оптичної мікроскопії, розкрито та систематизовано цілий ряд різноманітних видів браку покриттів, що можуть мати місце при неправильно підбраному шихтовому складі глазурної шихти. Доведено можливість одержання легкоплавких глазурей для клінкерної керамічної цегли без застосування операції фриткування розчинних компонентів. Технологія одержання глазури, що пропонується в результаті даної експериментальної роботи, є максимально наближеною до типових виробничих умов, а отже може бути реалізована практично.

#### Список літератури

1. Телющенко І.Ф. Настоящий клинкер теперь делают и в Украине / И.Ф. Телющенко // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2009. – № 2 – С. 43.
2. ДСТУ БВ.2.7-245–2010 Будівельні матеріали. Вироби керамічні клінкерні. Технічні умови. – Введ. 01.01.2010. – Л.: ЛьвівбудмНДІпроект, 2010. – 12с.
3. Коледа В.В. Технологические особенности производства клинкерного кирпича / В.В. Коледа, Е.С. Михайлова, Е.В. Алексеев, Э.С. Цыбулько // Стекло и керамика. – 2009. – № 4 – С. 17-20.
4. Пат. 2231511 RU С 04 В 41/86, С 04 В 33/14, С 04 В 33/32 Способ получения глазурованного кирпича / Абрамов А.К., Печериченко В.К., Сотников В.В., Сотникова Д.Д. (RU); заявка № 2003108518/03; заявл. 31.03.2003; опубл. 27.06.2004.
5. Пат. 1560496 SU С 03 С 8/04 Глазурь / Валишев Р.Ш., Нудельман Б.И., Убайдуллаев Х. и др. (SU); заявка № 4418302/22-33; заявл. 08.02.1988; опубл. 30.04.1990. Бюл. №16.
6. Пат. 2386606 C1 RU С 04 В 41/86 Кирпичная глазурь / Макаров О.Г. (RU); заявка 2008148998/03; заявл. 11.12.2008; опубл. 20.04.2010. Бюл. №11.
7. Бессмертный В.С. Технология глазурования керамического кирпича методом плазменной обработки / В.С. Бессмертный, О.Н. Бахмутская, Л.Н. Вискребенец, Н.Н. Зимовина // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 4 – С. 65-68.
8. Спирина О.В. Подбор глазурей для керамических масс с учетом согласования их коэффициентов термического расширения /

- О.В. Спирина, В.И. Ремизникова // Известия КГАСУ, 2006, №1(5). – С. 45-49.
9. Пат. 1791432 A1 SU С 04 В 41/86 Нефриттованная глазурь / Бобкова Н.М., Миненкова Г.Я., Дятлова Е.М., Левитский И.А. (SU); заявка №4931017/33; заявл. 24.04.1991; опубл. 30.01.1993. Бюл. №4
  10. Мороз И.И. Фарфор. Фаянс. Майолика / И.И. Мороз. – Киев: Техніка, 1975. – 351 с.
  11. Blumen Л.М. Глазури / Л.М. Blumen. – М: ГИЛ по строительным материалам, 1954. – 86с.

#### References (transliterated)

1. Teluschenko, I.F. "Nastoyaschy klinker delayut teper i v Ukraine." *Stroitelnye materialy, oborudovanie, tehnologii XXI veka* 2 (2009): 43. p.
2. DSTU BV.2.7-245–2010 *Budivelni materialy. Virobi keramichni klinkerni. Tehnichni umovi*. Lviv: LvivbudmNDIproect, 2010. Print.
3. Koleda, V.V., O.S. Mikhailuta, E.V. Alekseev, and E.S. Tcibulko "Tehnologicheskie osobennosti proizvodstva klinkernogo kirpicha." *Steklo i keramika* 4 (2009): 17-20. p.
4. Abramov A.K., Pecherichenko V.K., Sotnikov V.V., Sotnikova D.D. *Sposob polucheniya glazurovannogo kirpicha* [A method for production glazed brick]. Patent RF. no. 2231511, 2004.
5. Valishev R.Sh., Nudelman B.I., Ubaidullaev and oth. *Glazur* [Glaze]. Patent SU. no. 1560496, 1990.
6. Makerov O.G. *Kirpichnaya glazur* [Brick glaze]. Patent RF. no. 2386606, 2010.
7. Bessmertnui, V.S., O.N. Bahmutsкая, L.N. Viskrebeneц, and N.N. Zimovina "Tehnologiya glazurovaniya keramicheskogo kirpicha metodom plazmennoi obrabotki." *Sovremennye naukoemkie tehnologii* 4 (2008): 65-68. P.
8. Spirina, O.V., and V.I.Remiznikova "Podbor glazurei dlya keramicheskikh mass s uchedom soglasovaniya ih koefitsientov termicheskogo rasshireniya." *Izvestiya KGACU* 1(2006): 45-49. P.
9. Bobkova N.M., Minenkova G.Y., Dyatlova E.M., Levitskiy I.A. *Nefritovannaya glazur* [Nonfritted glaze]. Patent SU. no. 1791432, 1993.
10. Moroz, I.I. *Farfor. Fayans. Maiolika*. Kyiv: Tehnika, 1975.
11. Blumen, L.M. *Glazuri*. Moscow: GIL po stroitelnim materialam, 1954.

Надійшла (received) 15.06.2016

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Глазурні покриття для клінкерної кераміки / О.С. Хоменко, А.В. Пурдик, С.В. Жигаль // Вісник НТУ «ХП». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП», 2016. – № 22 (1194). – С. 214-220. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Глазурные покрытия для клинкерной керамики / Е.С. Хоменко, А.В. Пурдик, С.В. Жигаль // Вісник НТУ «ХП». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП», 2016. – № 22 (1194). – С. 214-220. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Glazes for clinker ceramic / O.S. Khomenko, A.V. Purdik, S.V. Gikal // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. – № 22. – P.214-220. – Bibliogr.: 11. – ISSN 2079-0821.**

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Хоменко Олена Сергіївна** – кандидат технічних наук, доцент, Державний вищий навчальний заклад Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро; тел.: (0562) 47-36-96, (097) 27-97-148; e-mail: elenahths@ukr.net.

**Хоменко Елена Сергеевна** – кандидат технических наук, доцент, Государственное высшее учебное заведение Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепр; тел.: (0562) 47-36-96, (097) 27-97-148; e-mail: elenahths@ukr.net.

**Khomenko Olena Sergiivna** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Full Docent, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro; tel.: (0562) 47-36-96, (097) 27-97-148; e-mail: elenahths@ukr.net.

**Пурдик Анна В'ячеславівна** – начальник лабораторії, ТОВ «Керамейя», Державний вищий навчальний заклад Український державний хіміко-технологічний університет, здобувач кафедри хімічної технології кераміки та скла; тел.: (097) 819-54-74; e-mail: anna\_purdik2603@ukr.net.

**Пурдик Анна Вячеславовна** – начальник лаборатории, ООО «Керамейя», Государственное высшее учебное заведение Украинский государственный химико-технологический университет, соискатель кафедры химической технологии керамики и стекла; тел.: (097) 819-54-74; e-mail: anna\_purdik2603@ukr.net.

**Purdik Anna Vyacheslavivna** – Head of Laboratory, LLC "Kerameya" Ukrainian State University of Chemical Technology, Competitor of the Department of chemical technology ceramic and glass; tel.: (097) 819-54-74; e-mail: anna\_purdik2603@ukr.net.

**Жигаль Сергій Володимирович** – Державний вищий навчальний заклад Український державний хіміко-технологічний університет, студент; тел.: (0562) 47-36-96; e-mail: elenahtks@ukr.net.

**Жигаль Сергей Владимирович** – Государственное высшее учебное заведение Украинский государственный химико-технологический университет, студент; тел.: (0562) 47-36-96; e-mail: elenahtks@ukr.net.

**Gigal Sergyi Volodimirovich** – Ukrainian State University of Chemical Technology, student; tel.: (0562) 47-36-96; e-mail: elenahtks@ukr.net.

УДК 666.65

**Е.В. ХРИСТИЧ, Г.Н. ШАБАНОВА, С.М. ЛОГВИНКОВ, Т.В. ШКОЛЬНИКОВА, В.В. ДЕЙНЕКА****БАРИЙСОДЕРЖАЩАЯ КЕРАМИКА С НЕЛИНЕЙНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

Приведены результаты исследования барийсодержащей керамики с нелинейными характеристиками на основе композиций системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>. Определены параметры устойчивого синтеза и уточнена технология получения подобных материалов заданного состава, выбраны допирующие добавки, исследована микроструктура образцов. Разработаны составы барийстронцийциркониевых титанатов с сегнетоэлектрическими свойствами: большой диэлектрической проницаемостью, высоким значением пробивного напряжения и существенной нелинейностью вольт-амперных характеристик. Рассмотрена возможность получения композитных слоистых изделий, а также тонкопленочная технология напыления аэрозолей порошков сегнетокерамики на основе полученных материалов.

**Ключевые слова:** технология сегнетокерамики, устойчивый синтез, добавки, диэлектрическая проницаемость, нелинейность свойств, композитные материалы.

Наведені результати дослідження барійсодержащої кераміки з нелінійними характеристиками на основі композицій системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>. Визначено параметри сталого синтезу і уточнена технологія отримання подібних матеріалів заданого складу, обрані допіру добавки, досліджена микроструктура зразків. Розроблено склади барійстронційцирконієвих титанатів з сегнетоелектричними властивостями: великий діелектричної проникністю, високим значенням пробивної напруги і істотною нелінійністю вольт-амперних характеристик. Розглянуто можливість отримання композитних шаруватих виробів, а також тонкоплівкова технологія наплення аерозолів порошків сегнетокераміки на основі отриманих матеріалів.

**Ключові слова:** технологія сегнетокераміки, стійкий синтез, добавки, діелектрична проникність, нелінійність властивостей, композитні матеріали.

The results of the study barium-containing ceramics with non-linear characteristics based system tracks BaO - SrO - TiO<sub>2</sub>. The parameters of a sustainable synthesis and refined technology for producing such materials specified composition, doping selected additives to study the microstructure of the samples. Compositions bariystronciysirkonievih materials with ferroelectric properties. Physical, mechanical and technical characteristics of new developed materials have been ascertained. Materials of (Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>)(Ti<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>)O<sub>3</sub> composition are characterized with high performance properties: relative dielectric permittivity in the fields  $E = 10^3 \div 5 \cdot 10^3$  V/m at temperatures close to T<sub>K</sub> is equal  $\epsilon_r = 4 \cdot 10^3 \div 1,2 \cdot 10^4$ ; the loss tangent of dielectric  $\text{tg} \delta \cdot 10^3$  no more than 30; compressive bending limit - 100 MPa; apparent density  $\rho_k = 5100$  kg/m<sup>3</sup>, volume resistivity ( $\rho_v$ ) (0,4-1,2)  $\cdot 10^6$  Ом·см (при 20 °C). A model for the production of cell - forming line electromagnet waves of high intensity and carried out research and experimental testing of products developed segnetokeramicheskogo material used as the working fluid of high- forming devices. The possibility of producing composite laminates, as well as thin-film deposition technology of ferroelectric powder aerosols based on the submissions received.

**Keywords:** technology segnetoceramic, stable synthesis, additives, dielectric permittivity, properties non-linearity, composite materials.

**Введение.** Возрастание требований к элементам современной микроэлектроники обуславливает перспективность разработки новых керамических сегнетоэлектрических материалов с заданным комплексом свойств. Получение данных материалов возможно на основе всестороннего изучения процессов в системе BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>, разработки технологии получения сегнетокерамических материалов нового типа. Данные материалы могут конкурировать с ферритными аналогами – рабочее тело в формирующих э/м сигналы устройствах, а также перспективным является использование сегнетоэлементов в счетновычислительной технике в качестве ячеек памяти для создания микропроцессоров. Монокристаллы сегнето- и антисегнетоэлектриков перспективны для модуляции и преобразования лазерного излучения и т.д. Кроме этого совершенствование технологии изготовления делает возможным продвижение материалов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами в высокоточную электронику для создания мощных генераторов электрических и магнитных полей [1-3].

Одним из методов получения сегнетоэлектрических материалов, обладающих требуемыми свойствами в заданном температурном интервале, является технология высокотемпературного синтеза твердых растворов титанатов бария и стронция. Изменением

концентрации компонентов и введением добавок в твердый раствор можно регулировать значения диэлектрической проницаемости, смещать температуру фазового перехода (температуру Кюри), изменять нелинейность поляризации и т. д.

**Цель работы.** Целью данной работы является исследование условий получения сегнетокерамических материалов с нелинейными характеристиками на основе композиций системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> с различными допирующими добавками.

**Основная часть.** В ходе ранее выполненной работы рассчитаны термодинамические константы бинарных соединений исследуемой системы, отсутствующие в справочной литературе. Исследовано субсолидусное строение трехкомпонентной системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>, выполнено ее полное разбиение на элементарные треугольники и установлены все стабильные комбинации соединений прогнозирующих гетерофазный состав материалов, а также дана геометро-топологическая характеристика входящих в нее фаз. Установлено, что данная система разбивается на 11 элементарных треугольников, значительно отличающихся друг от друга по геометротопологическим показателям [4].

Установлены [5] особенности протекания процессов фазообразования в сырьевой смеси,

© Е.В. Христоч, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Т.В. Школьникова, В.В. Дейнека, 2016

состоящей из углекислых бария, стронция и оксида титана. Установлено, что твердофазные реакции начинают протекать с заметной скоростью уже при температуре 900 °С и полностью завершаются при температуре 1300 °С с изотермической выдержкой 2 часа. Рассчитана константа скорости суммарного процесса фазообразования.

Комплекс проведенных исследований позволил выбрать, оптимальную область системы, модифицирующие добавки, параметры синтеза сегнетокерамических материалов на основе композиций барийстронциевых титанатов, рассматриваемой системы [9].

При исследовании параметров синтеза материалов использовали следующие сырьевые материалы: технический углекислый барий, углекислый стронций, диоксид титана и моноклинный диоксид циркония, которые тщательно смешивались в шаровой фарфоровой мельнице в виде шлама с влажностью 35 % (тонина помола характеризовалась полным проходом через сито № 004), из высушенного до 5 % влажности шлама формовались брикеты и обжигались при температурах 1300–1350 °С (изотермическая выдержка при максимальной температуре составляла 2 часа). Синтезированную смесь размалывали (дисперсность порошков контролировали остатком 0,1–0,5 мас. % на сите № 004), прессовали изделия с необходимыми габаритами и формами (диски, кубики, призмы цилиндры, пластины сложной формы) и спекали при температуре 1370 °С в нейтральной среде при

скорости подъема температуры 6 °С/мин, изотермическая выдержка при максимальной температуре – 2 часа. Полнота синтеза материала контролировалась рентгенографическим методом анализа на дифрактометре ДРОН-3м ( $Co_{k\alpha}$  излучение, Fe – фильтр).

Структура полученных материалов оптимальных составов исследовалась с применением растрового электронного микроскопа РЕММ – 102. Кристаллы со структурой перовскита (простейшая кристаллическая структура с сегнетоэлектрическими свойствами) хорошо идентифицируются в микроструктуре материала. Наблюдается высокий уровень завершенности развития зерен и межкристаллических границ в виде непрерывных тонких слоев аморфизованных фаз того же состава, что и кристаллы. В это же время, зерна не имеют полного ограничения идеальных бездефектных тетрагональных кристаллов, т.к. являются твердыми растворами титанатов бария и стронция с высокой степенью структурного упорядочения. Структура плотная, редко наблюдаются отдельные изолированные поры до 1,5 – 2 мкм.

По результатам экспериментальных исследований влияния вида и количества модифицирующих добавок на нелинейные свойства материалов были выбраны несколько рациональных вариантов, составы и свойства которых представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Составы и свойства образцов сегнетокерамики

№ п/п	Состав материала	$\epsilon_{max}$	$K$	$T_b$ , °С	$D_{осм}$ , Кл/м <sup>2</sup>	$E_{Кт}$ , В/м
1	Ba <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> TiO <sub>3</sub>	4600	2	40	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^5$
2	(Ba <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> )(Ti <sub>0,95</sub> Zr <sub>0,05</sub> )O <sub>3</sub>	12000	3,1	50	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^5$
3	Ba <sub>0,88</sub> Sr <sub>0,12</sub> TiO <sub>3</sub>	9200	2,5	45	$1 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^5$

Свойства (табл. 1) определялись на цилиндрических образцах (размеры образцов: d = 25–30 мм, высота h = 3–5 мм): дифференциальная диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_{max}$ ), остаточная индукция электрического поля ( $D_{осм}$ , Кл/м<sup>2</sup>), коэффициент нелинейности дифференциальной диэлектрической проницаемости  $K$ , напряженность коэрцитивного поля ( $E_{Кт}$ , В/м) и температура Кюри ( $T_k$ ).

Для исследования свойств образцов сегнетоэлектриков при действии на них переменного напряжения промышленной частоты был создан экспериментальный стенд, основанный на использовании метода Сойера – Тауэра. Стенд апробирован для исследования образцов сегнетокерамики на основе твердых растворов бария и стронция при различных напряженностях электрического поля и температурах [6–7]. При этих испытаниях исследуемые образцы сегнетокерамики помещались в термокамеру, в которой поддерживалась заданная температура (25 – 80 °С).

Изготовление сложнопрофильных элементов высоковольтной формирующей линии из разработанных сегнетокерамических материалов изученной системы, осуществлялось за счет следующих технологических операций: синтез исходных компонентов, диспергация, шихтовка, прессование, спекание, механическая обработка, нанесение электродов. Использовались те же сырьевые материалы, что и для изготовления экспериментальных образцов. Помол производился в шаровой мельнице в виде шлама (влажность 35 %), тонина помола – полный проход через сито № 004. Сушка смеси до влажности 1–2 % при температуре 100 – 110 °С. Прессование брикетов на гидравлическом прессе П-125 (давление прессования 50 МПа). Обжиг осуществлялся в силитовой печи (температура 1300 – 1350 °С, изотермическая выдержка 2 часа). После обжига брикеты измельчались, дисперсность контролировалась остатком 0,1 – 0,5 % на сите № 004.

При дальнейшем изготовлении деталей формирующей линии был использован метод введения термопластических связок в шихтовую

композицию, суть которого заключается в нанесении тонких слоев органического вещества на частицы порошка в процессе их совместного подогрева до температуры, превышающей температуру плавления органического компонента. Для увеличения степени однородности и гомогенизации порошка осуществлялась протирка пресс-порошка сквозь сито № 063.

В специально спроектированной стальной форме были отпрессованы (при удельном давлении прессования 52 МПа) детали с габаритными размерами – 30 × 200 мм, толщиной от 2 до 4 мм.

Обжиг деталей проводился в силитовой печи в шамотном капсюле с засыпкой из тонкодисперсного моноклинного  $ZrO_2$  и глинозема по ступенчатому режиму с целью выжигания органического компонента, окончательный обжиг деталей проводился при температуре 1350 °С (выдержка 2 часа). Технологическая схема изготовления деталей элемента высоковольтной формирующей линии приведена на рис. 1.

В дальнейшем изготовленные детали высоковольтной формирующей линии из сегнетокерамического материала на основе барийстронцийциркониевого титаната исследовались

на эксплуатационную пригодность и соответствие свойств, требованиям заказчика.

Разработанный сегнетокерамический материал был апробирован для получения тонкопленочных сегнетоэлектриков по технологии авторов [8], напылением аэрозолей порошков сегнетокерамики в вакууме при комнатной температуре (с толщиной напыленного слоя от 20 мкм до 250 мкм, при времени напыления 10 – 20 минут). В экспериментах использовались порошки сегнетокерамики базового состава различной степени дисперсности (мода диаметра частиц составляла значение в интервале от 40 мкм до 50 мкм), контроль диаметра частиц осуществлялся методами оптической и электронной микроскопии.

Для создания сложных композитных структур, включающих в себя внутренние металлические электроды, сегнетоэлектрические и ферромагнитные элементы, возможно использование данной технологии напыления, открывающей новое направление в области получения наноструктурных композитных материалов для микроэлектроники, оптики, электротехники и, в частности, высоковольтной импульсной техники.

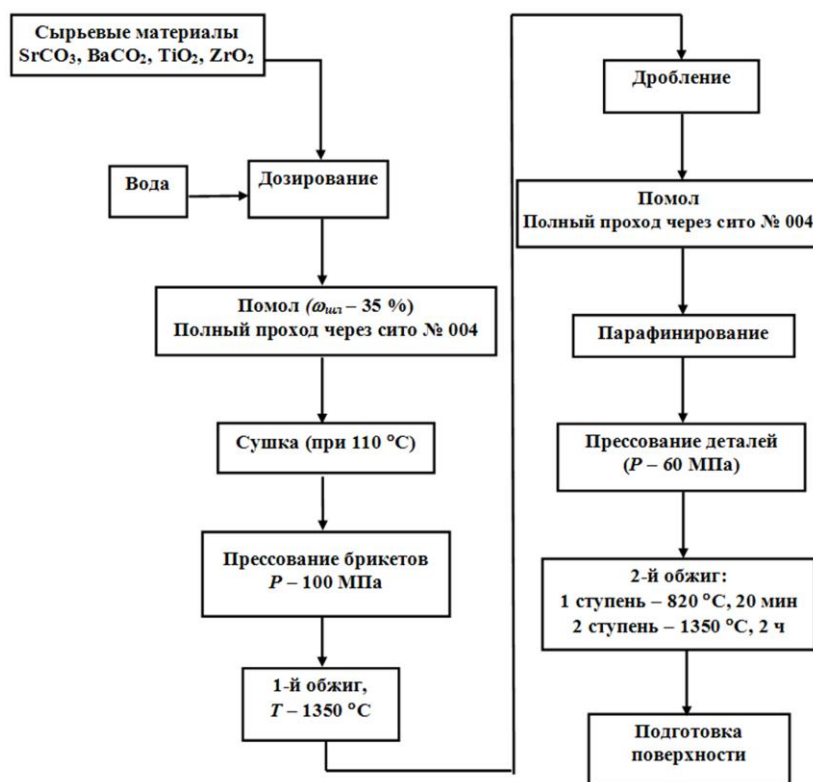


Рис. 1 – Технологическая схема изготовления детали элемента высоковольтной формирующей

Еще одной сферой применения разработанных сегнетокерамических материалов является использование их в формирующих линиях импульсных генераторов, как сегнетомангнитной композитной рабочей среды (так называемые «мультиферроики») [9], материалы, в которых может

быть реализовано взаимодействие электрической и магнитной подсистем. Это дает возможность согласовывать исходное сопротивление импульсных генераторов на ударных электромагнитных волнах с нагрузкой. 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. В этом направлении была апробирована технология экспериментального мультиферроика – 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 мм<sup>2</sup> (рис. 2).

Ферромагнитные слои композита образованы смесями ферритов и карбонильного железа с эмульсионным поливинилхлоридом [10].

Исследования проводились на экспериментальных стендах и в соответствии с методиками, идентичными с описанными для образцов сегнетокерамики, синтезированных по технологии высокотемпературного спекания.



Рис. 2 – Фотография образца слоистого сегнетомагнитного композита

#### Выводы и направление дальнейших исследований.

Разработаны составы для получения сегнетокерамических материалов системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>, обладающие требуемыми значениями диэлектрической проницаемости, высоким пробивным напряжением и существенной нелинейностью диэлектрической проницаемости в электромагнитных полях высокой напряженности.

Экспериментально определено влияние химического состава, а также вида и количества добавок на структурозависимые свойства синтезированных материалов сегнетокерамики. Изучены их электрофизические свойства в различных режимах и условиях. Выбран вид оптимальной допирующей добавки (ZrO<sub>2</sub>) и ее рациональное количество (до 0,05 мол.%).

Разработаны сегнетокерамические материалы состава (Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>)O<sub>3</sub> с высокими значениями эксплуатационных характеристик: максимальная диэлектрическая проницаемость при температуре 40 °С - 12000, кажущаяся плотность полученных материалов ( $\rho_k$ ) = 5100 кг/м<sup>3</sup>; открытая пористость ( $P_k$ ) < 1 %; предел прочности при изгибе ( $\sigma_{из}$ ) около 100 МПа; электрическая прочность

( $E_{пр}$ ) 2,5 кВ/мм, при частоте 50 Гц; удельное объемное сопротивление ( $\rho_v$ ) (0,4-1,2) · 10<sup>6</sup> Ом·см, при 20 °С.

Изготовлена партия сложнопрофильных изделий из разработанных сегнетокерамических материалов и определены эксплуатационные характеристики изготовленных элементов высоковольтной формирующей линии состава (Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>(Ti<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>)O<sub>3</sub>: максимальная диэлектрическая проницаемость при температуре 40 °С - 12000, электрическая прочность образцов при воздействии испытательных импульсов длительностью 10 мкс - 80 МВ/м.

Апробированы перспективные варианты технологии получения мультиферроика из разработанных сегнетокерамических материалов, а также тонкопленочная технология напыления аэрозолей порошков сегнетокерамики на медь в вакууме при комнатной температуре.

#### Список литературы:

1. Масленникова Г.Н. Технология электрокерамики / Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Костюков Н.С., Пирогов К.С. – М.: Энергия, 1994. – 224 с.
2. Месяц Г. А. Генерирование мощных наносекундных импульсов / Месяц Г. А. – М.: Сов. радио, 1974. – 256 с.
3. Seddon N., Thornton E. A high-voltage, short-risetime pulse generator based on a ferrite pulse sharpener // Rev. Sci. Instrum. – 1988, vol.59, No. 11. – pp. 2497-2498.
4. Христич Е.В. Субсолидусное строение системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> / Христич Е.В., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Васютин Ф.А. // Вопросы химии и химической технологи. – 2010. – № 2. – С. 126 – 128.
5. Шабанова Г.Н. Термодинамический анализ обратимости взаимных твердофазных реакций системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Е.В. Христич [и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 33. – С. 76 – 82.
6. Резинкин О.Л. Методика экспериментального исследования свойств сегнетоэлектриков в импульсных электрических полях / О.Л. Резинкин, В.В. Вытришко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2006. – № 17. – С. 112 – 120.
7. Христич Е.В. Исследование влияния допирующих добавок на диэлектрическую проницаемость сегнетокерамических материалов / Е.В. Христи., С.М. Логвинков., Г.Н. Шабанова // 36. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». -2010. - № 110. – С. 130 – 136.
8. Akedo J. Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices / J. Akedo // J. Thermal Spray Technology. – 2008. – Vol. 17, I. 2. – pp. 181-198.
9. Белоус А.Г. Мультиферроики: синтез, структура и свойства / А.Г. Белоус, О. И. Вьюнов. // Укр. хим. Журнал. – 2012. – Т. 78, № 7. – С. 3-31.
10. Ферромагнетики на основі барійстронційцирконієвого титанату / О.В. Христич, Г.М. Шабанова, О.Л. Резинкін // Львівські хімічні читання: XV наук. конф., 24-27 трав. 2015 р.: тези доп. – Львів, 2015. – М6.

#### References (transliterated)

1. Maslennikova G.N. Haritonov F.Ya., Kostyukov N.S., Pirogov K.S. *Tehnologiya elektrokeramiki*. [Technology electroceramics]. Moscow, Energiya., Publ., 1994, 224 p.
2. Mesyats G. A. *Generirovanie moschnykh nanosekundnykh impulsov* [Generation of high-power nanosecond pulses]. Moscow, Sov. radio, Publ., 1974, 256 p.
3. Seddon N., Thornton E. A high-voltage, short-risetime pulse generator based on a ferrite pulse sharpener. *Review of Scientific Instruments*, 1988, vol.59, no. 11, pp. 2497-2498.
4. Hristich E.V., Logvinkov S.M., Shabanova G.N., Vasyutin F.A. *Subsolidusnoe stroenie sistemy BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>* [Subsolidus

- structure of the system BaO - SrO - TiO<sub>2</sub>]. *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii*. 2010, no. 2, pp. 126–128.
5. Shabanova G.N., Logvinkov S.M., Hristich E.V., Rezinkin O.Ya, Nagornyy A.O. Termodinamicheskiy analiz obratimosti vzaimnykh tverdogfaznykh reaktsiy sistemy BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> [Thermodynamic analysis of the reversibility of the mutual reactions of solid-phase system BaO - SrO - TiO<sub>2</sub>]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2008, no. 33, pp. 76 – 82.
  6. Rezinkin, O.L., Vytrishko V.V. Metodika eksperimentalnogo issledovaniya svoystv segnetoelektrikov v impulsnykh elektricheskikh polyah [Methods of experimental study of the properties of ferroelectrics in pulsed electric fields] *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2006, no. 17, pp. 112–120.
  7. Hristich E.V., Logvinkov S.M., Shabanova G.N., Rezinkin O.L. Issledovanie vliyaniya dopiruyuschih dobavok na dielektricheskuyu pronitsaemost segnetokeramicheskikh materialov [Investigation of the effect of additives on doping permittivity materials segnetokeramic] *Zbornik nauchnykhtrudov PAT «UkrNIIOgneuporov im. A.S. Berezhnogo»* [Collection of scientific papers of PJSC «The URIR named after A.S. Berezhnogo»]. Kharkov, PAT «UkrNIIOgneuporov im. A.S. Berezhnogo» Publ., 2010, no. 110, pp. 130–136.
  8. Akedo J. Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2008., vol. 17, I. 2., pp. 181-198.
  9. Belous A.G., Vyunov O. I. Multiferroiki: sintez, struktura i svoystva [Multiferroics : synthesis, structure and properties] *Ukrainskiy himicheskii zhurnal*. 2012, vol. 78, no.7, pp. 3-31.
  10. Hristich O.V., Shabanova G.N., Rezinkin O.L [Ferromagnetic based bariy strontsiy tsirkoniy titanate] *Lvivski himichni chitannya. Tezy dopovidey XV naukovoї konferentsiyi, (24-27 travnya. 2015 r., Lviv)* [Lviv himic subtraction. Abstracts of the XV Sciences . Conf. (24-27 May 2015, Lviv)]. Lvovskiy natsionalniy institut im. I. Franka Publ., 2015, M6.

Поступила (received) 30.05.2016

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Барийвмісна кераміка с нелінійними характеристиками / О.В. Христинч, Г.М. Шабанова, С.М. Логвінков, Т.В. Школьнікова, В.В. Дейнека** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 221-226. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

**Барийсодержащая керамика с нелинейными характеристиками / Е.В. Христинч, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Т.В. Школьников, В.В. Дейнека** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 221-226. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

**Barium-containing ceramics with non-linear characteristics / Khrystych O. V., Shabanova G. N., Logvinkov S.M., Shkol'nikova T.V., Deyneka V.V.** // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.221-226. – Bibliogr.: 10. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Христинч Олена Валеріївна** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: el-green@ukr.net

**Христинч Елена Валерьевна** – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», младший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: el-green@ukr.net

**Khrystych Olena** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", junior researcher, Department of ceramics technology officer, refractories, glass and enamels, tel.: (057) 707-60-51; e-mail: el-green@ukr.net

**Шабанова Галина Николаевна** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», главный научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Шабанова Галина Миколаївна** - доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», головний науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Shabanova Galyna** – Doctor of Sciences, Full Professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Chief researcher, Department of ceramics technology officer, refractories, glass and enamels; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Логвинков Сергей Михайлович** – доктор технических наук, профессор, Харьковский национальный экономический университет имени С. Кузнеця; заведующий кафедры технологии, экологии и безопасности жизнедеятельности, тел.: (057) 758-77-08; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

**Логвінков Сергій Михайлович** - доктор технічних наук, професор, Харківський національний економічний університет ім. С. Кузнеця; завідувач кафедри технології, екології та безпеки життєдіяльності, тел.: (057) 758-77-08; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

**Logvinkov Sergej** – Doctor of Sciences, Full Professor, Kharkov National University of Economic after named of S. Kuznets, Head at the Department of technology, ecology and life, tel.: (057) 758-77-08; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

**Школьнікова Татяна Василівна** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної неорганічної хімії; тел.: (057) 707-68-20; e-mail: itg@ukr.net

**Школьникова Татьяна Васильевна** – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры общей неорганической химии; тел.: (057) 707-68-20; e-mail: itg@ukr.net

**Shkolnikova Tatiana** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Docent at the Department of General Inorganic Chemistry, tel.: (057) 707-68-20; e-mail: itg@ukr.net

**Дейнека Вікторія Володимирівна** – кандидат технічних наук, Національний університет цивільного захисту України, доцент кафедри спеціальної хімії та хімічної технології; тел.: (057) 370-32-93; e-mail: miss.deyneka@mail.ru

**Дейнека Виктория Владимировна** – кандидат технических наук, Национальный университет гражданской защиты Украины, доцент кафедры специальной химии и химической технологии; тел.: (057) 370-32-93; e-mail: miss.deyneka@mail.ru

**Deyneka Viktorija** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National University of Civil Defense of Ukraine, Docent at the Department of special chemistry and chemical technology; tel.: (057) 370-32-93; e-mail: miss.deyneka@mail.ru



УДК 541.123.2-666.3

**Ш.Ш. ШАБАНОВ, Г.Д. КАРДАШОВА, Е.Г. ПАШУК, М.А. ЗАКАРЬЯЕВА, О.М.ОСМАНОВ****СТРУКТУРА И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА БАЗЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ SiC-AlN**

У роботі представлені результати досліджень структури і пружних властивостей керамічних матеріалів на базі твердих розчинів SiC-AlN методом резонансної ультразвукової спектроскопії (RUS). Встановлено, що при концентрації 30% AlN модулі пружності незначно завищені, коефіцієнт загасання помітно менше і оптимальним для отримання кераміки з високими механічними властивостями в системі SiC-AlN є склад (30-50)% вага нітриду алюмінію.

**Ключові слова:** карбід кремнію, нітрид алюмінію, кераміка, тверді розчини.

В работе представлены результаты исследований структуры и упругих свойств керамических материалов на базе твёрдых растворов SiC-AlN методом резонансной ультразвуковой спектроскопии (RUS). Установлено, что при концентрации 30% AlN модули упругости незначительно завышены, коэффициент затухания заметно меньше и оптимальным для получения керамики с высокими механическими свойствами в системе SiC-AlN является состав (30-50)% вес. нитрида алюминия.

**Ключевые слова:** карбид кремния, нитрид алюминия, керамика, твердые растворы.

In work results of researches of structure and resilient properties of ceramic materials on the basis of SiC-AlN solid solutions are presented by method of a resonance ultrasonic spectroscopy (RUS). It is established that at concentration of 30% of AlN elastic moduli are slightly overestimated, the damping factor is much less and for receiving ceramics with high mechanical characteristics in the SiC-AlN system the structure (30-50) % weight is optimum. aluminum nitride.

**Keywords:** silicon carbide, aluminum nitride, ceramics, solid solutions.

**Введение.** Наиболее перспективной в качестве материала для высокотемпературной электроники заслуженно считается керамика SiC-AlN. Интерес к этой системе связан с образованием непрерывных твёрдых растворов [1], так как они наследуют полезные свойства самого SiC. При образовании твердых растворов их свойства закономерно изменяются при изменении соотношений компонентов [2,3]. С другой стороны, близость химического состава компонентов твердых растворов обуславливает и сходство условий их получения, что играет немаловажную роль в разработке технологии получения новых материалов. В справочной литературе известны плотность, модуль Юнга и коэффициент Пуассона керамических SiC и AlN с нулевой пористостью.

**Экспериментальная часть.** Керамика SiC-AlN была получена методом горячего прессования при температуре около 2170 К, давлении до 35 МПа в среде N<sub>2</sub> в течении 1 часа. Получены экспериментальные образцы в форме цилиндрических дисков следующих весовых составов: (0,9 SiC – 0,1AlN; 0,7 SiC – 0,3AlN; 0,5 SiC – 0,5AlN; 0,3 SiC – 0,7AlN; 0,1 SiC – 0,9AlN). Плотность образцов возрастала с увеличением содержания AlN и в среднем составляла 3,21г/см<sup>3</sup>. Политипный состав исходного порошка карбида кремния содержал преобладающее количество 6H и 15R.

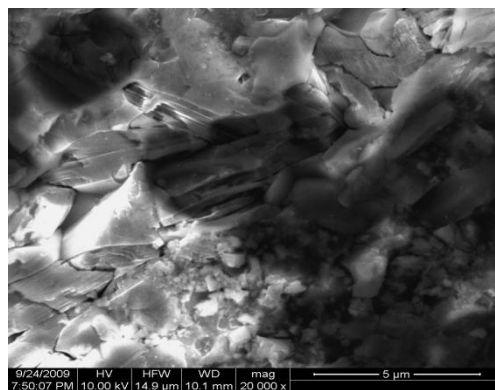
Исследования микроструктуры керамики SiC-AlN были проведены на растровом электронном микроскопе Quanta 200. Был проведен качественный химический и структурный анализ образцов SiC<sub>0,7</sub>-AlN<sub>0,3</sub>, SiC<sub>0,5</sub>-AlN<sub>0,5</sub>, SiC<sub>0,3</sub>-AlN<sub>0,7</sub>, SiC<sub>0,1</sub>-AlN<sub>0,9</sub> до и после травления в плавиковой 47,7% кислоте в течение 13 часов при комнатной температуре. Упругие свойства образцов при комнатной температуре измерены методом резонансной ультразвуковой спектроскопии (RUS) на установке, описанной в работе [4]. Упругие модули (EM)

находятся путем сведения измеренного спектра откликов {fex} образца к рассчитанному {ft} по известной геометрии и его упругим свойствам [5-9]. В методе RUS чаще всего используются образцы в виде прямоугольных параллелепипедов (RPR) [6,7]. Однако, использование образцов в форме дисков с отношением толщины к диаметру 0,5...0,8 имеет заметные преимущества [5,8]. Кроме того, в расчетную процедуру входят только два размера (диаметр и толщина) в отличие от RPR, где нужны три. Это заметно снижает погрешность, поскольку зернистые образцы с точно выдержанной геометрией получить трудно. Вклад погрешности измерений размеров еще больше снижается для радиальных мод, поскольку их частота слабо зависит от толщины [5].

Для исследований нами использовался точечный метод возбуждения и регистрации колебаний образца в диапазоне частот 30...1500 кГц. Массив оцифрованных данных “частота-амплитуда” обрабатывался на ЭВМ для поиска частоты и добротности отклика. Использовалась аппроксимация Гаусса-Лагранжа. В результате получаем экспериментальный спектр отклика {fex} и добротности пиков {Qex}. Погрешность измерения {fex} примерно 0,1%, добротности 15%. Удаётся идентифицировать 30...40 резонансных пиков. Более высокие моды колебаний сильно перекрываются. В отличие от стандартной методики RUS [6,7] начальные значения EM (EM0) брались не произвольно, а путем их прямой оценки, исходя из экспериментальных частот низших изгибных и радиальных мод. Алгоритм, описанный в [9], позволяет идентифицировать низшие моды колебаний и обеспечивает отклонение рассчитанного {ft} и экспериментального {fex} спектров в пределах 1..2 % уже в первом приближении. Далее, в соответствии с методикой RUS, рассчитывался ожидаемый спектр частот {ft} в предположении изотропности образцов, исходя из EM0. Дальнейшая подгонка спектров {fr} и

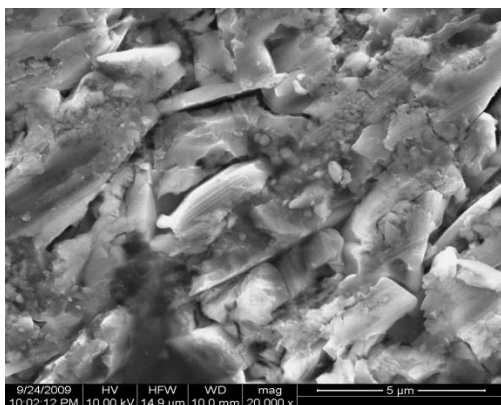
{fex} осуществлялась по алгоритму Левенберга-Маркада. Среднеквадратичная погрешность сведения спектров составляет 0,2...0,3%. Возможно, это связано с анизотропией образцов. Суммарная погрешность измерения модулей упругости не превышает 2%.

**Результаты и их обсуждение.** Получены микрофотографии протравленной поверхности горячепрессованной керамики SiC-AlN различного состава. После травления рельеф стал более ярко выраженным, прорисовались зерна (рис. 1 а-г). Спектр химического состава показывает, что содержание кислорода уменьшилось, что позволяет предположить удаление оксидной пленки вследствие травления (рис. 2 а-г).

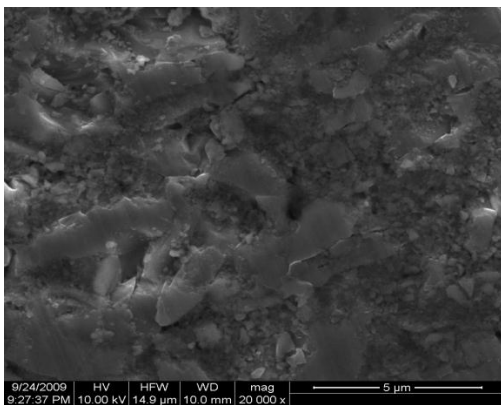


Г

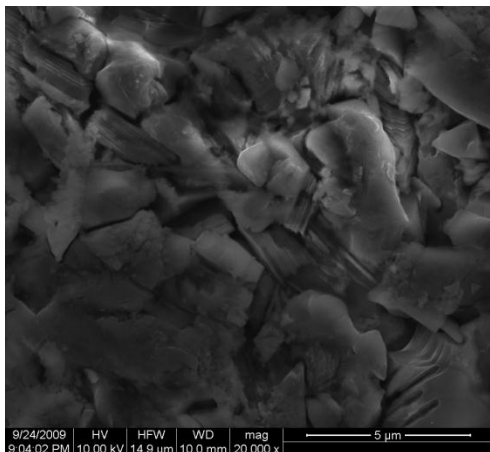
Рис.1 – Микрофотография протравленной поверхности горячепрессованной керамики SiC-AlN различного состава: а – 30% масс. AlN; б – 50% масс. AlN; в – 70% масс. AlN; г – 90% масс. AlN.



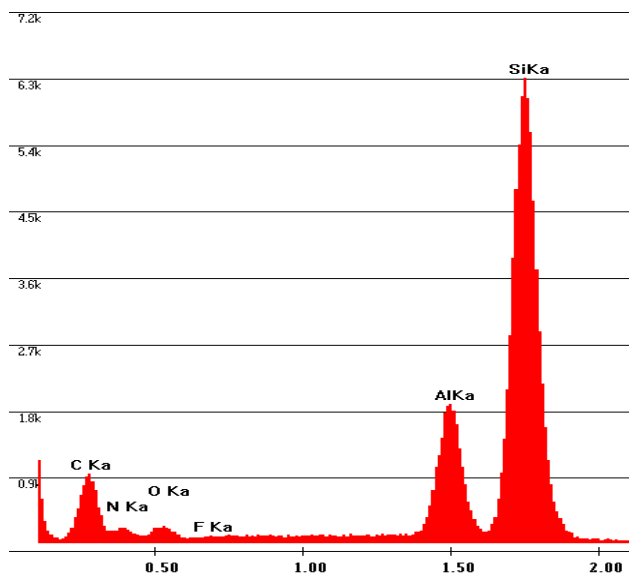
а



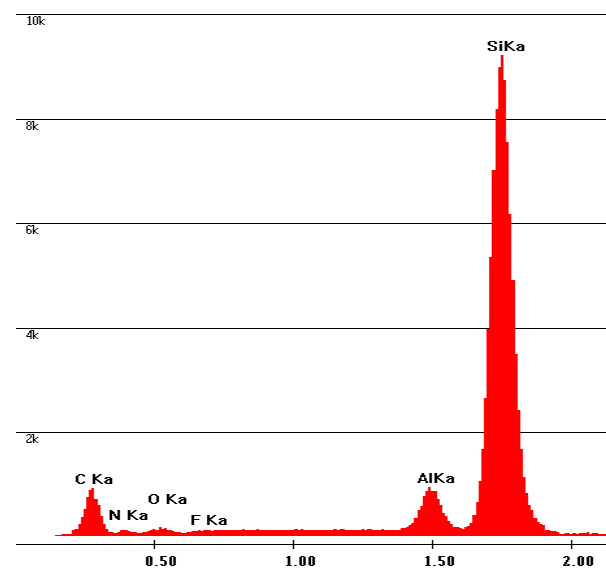
б



в



а



б

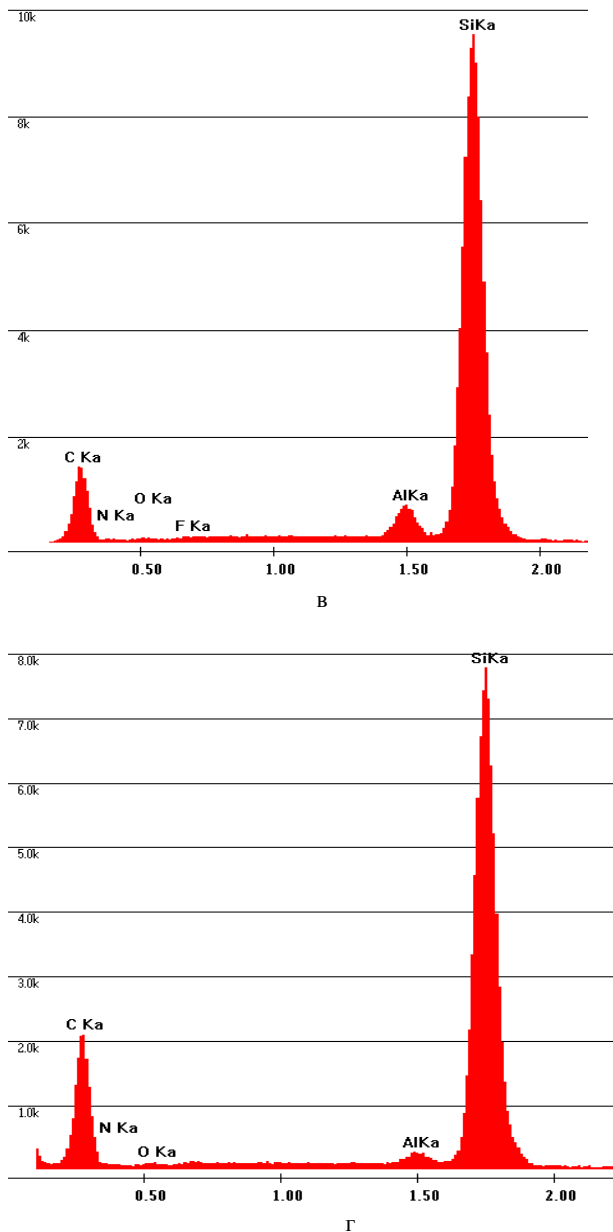


Рис. 2 – Спектр химического состава протравленной поверхности горячепрессованной керамики SiC-AIN различного состава: а – 30% масс. AlN; б – 50% масс. AlN; в – 70% масс. AlN; г – 90% масс. AlN.

Рельефная поверхность образцов свидетельствует о наличии различных соединений, это подтверждается полученным спектром: в ямках присутствуют соединения алюминия и азота, а на возвышенностях – кремния и углерода (рис. 3 а-в, рис. 4 а-г). На изображении, полученном от упруго отраженных электронов, этот контраст не заметен, что дает возможность предположить существование соединений нитрида алюминия и карбида кремния (приблизительно одинаковых по массе).

На микрофотографии (рис. 3, а) керамики SiC-AIN видны участки возвышенности (dark) и впадины (light), а на (рис. 3 б, в), спектры в этих точках. Аналогичная картина наблюдается и для керамики SiC-AIN состава 90% масс. AlN (рис. 4 а-г). На (рис. 4

а, б) показано контрастное изображение, желтое – впадина, зеленое – возвышенность

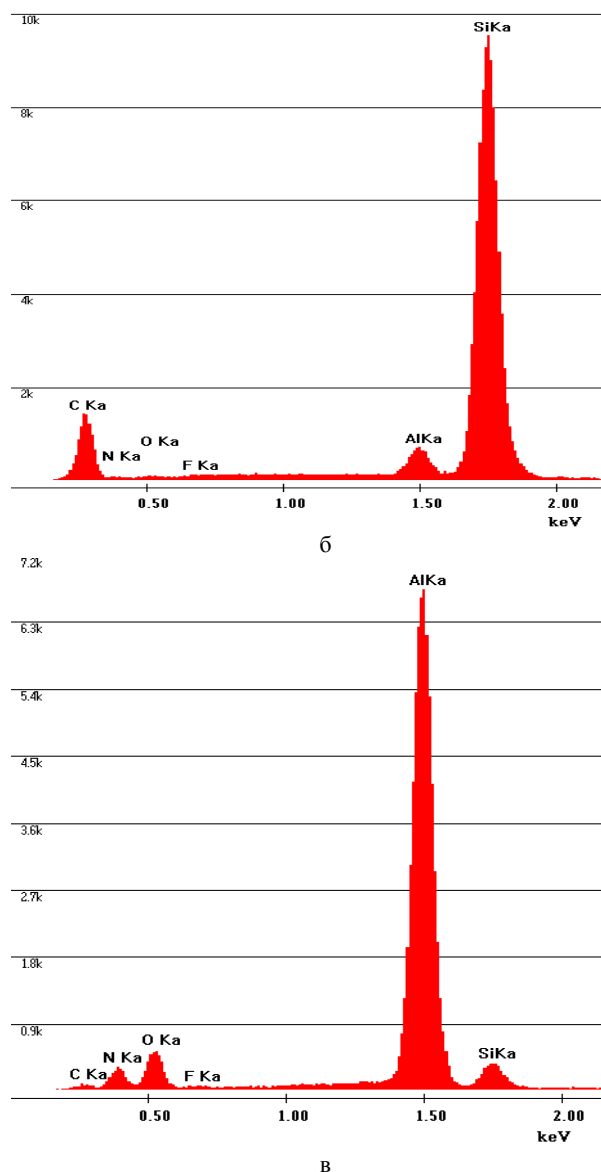
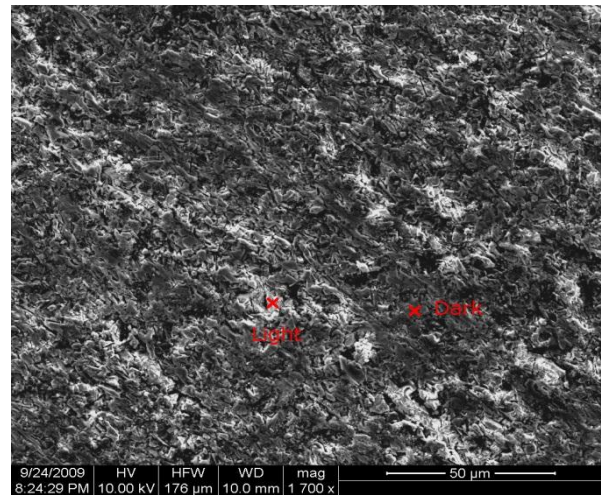
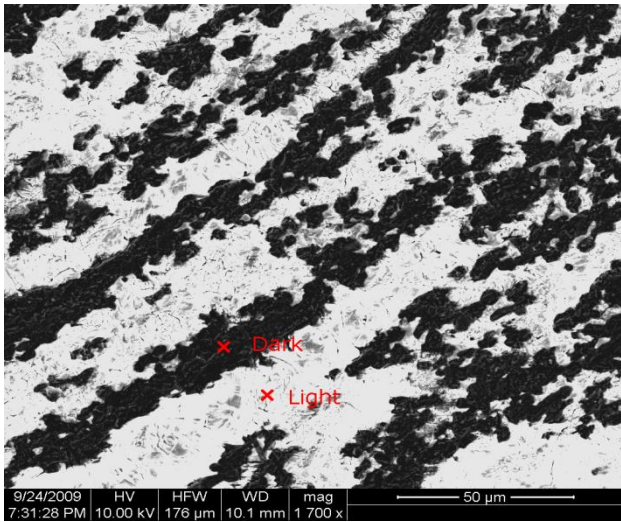
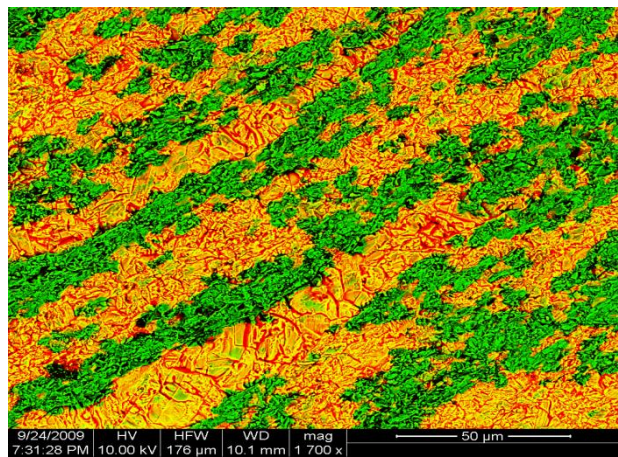


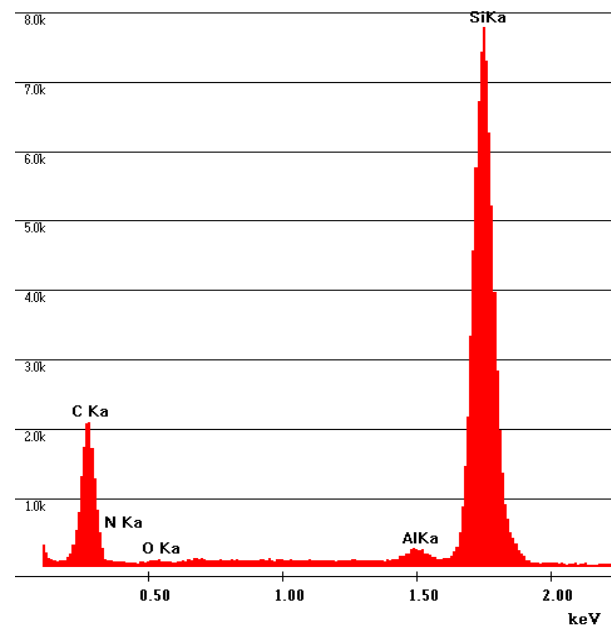
Рис. 3 – а – микрофотография и б, в – спектры химического состава керамики SiC-AIN с добавкой 70% масс. AlN.



а



б



В

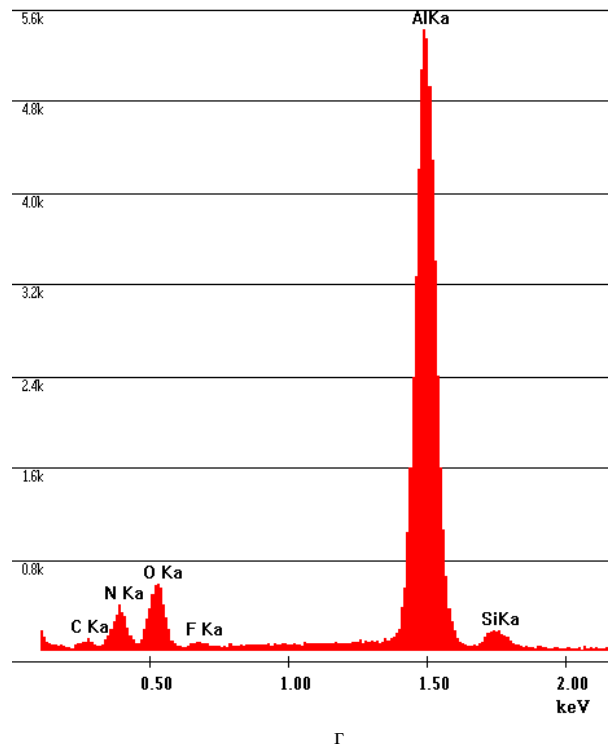
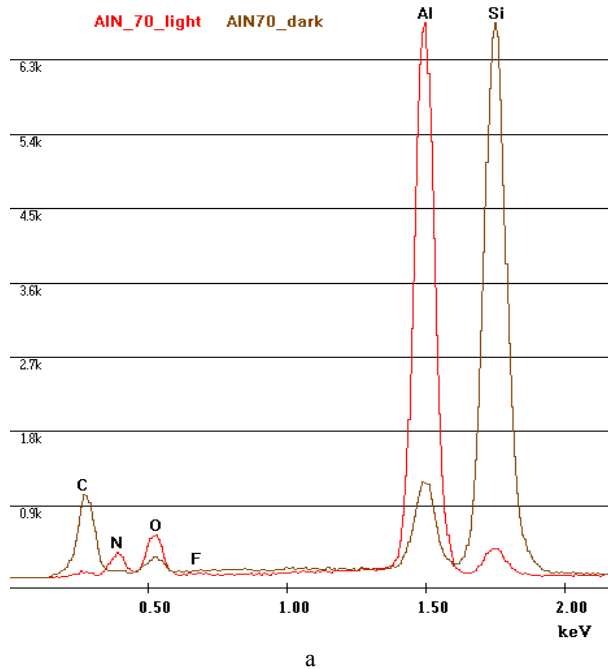


Рис. 4 – а, б – микрофотография и в, г – спектры химического состава керамики SiC-AlN с добавкой 90% масс. AlN.

На рис. 5 совмещены спектры впадин и возвышенности после травления керамики SiC-AlN составов 70% масс. AlN (рис.5, а) и 90% масс. AlN (рис.5, б).



а



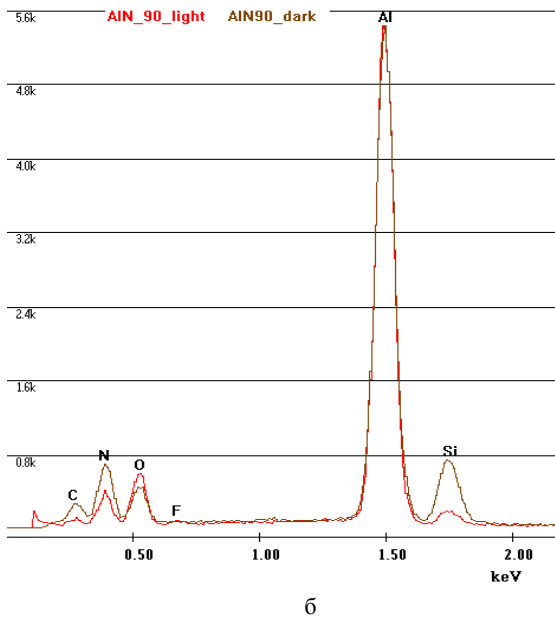


Рис. 5 – Совмещенные спектры химического состава керамики SiC-AIN после травления для составов: а – 70% масс. AIN и б – 90% масс. AIN.

Результаты исследований упругих свойств представлены в табл.1. и на рис. 6-9. Доверительный интервал  $\delta$  рассчитан с вероятностью 95%.

Темными значками показаны литературные данные по чистым поликристаллическим SiC и AIN. Скорости распространения ультразвуковых волн  $C_l$  и  $C_t$  вычислены из модулей упругости  $C_{11}$  и  $C_{44}$  соответственно. Коэффициент затухания определяется из среднего значения добротности всех измеренных пиков колебаний образца.

Таблица 1 – Упругие модули керамических материалов SiC-AIN

AIN, %	$C_{11}$	$\delta C_{11}$	$C_{44}$	$\delta C_{44}$	E	$\delta E$	$\mu$	$\delta \mu$
10	439.20	6.7	175.30	4.4	409.45	10.2	0.1679	0.0050
30	434.58	8.2	165.40	4.3	394.57	8.2	0.1928	0.0062
50	403.18	8.1	148.38	3.1	358.73	9.3	0.2088	0.0074
70	375.71	7.8	132.09	2.7	324.65	7.8	0.2289	0.0064
90	334.94	8.5	114.47	2.9	283.98	9.7	0.2404	0.0072

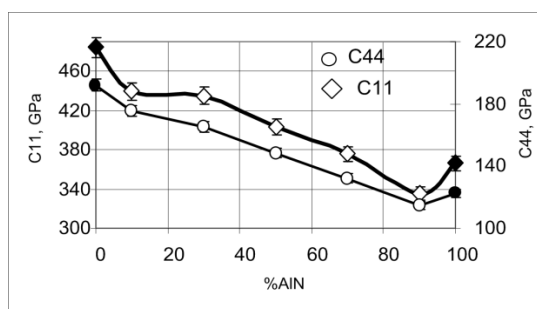


Рис. 6 – Концентрационная зависимость модулей упругости  $C_{11}$  и  $C_{44}$

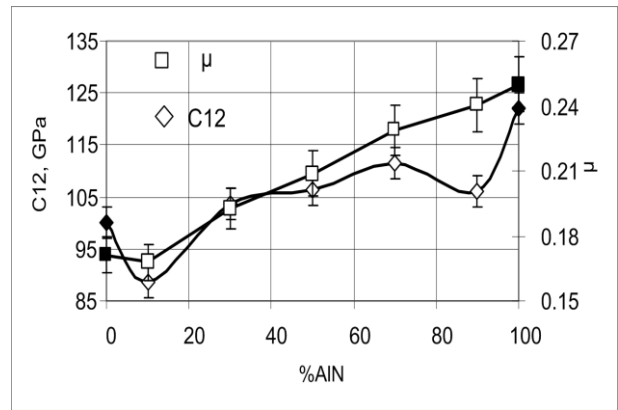


Рис. 7 – Концентрационная зависимость модуля упругости  $C_{12}$  и коэффициента Пуассона.

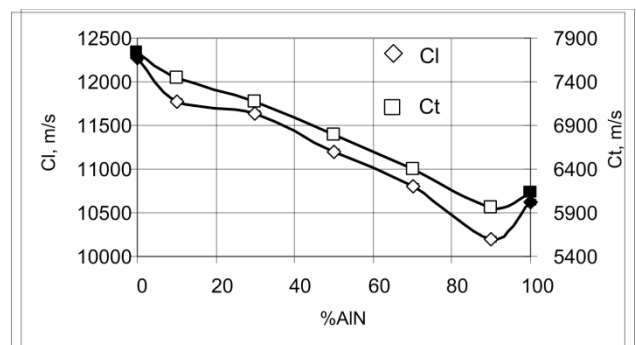


Рис. 8 – Концентрационная зависимость скоростей распространения продольных  $C_l$  и поперечных  $C_t$  волн.

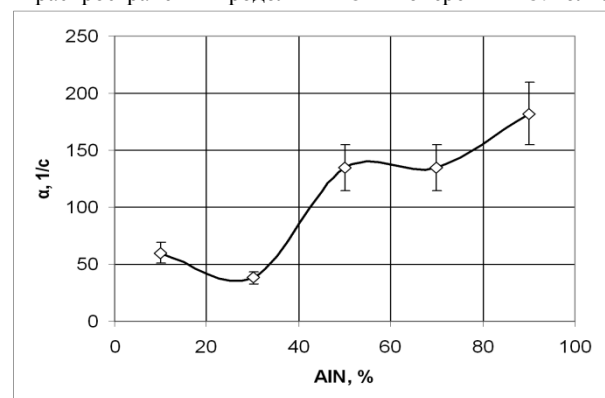


Рис. 9 – Концентрационная зависимость коэффициента затухания ультразвука.

Наши данные по коэффициенту Пуассона находятся в очень хорошем согласии с литературными и хорошо описываются линейной аппроксимацией. Значения модуля Юнга лежат заметно ниже литературных. Значения модулей упругости лежат ниже аддитивной прямой керамических SiC и AIN с нулевой пористостью, что связано с влиянием пористости наших образцов. Коэффициент затухания ультразвука увеличивается с увеличением концентрации AIN, что свидетельствует об увеличении среднего размера зерен и уменьшении адгезии на межзеренных границах.

Обращает на себя внимание отклонение параметров образцов с концентрацией 30% AIN от общего тренда. Модули упругости незначительно завышены, а коэффициент затухания заметно меньше.

Это указывает на то, что при этой концентрации адгезия на межзеренных границах максимальна. При увеличении концентрации нитрида алюминия до 70% вес и больше образуются два типа твёрдых растворов – на основе 4Н- поли типа  $\alpha$ -SiC и 2Н – AlN. Возможно по этой причине при 70% вес. AlN наблюдается существенный рост зёрен до 20 мкм и ухудшение механических свойств. Таким образом, состав (30-50)% вес. нитрида алюминия является оптимальным для получения высокопрочной керамики в системе SiC-AlN.

**Заключение.** Проведен анализ морфологии и структуры керамики SiC-AlN различного состава. Методом фазового контраста показана неоднородность поверхности по физико-химическим свойствам, что говорит о наличии соединений различного химического состава на поверхности. Рельефная поверхность образцов свидетельствует о наличии различных соединений, это подтверждается полученным спектром: в ямках присутствуют соединения алюминия и азота, а на возвышенностях – кремния и углерода. На изображении, полученном от упруго отраженных электронов, этот контраст не заметен, что дает возможность предположить существование соединений нитрида алюминия и карбида кремния (приблизительно одинаковых по массе).

Определены упругие модули и коэффициент затухания ультразвука горячепрессованных керамических материалов SiC-AlN в зависимости от состава. Коэффициент Пуассона находятся в очень хорошем согласии с литературными и описываются линейной аппроксимацией. Значения модуля Юнга лежат заметно ниже литературных. Значения модулей упругости лежат ниже аддитивной прямой керамических SiC и AlN с нулевой пористостью, что связано с влиянием пористости наших образцов. Наблюдается заметное снижение коэффициента поглощения ультразвука для образцов 30% вес. AlN. Оптимальным для получения керамики с высокими механическими—свойствами в системе SiC-AlN является состав (30-50)% вес нитрида алюминия.

«Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрнауки России в сфере научной деятельности»

#### Список литературы

1. Сафаралиев Г.К. Состав, структура и диэлектрические свойства керамических материалов системы SiC-AlN. / Сафаралиев Г.К., Шабанов Ш.Ш., Садыков С.А. – Неорганические материалы. 2013, Т.49, №1. – С. 33-37.
2. Dallaeva D.S. High-density ceramic materials on the basis of silicon carbide. / Dallaeva D.S., Tománek P., Kardashova G.D., Safaraliev G.K. – Key Engineering Materials. 2014. Т. 592-593. – С. 397-400.
3. Билалов Б.А. Получение и свойства безоксидной керамики на основе карбида кремния. / Билалов Б.А., Кардашова Г.Д. – Сборник тезисов докладов XXXVI итоговой научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов ФГБОУ ВО «Дагестанский

государственный технический университет». Под ред. Т.А. Исмаилова. 2015. – С. 183-185.

4. Пауук Е.Г. – Установка для измерения упругих свойств методом ультразвуковой резонансной спектроскопии. / Пауук Е.Г., Халилов Ш.А. Материалы IV Всероссийской конференции ФЭ-2006, Махачкала, 23-26 октября 2006 г. – С. 225-228.
5. Милосердин Ю.В. Высокотемпературные испытания реакторных материалов. / Милосердин Ю.В., Баранов В.М. – М: Атомиздат., 1978. – 280с.
6. Migliori, A. Resonant ultrasound spectroscopic techniques for measurement of the elastic moduli of solids. / Migliori, A., Sarrao, J.L., Visscher William M., Bell T.M., Lei Ming, Fisk Z., Leisure R.G. – Physica B. 1993, v.183. – P.1-24.
7. Migliori and J. L. Sarrao. Resonant ultrasound spectroscopy. / New York, Wiley & Sons Inc., 1997. – 247 p.
8. Lebedev A.V. Resonant acoustic spectroscopy of microfracture in a Westerly granite sample. / Lebedev A.V., Bredikhin V.V., Soustova I.A. at.all. – J. Geophys. Res. 2003. V.108, № B10. EPM11. – P.1-12.
9. Пауук Е.Г. Алгоритм решения обратной задачи резонансной ультразвуковой спектроскопии для образцов в форме дисков. / Пауук Е.Г., Халилов Ш.А. – СПб.: Изд-во Политехн.ун-та, 2008. – 484 с. (с.419).

#### References (transliterated)

1. Safaraliev G. K., Shabanov Sh. Sh., Sadykov S. A. *Sostav, struktura i dielektricheskie svoystva keramicheskikh materialov sistemy SiC-AlN*. [Structure, structure and dielectric properties of ceramic materials of the SiC-AlN system]. Inorganic materials. 2013, V.49, No. 1. P.33-37.
2. Dallaeva D.S., Tománek P., Kardashova G.D., Safaraliev G.K. [High-density ceramic materials on the basis of silicon carbide]. Key Engineering Materials. 2014. V. 592-593. P. 397-400.
3. Bilalov B. A., Kardashova G. D. *Poluchenie i svoystva bezoksidnoy keramiki na osnove karbida kremniya*. [Receiving and properties of bezoksidny ceramics on the basis of silicon carbide]. In the book: WEEK of SCIENCE - 2015 the Collection of theses of reports of the XXXVI total scientific and technical conference of teachers, employees, graduate students and students "The Dagestan state technical university". Under the editorship of T.A. Ismailov. 2015. P.183-185.
4. Pashuk E.G., Khalilov Sh. A. *Ustanovka dlya izmereniya uprugikh svoystv metodom ul'trazvukovoy rezonansnoy spektrometrii*. [Installation for measurement of resilient properties by method of an ultrasonic resonance spectrometry]. The materials IV of the All-Russian FE-2006 conference, Makhachkala, on October 23-26, 2006. P. 225-228.
5. Miloserdin Yu.V., Baranov V.M. *Vysokotemperaturnye ispytaniya reaktornykh materialov*. [High-temperature tests of reactor materials]. Moscow: Atomizdat., 1978. – 280 p.
6. Migliori, A., Sarrao, J.L., Visscher William M., Bell T.M., Lei Ming, Fisk Z., Leisure R.G. [Resonant ultrasound spectroscopic techniques for measurement of the elastic moduli of solids]. / Physica B. 1993, V.183. P.1-24.
7. Migliori, A.Sarrao, J.L. [Resonant ultrasound spectroscopy]. New York, Wiley & Sons Inc., 1997. 247 p.
8. Lebedev A.V., Bredikhin V.V., Soustova I.A. at.all. Rtsnant acoustic spectroscopy of microfracture in a Westerly granite sample. / J. Geophys. Res. 2003. V.108, № B10. EPM11. – P.1-12.
9. Pashuk E.G., Khalilov Sh. A. *Algoritm resheniya obratnoy zadachi rezonansnoy ul'trazvukovoy spektroskopii dlya obraztsov v forme diskov*. [Algorithm of the solution of the inverse problem of a resonance ultrasonic spectroscopy for exemplars in the form of disks]. Prospects of development of telecommunication systems and informational technologies: works international conference; under the editorship of the prof. A.V. Babkin, prof. V.A. Kezhayev. – S-Peterburg.: Politekhn.Un-ta publishing house, 2008. 484 p. (page 419).

Поступила (received) 05.07.2016

**Структура и упругие свойства керамики на базе твердых растворов SiC-AlN / Ш.Ш. Шабанов, Г.Д. Кардашова, Е.Г. Пашук, М.А. Закарьяева, О.М.Османов** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 227-233. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

**Structure and resilient properties of ceramics on the basis of SiC-AlN solid solutions / Sh. Sh. Shabanov, G. D. Kardashova, E.G. Pashuk, M. A. Zakaryayeva, O.M.Osmanov** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.227-233. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Шабанов Шабан Шафиевич** – кандидат технических наук, доцент, Дагестанский государственный университет, доцент кафедры Экспериментальной физики, тел.: +7(928) 59-08-774; e-mail: sh-shaban@yandex.ru.

**Кардашова Гюльнара Дарвиновна** – кандидат физико-математических наук, доцент, Дагестанский государственный университет, доцент кафедры Экспериментальной физики, тел.: +7(903) 42-47-476; e-mail: gulya-kal1@yandex.ru.

**Пашук Евгений Григорьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, Дагестанский государственный университет, доцент кафедры Экспериментальной физики

**Закарьяева Маржанат Ахмедовна** – студентка, Дагестанский государственный университет, студентка 5 курса кафедры Экспериментальной физики, тел.: +7(928) 06-23-031.

**Османов Осман Магомедович** – студент, Дагестанский государственный университет, студент 2 курса кафедры Экспериментальной физики, e-mail: osman050505.ru@gmail.com .

УДК 666.946

Г.Н. ШАБАНОВА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ РАДИАЦИОННОСТОЙКИХ ЦЕМЕНТОВ**

Створено теоретичні основи отримання нового класу барійвмісних поліфункціональних цементів у системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , які базуються на основи фундаментальних законів термодинаміки стосовно фазових рівноваг багатоконпонентної оксидної системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  у субсолидусній області. З урахуванням встановлених закономірностей сформульовано основні принципи одержання барійвмісних цементів нового класу поліфункціонального призначення з комплексом заданих експлуатаційних характеристик, що синтезуються в умовах різкого та повільного охолодження, детермінованих можливостями оборотності термодинамічної рівноваги в твердофазних реакціях системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

**Ключові слова:** барійвмісні цементи, чотириконтонентна система, фазові рівноваги, термодинаміка, фазоутворення, тверднення, експлуатаційні характеристики, бетон.

Созданы теоретические основы получения нового класса барийсодержащих полифункциональных цементов в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , которые базируются на основе фундаментальных законов термодинамики в приложении к фазовым равновесиям многокомпонентной оксидной системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  в субсолидусной области. С учетом установленных закономерностей сформулированы основные принципы получения барийсодержащих цементов нового класса полифункционального назначения с комплексом заданных эксплуатационных характеристик, синтезирующихся в условиях резкого и медленного охлаждения, детерминированных возможностями обратимости термодинамического равновесия в твердофазных реакциях системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

**Ключевые слова:** барийсодержащие цементы, четырехкомпонентная система, фазовые равновесия, термодинамика, фазообразование, твердение, эксплуатационные характеристики, бетон.

Theoretical bases of reception of a new class barium-containing polyfunctional cements in system  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  which are based on a basis of fundamental laws of thermodynamics in the appendix to phase balance in multicomponent oxides systems  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  in subsolidus areas are created. Taking into account the established laws main principles of reception barium-containing cements of a new class of polyfunctional purposes with a complex of the set operational characteristics synthesized in the conditions of sharp and slow cooling, determined by possibilities of convertibility of thermodynamic balance in solid-phase system  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  reactions are formulated. The features of phase formation mechanism, defined by the reaction rate and the activation energy of the process of barium-containing cement the new class. Experimentally established process parameters produce cement. Designed rational compositions and defined physical, mechanical, thermal, physical and technical properties of barium-containing cement. The features of the mechanism and the products of hydration of cement investigated. Designed concrete on the basis of the new class of cement, selected the type and the proportion of fractions of aggregate, forming method; defined physical, mechanical, thermal and physical-technical properties of concrete. The possibility of using the materials developed in the leading industries of Ukraine.

**Keywords:** barium-containing cements, quaternary system, solid-phase balance, thermodynamic, phase-formation, hardening, exploitation characteristics, concrete.

**Введение.** Внедрение новых технологий в промышленность атомной, химической, металлургической, нефте- и газодобывающей отраслей промышленности требует новых материаловедческих решений в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов с комплексом заданных эксплуатационных характеристик полифункционального назначения. Решение указанной задачи можно осуществить только путем создания теоретической концепции получения вяжущих материалов нового класса, которая базируется на прогнозировании необходимых комбинаций фаз с учетом фундаментальных законов термодинамики в приложении к фазовым равновесиям многокомпонентных оксидных систем в субсолидусной области.

Результаты проведенного анализа современной литературы позволили сделать вывод о том, что вяжущие материалы, применяемые в настоящее время в бетонах, набивных и торкрет-массах в различных агрегатах при одновременном воздействии высоких температур, агрессивных сред и излучений (в частности гамма-излучений), не отвечают требованиям, предъявляемым к современным материалам.

В связи с вышеуказанным поставленные вопросы можно решить лишь путем разработки теоретической концепции создания нового класса вяжущих полифункциональных материалов на основе композиций многокомпонентных систем. С этой точки зрения представляет интерес четырехкомпонентная система  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и установление в ней стабильных комбинации фаз, что и позволяет получать эффективные барийсодержащие вяжущие материалы нового класса с комплексом заданных свойств.

**Целью** данной работы является создание теоретической концепции прогнозирования сосуществования заданных фаз в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и получение на их основе нового класса специальных барийсодержащих цементов полифункционального назначения заданного фазового состава с высокими эксплуатационными характеристиками.

**Проведенный анализ современной литературы** показал, что в последние годы материаловеды очень мало внимания уделяют исследованиям субсолидусного строения различных многокомпонентных систем, особенно, оксидных барийсодержащих. В литературе представлены данные результатов исследований субсолидусного



строения бинарных барийсодержащих систем, таких как  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  [1 – 6], а также трехкомпонентных систем, таких как  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [7 – 11], которые легли в основу исследований субсолидусного строения четырехкомпонентной системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

**Результаты и их обсуждение.** Для установления субсолидусного строения четырехкомпонентной системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  с привлечением термодинамических, физико-химических, геометро-топологических методов анализа проведены теоретические исследования субсолидусного строения четырехкомпонентной системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Для проведения термодинамических исследований сформирована термодинамическая база данных [12]. При исследовании системы были учтены 27 стабильных фаз (22 бинарных и 5 тройных) и установлено, что при температуре 1108 °С в системе происходит перестройка коннод, что приводит к изменению субсолидусного строения исследуемой системы. Проведенные исследования позволили произвести тетраэдриацию системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  в низкотемпературной и высокотемпературной областях, построить геометро-топологические графы взаимосвязи элементарных тетраэдров и представить топологическую характеристику фаз системы [12, 13].

Определены принципы регулирования фазового состава материалов, синтезирующихся в условиях резкого и медленного охлаждения, предопределяемых возможностями обратимого термодинамического равновесия в проанализированных твердофазных реакциях, протекающих в системе.

Выявлено, что при целенаправленном синтезе барийсодержащих цементов заданного фазового состава, принадлежащих элементарным тетраэдрам системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  с высокой степенью асимметрии, а также концентрационным областям этой системы с изменяемой тетраэдриацией в результате обратимости твердофазных реакций, необходимо обеспечить высокую точность дозировки исходных сырьевых компонентов.

Результаты исследований субсолидусного строения четырехкомпонентной системы позволили выявить оптимальные области с технологической точки зрения для получения новых барийсодержащих цементов полифункционального назначения:  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .

Проведены кинетические исследования твердофазного синтеза барийсодержащих клинкеров различного состава на основе композиций системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и ее псевдотройных подсистемах, установлены кинетические закономерности и особенности протекания твердофазных процессов, определены скорости реакций фазообразования барийсодержащих цементов нового класса и энергия активации процессов. Установлено, что процессы фазообразования в

барийсодержащих системах происходят за счет реакций в твердой фазе и удовлетворительно описываются уравнением Гинстлинга – Броунштейна. Зависимость скорости реакции фазообразования от температуры при синтезе барийсодержащих цементов нового класса в интервале температур 900 – 1400 °С является линейной, что свидетельствует о преобладании диффузионных процессов, а не химического взаимодействия сырьевых компонентов. Выявлено, что для барийжелезосодержащих клинкеров в интервале температур 1000 – 1100 °С наблюдается заметное снижение скорости фазообразования, что обусловлено ингибированием реакций синтеза активной диссоциацией углекислого бария, так как присутствие в сырьевой смеси оксида железа снижает температуру начала его разложения на 150 – 200 °С, согласно эффекту Ходвалла. Для клинкеров, не содержащих оксид железа, снижение скорости процессов фазообразования наблюдается при более высокой температуре – 1300 °С [14 – 18]. Проведенные кинетические исследования синтеза клинкеров нового класса барийсодержащих цементов позволили установить оптимальные технологические параметры получения таких цементов с высокими физико-механическими характеристиками.

Исследованы особенности механизма твердения и процессов гидратации барийсодержащих цементов нового класса. Выявлено, что взаимодействие с водой разработанных вяжущих материалов начинается практически мгновенно после их затворения и протекает аналогично суммарному процессу реакций гидратации отдельных фаз, входящих в состав клинкера заданного состава. В связи с этим в процессе твердения имеет место как сквозьрастворный, так и топохимический механизмы. Установлено, что при взаимодействии барийсодержащих цементов нового класса с водой, в первую очередь, образуется значительное количество изотропной гелевидной массы, из которой выкристаллизовываются метастабильные высокоосновные новообразования – гидроалюминаты, гидросиликаты и гидроферриты бария, которые при продолжительных процессах твердения снижают основность раствора с выделением гидроксидов железа, алюминия и бария, образуя сложный конгломерат гидратных новообразований как в коллоидном, крипнокристаллическом, так и кристаллическом состоянии, что и приводит к образованию высокопрочного цементного камня [19, 20].

Разработанные барийсодержащие цементы нового класса полифункционального назначения относятся к гидравлическим или воздушным вяжущим (в зависимости от фазового состава), являются быстрохватывающимися (начало схватывания от 25 мин до 1 ч, конец схватывания от 1 ч до 2 ч), с низким водоцементным отношением (0,16–0,24), быстротвердеющими (в возрасте 1 суток твердения предел прочности при сжатии составляет 30–50 МПа), высокопрочными материалами (предел прочности при сжатии к 28 суткам твердения достигает 60–80 МПа) с высоким коэффициентом

массового поглощения гамма-лучей (240–290 см<sup>2</sup>/г), незначительной степенью разупрочнения в интервале температур 100–1000 °С (15 %), коэффициентом ослабления гамма-лучей 0,712–0,959 см<sup>-1</sup>, что в 1,5–2 раза выше, чем у кальцийсодержащих цементов, температурой службы 1200–1800 °С, коррозионностойкими вяжущими.

На основе разработанных цементов получены составы радиационноустойчивых бетонов с высокими физико-, термомеханическими и защитными показателями. В зависимости от фазового состава цементов разработанные материалы имеют следующие показатели: объемная масса – 4400–4700 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии в возрасте 7 суток твердения – 50–80 МПа, пористость – 18–19 %, ТКЛР – (7,0–8,0) 10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>, термостойкость – более 20 теплосмен, коэффициент пропускания тормозного облучения – 0,4–0,5, разупрочнение в интервале температур 100–1000 °С – 13,0–15,0 %, температура службы – 1200–1800 °С. Ресурс службы разработанных барийсодержащих цементов нового класса и бетонов на их основе с точки зрения службы их как радиационноустойчивых материалов составляет более 100 лет.

Разработанные барийсодержащие полифункциональные цементы нового класса с высокими эксплуатационными показателями могут найти свое применение в радиационноустойчивых бетонах в качестве защитных конструктивных материалов в условиях одновременного воздействия высоких температур (до 1800 °С) и гамма-излучения для обеспечения защиты и стабильности функционирования сложных технологических систем; в составе огнеупорных бетонов, торкрет- и набивных массах для футеровок теплонапряженных участков высокотемпературных агрегатов, коррозионноустойчивой футеровки магниевых электролизеров, связки при изготовлении ферритмагнитной керамики сложной конфигурации, цементирования нефтяных и газовых скважин.

**Заключение.** Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны теоретические основы получения специальных барийсодержащих цементов в системе BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, которые базируются на основе фундаментальных законов термодинамики в приложении к фазовым равновесиям многокомпонентной оксидной системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> в субсолидусной области. С учетом установленных закономерностей сформулированы основные принципы получения барийсодержащих цементов нового класса полифункционального назначения с комплексом заданных эксплуатационных характеристик, синтезирующихся в условиях резкого и медленного охлаждения, детерминированных возможностями обратимости термодинамического равновесия в твердофазных реакциях системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. Доказано, что прогнозируемый состав барийсодержащих клинкеров с достаточной достоверностью отвечает количественному и качественному соотношению фаз в реальных

клинкерах, что делает возможным целенаправленным синтезом получать специальные барийсодержащие цементы строго заданного фазового состава.

#### Список литературы

1. Escola P. Phase Diagram of the system BaO – SiO<sub>2</sub> / P. Escola // Amer. Journ. Sci. – 1962. – No 4. – P. 131–134.
2. Goto G. Phase diagram of the system BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / G. Goto, T. Takada // J. Amer. Ceram. Soc. – 1960. – Vol. 43, No 3. – P. 150–153.
3. Pouillard G. The binary system barium oxide – iron (III) oxide (BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): phase diagram and thermodynamic properties / G. Pouillard, M. Alam // J. Chem. Research. – 1981. – No 15. – P. 18.
4. Шипко М.Н. О структуре фаз в системе BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Шипко М.Н., Летюк Л.М., Аксельрод Н.Л. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 12. – С. 2551–2555.
5. Mateiko D. Research barium aluminate in system BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / D. Mateiko, H.K. Lauden // J. Cryst. Growth. – 1994. – Vol. 46, No 1. – P. 28–31.
6. Вьлков В. Исследование кинетики на получаването бариевите алуминат / В. Вьлков, Х. Бояджиева // Строителни материали и силикатна промышленность. – 1973. – Т. 14, № 7. – С. 3–4.
7. Шабанова Г.Н. Строение системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Г.Н. Шабанова, С.Н. Быканов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 7-8. – С. 21–24.
8. Шабанова Г.Н. Термодинамическая оценка взаимных реакций в системе BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> / Шабанова Г.Н., Казмина Н.В., Быканов С.Н. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 1999. – Вып. 33. – С. 29–32.
9. Строение системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> / [Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Корогодская А.Н., Христин Е.В.] // Стекло и керамика. – 2003. – № 2. – С. 12–15.
10. Шабанова Г.Н. К вопросу о существовании тройного соединения Ba<sub>2</sub>AlFeO<sub>5</sub> в системе BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Быканов С.Н. // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 1. – С. 60–63.
11. Шабанова Г.Н. Исследование строения системы BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> / Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2002. – № 9, ч. 2. – С. 27–31.
12. Шабанова Г.Н. Особенности субсолидусного строения системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. Ч. 1. Субсолидусное строение системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> в области температур выше 1381 К / Г.Н. Шабанова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 5. – С. 12–18.
13. Шабанова Г.Н. Особенности субсолидусного строения системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. Ч. 2. Субсолидусное строение системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> в области температур ниже 1381 К / Г.Н. Шабанова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 8. – С. 12–17.
14. Шабанова Г.Н. Механизм фазообразования огнеупорных барийсодержащих цементов на основе композиций системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> / Г.Н. Шабанова, О.В. Булычева, Е.В. Христин // Зб. наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела. – 2002. – № 102. – С. 85–90.
15. Особенности процессов фазообразования клинкера на основе алюминатов и ферритов бария системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / [Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Быканов С.Н., Романова В.В.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 5. – С. 67–70.
16. Шабанова Г.Н. Исследование реакций фазообразования в системе BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> / Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 2000. – Вып. 123. – С. 40–44.
17. Шабанова Г.Н. Кинетика фазообразования железосодержащего алюмобариевого цемента / Г.Н. Шабанова // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 1998. – Вып. 18. – С. 118–122.
18. Шабанова Г.Н. Прогнозирование процессов фазообразования в системе BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> / Г.Н. Шабанова // Сб. научных трудов Харьковского государственного

- политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 1998. – Вып. 6, ч. 3. – С. 215–218.
19. Шабанова Г.Н. Исследование механизма твердения и продуктов гидратации барийсодержащих цементов / Г.Н. Шабанова // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 1. – С. 51–57.
  20. Исследование продуктов твердения специальных цементов / [Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко, С.Н. Быканов, Н.В. Казмина] // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 1998. – Вып. 18. – С. 52–55.
- References (transliterated)**
1. Escola P. Phase Diagram of the system BaO – SiO<sub>2</sub>. *Amer. Journ. Sci.* 1962, no 4, pp. 131–134.
  2. Goto G., Takada T. Phase diagram of the system BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1960, vol. 43, no 3, pp. 150–153.
  3. Pouillard G., Alam M. The binary system barium oxide – iron (III) oxide (BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): phase diagram and thermodynamic properties. *J. Chem. Research.* 1981, no 15, p. 18.
  4. Shipko M.N., Letjuk L.M., Aksel'rod N.L. O strukture faz v sisteme BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [On the phases structure in the BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system]. *Izvestija AN SSSR. Neorganicheskie materialy.* 1990, is. 26, no 12, pp. 2551–2555.
  5. Mateiko D., Lauden H.K. Research barium aluminate in system BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Cryst. Growth.* 1994, vol. 46, no 1, pp. 28–31.
  6. Вылков В., Бояджиева Х. Исследование кинетики на получаването бариевие алуминат. *Строителни материали и силикатна промишленост.* 1973, т. 14, № 7, сс. 3–4.
  7. Shabanova G.N., Bykanov S.N. The system BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Refractories and Industrial Ceramics.* 2002, vol. 43, is. 7–8, pp. 247–250.
  8. Shabanova G.N., Kazmina N.V., Bykanov S.N. Termodinamicheskaia ocenka vzaimnykh reakcij v sisteme BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. *Vestnik Har'kovskogo gosudarstvennogo politehnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kharkov State Polytechnic University]. 1999, is. 33, pp. 29–32.
  9. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Khristich E.V. Structure of the BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> System. *Glass and Ceramics.* 2003, vol.60, is. 1–2, pp. 43–46.
  10. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Bykanov S.N. K voprosu o sushhestvovanii trojnogo soedinenija Ba<sub>2</sub>AlFeO<sub>5</sub> v sisteme BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [On the question of the existence of the ternary compound Ba<sub>2</sub>AlFeO<sub>5</sub> in the BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system]. *Voprosy himii i himicheskoi tehnologii* [Issues of chemistry and chemical technology]. 2002, no 1, pp. 60–63.
  11. Shabanova G.N., Gurenko I.V. Issledovanie stroenija sistemy BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> [Research of the BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> system structure]. *Visnik Nacional'nogo tehničnogo universitetu «KhPI»* [Bulletin of the National Technical University «KhPI»]. 2002, no 9, is. 2, pp. 27–31.
  12. Shabanova G.N. Specific Features of the Subsolidus Structure of the BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> System. Part 1. Subsolidus Structure of the BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> System at Temperatures Above 1381 K. *Refractories and Industrial Ceramics.* 2003, vol. 44, is. 4, pp. 254–259.
  13. Shabanova G.N. Specific Features of the Subsolidus Structure of the BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> System. Part 2. Subsolidus Structure of the BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> System at Temperatures Below 1381 K. *Refractories and Industrial Ceramics.* 2004, vol. 45, is. 1, pp. 25–30.
  14. Shabanova G.N., Bulycheva O.V., Hristich E.V. Mehanizm fazoobrazovanija ognepurnykh barijsoderzhashhih cementov na osnove kompozicij sistemy BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> [The mechanism of phase-formation of refractory barium-containing cement-based compositions in BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> system]. *Zb. naukovih prac' VAT «UkrNDIVognetriviv im. A.S. Berezhnogo»* [Coll. of Scientific Proceedings of OJSC «The UkrRI of Refractories named after A.S. Berezhnogo»]. 2002, no 102, pp.85–90.
  15. Shabanova G.N., Mirgorod O.V., Bykanov S.N., Romanova V.V. Osobnosti processov fazoobrazovanija klinkera na osnove aljuminatov i ferritov barija sistemy BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Features clinker phase-formation processes based on barium aluminates and ferrites in BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system]. *Voprosy himii i himicheskoi tehnologii* [Issues of chemistry and chemical technology]. 2003, no 5, pp. 67–70.
  16. Shabanova G.N., Gurenko I.V. Issledovanie reakcij fazoobrazovanija v sisteme BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> [Investigation of phase-formation reactions in the BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> system]. *Vestnik Har'kovskogo gosudarstvennogo politehnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kharkov State Polytechnic University]. 2000, is. 123, pp. 40–44.
  17. Shabanova G.N. Kinetika fazoobrazovanija zhelezosoderzhashhego aljumboarievogo cementa [The kinetics of of iron-containing barium alumina cement phase-formation]. *Vestnik Har'kovskogo gosudarstvennogo politehnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kharkov State Polytechnic University]. 1998, is. 18, pp. 118–122.
  18. Shabanova G.N. Prognozirovanie processov fazoobrazovanija v sisteme BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> [Prediction of phase-formation processes in the BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> system]. *Vestnik Har'kovskogo gosudarstvennogo politehnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kharkov State Polytechnic University]. 1998, is. 6, p. 2, pp. 215–218.
  19. Shabanova G.N. Issledovanie mehanizma tverdenija i produktov gidratatsii barijsoderzhashhih cementov [Investigation of the hardening mechanism and hydration products of barium-containing cements]. *Voprosy himii i himicheskoi tehnologii* [Issues of chemistry and chemical technology]. 2003, no 1, pp. 51–57.
  20. Shabanova G.N., Gurenko I.V., Bykanov S.N., Kazmina N.V. Issledovanie produktov tverdenija special'nyh cementov [Research of the hardening products of special cements]. *Vestnik Har'kovskogo gosudarstvennogo politehnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kharkov State Polytechnic University]. 1998, is. 18, pp. 52–55.

*Поступила (received) 30.05.2016*

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Фізико-хімічні основи створення барійвмісних радіаційностійких цементів / Г.М. Шабанова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 234-238. – Бібліогр.: 20 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Физико-химические основы создания барийсодержащих радиационностойких цементов / Г.Н. Шабанова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 234-238. – Бібліогр.: 20 назв. – ISSN 2079-0821..**

**Physical and chemical bases of barium-containing radiation-resistant cements obtaining / G.N. Shabanova // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.234-238. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Шабанова Галина Миколаївна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», головний науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Шабанова Галина Николаевна** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», главный научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Shabanova Galina Nikolaevna** – Doctor of Technical Sciences (Sci. D.), Full Professor, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Chief Researcher, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**О.В. ШАЛЫГИНА**

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ПО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Наведено сучасні вимоги до стекломалеєвих порошків для електростатичного нанесення, а також особливості промислового виробництва таких порошків. У тому числі розглянуті основні принципи помелу порошків і вимоги до готовому продукту. Наведено аналіз взаємозв'язку факторів, що впливають на конкурентоспособність і якість продукції і напрямки розвитку сучасних емальовальних підприємств.

**Ключові слова:** електростатична технологія, енергозбереження, стекломалеєвий фритт, помел порошків, електричний опір.

Приведены современные требования к стекломалеєвым порошкам для електростатического нанесения, а также особенности промышленного производства таких порошков. В том числе рассмотрены основные принципы помола порошков и требования к готовому продукту. Приведен анализ взаимосвязи факторов, влияющих на конкурентоспособность и качество продукции и направления развития современных эмальовальных предприятий.

**Ключевые слова:** електростатическая технология, энергосбережение, стекломалеєвая фритта, помол порошков, электрическое сопротивление.

Presents current requirements for glass-powders for electrostatic coating, and particularly industrial production of such powders. Including considered osnvnye grinding powders principles and requirements for gotovovomu product. An analysis of the relationship factors that influence of competitiveness and quality of products and the direction of development of modern enamel companies.

**Keywords:** electrostatic technology, energy, glass-frit, grinding powders, the electrical resistance.

**Введение.** Технологии эмалирования изделий различного назначения имеют специфические особенности, которые определяются условиями эксплуатации изделий, их назначением, размерами и конфигурацией, типом применяемых стекломалеєв и защищаемых металлов. Порошковая электростатическая технология (Powder Electrostatic Application – POESTA) энергоресурсосберегающая технология электростатического нанесения тонкодисперсных стекломалеєвых порошков, которая позволяет получать высококачественные покрытия для эффективной антикоррозионной защиты стальных деталей и обеспечения различных эксплуатационных и декоративных характеристик бытовой техники, водонагревательных приборов, архитектурно-строительных панелей и элементов и различного другого оборудования. Несмотря на то, что технология POESTA является на сегодняшний день самой современной, проведенные аналитические исследования позволяют с большой долей вероятности утверждать, что первые попытки нанесения стекломалеєвых порошков в электростатическом поле были предприняты еще в 1953 году L. Pouiloy. Об этом сообщается в описательной части патента «Composition and method for electrostatic deposition of dry porcelain enamel frit» (Состав и метод электростатического осаждения сухих стекломалеєвых фритт) [1]. Далее развитием технологии изготовления порошков, их нанесения в электростатическом поле, а также разработкой составов занимались исследователи по всему миру. Имеются патентные данные о получении декоративных стекломалеєвых покрытий из фритт, обработанных силиконами (1961 г.) [2], об электростатическом методе модифицирования поверхности стекломалеєвыми порошками (1965 г.)

[3], о разработке состава и способа электростатического осаждения стекломалеєвого порошка (1974 г.) [4] и т.д. Это было начало нового революционного этапа в технологии эмалирования, который позволил качественно изменить уровень производств, повысить их экологическую и экономическую эффективность. На сегодняшний день технология POESTA прочно вошла в производства практически всех видов эмалированных изделий, постепенно вытесняя традиционное шликерное эмалирование. Исключение, пожалуй, составляет только производство посуды.

**Анализ результатов.** Существует множество публикаций, касающихся физико – химических основ технологии POESTA, систематизировать которые можно следующим образом. Электростатическое поле, образованное между распылителем и стальной деталью, создается благодаря разности потенциалов между коронным разрядом на пистолете-распылителе и заземленной деталью. В результате коронного разряда происходит образование свободных ионов и их столкновения с нейтральными молекулами газов воздуха с образованием новых ионов и электронов (рис. 1). Последние, ввиду ускоренного движения в электрическом поле, также образуют при столкновении ионы. Каждый электрон, летящий от катода к аноду, образует на своем пути нарастающую лавину заряженных частиц. Получившие большую энергию положительные ионы бомбардируют катод (электрод пистолета-распылителя) и выбивают из него новые электроны, поддерживая тем самым большую величину тока между электродами. Коронирующий электрод соединяется с отрицательным полюсом источника высокого напряжения (от 60 – 130 кВ). Во внешней области коронного разряда движется поток ионов одного знака (отрицательные) в направлении

некоронируючого електрода [5, 6].

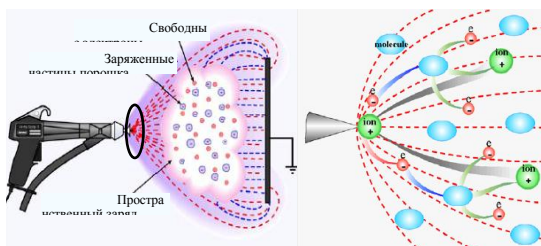


Рис. 1 – Схема образования электростатического поля:  
а – коронный разряд на электроде пистолета-распылителя [5, 6]

Главным условием качественного нанесения покрытий на стальные изделия является способность стеклоэмалевых частиц приобретать заряд в электрическом поле коронного разряда. Поэтому, рассматривая особенности изготовления стеклоэмалевых порошков, необходимо отметить, что процесс электростатического нанесения определяет специфические свойства порошкового материала:

1. собственное удельное электросопротивление стеклоэмалевой фритты,  $\rho \geq 10^8$  Ом·м;
2. удельное электросопротивление тонкодисперсного порошка с гидрофобным капсулянт,  $\rho \geq 10^{11}$  Ом·м;
3. тонина помола – от 3 до 100 мкм (содержание фракции до 10 мкм  $\leq 5$  %, фракции 35-50 мкм – 30-60 %);
4. текучесть (флюидизация) порошка – 90-150 г/30 сек;
5. электростатическая адгезия порошка к стальной основе  $> 75$  %.

Для обеспечения указанных требований необходимы стеклоэмалевые фритты особых составов, которые отвечали бы п.1 требований, а при последующей специальной их обработке – п. 2.

Важно отметить, что кроме приведенных выше обязательных характеристик, порошки для электростатики, как правило, не содержат глины или других материалов, а по своему химическому составу и структуре являются чистыми стеклами. Для обеспечения особых свойств покрытий на мельницу могут быть введены некоторые незначительные добавки огнеупорных (кристаллических) материалов. Стеклоэмалевая фритта для классических шликерных технологий имеет собственное электрическое сопротивление около  $10^3 - 10^9$  Ом·м. Такие низкие значения не позволяют порошкам удерживаться на эмалируемой заземленной детали длительное время. Для повышения удельного сопротивления стеклоэмалевые порошки подвергают дополнительной обработке. Суть обработки (капсулирования) заключается во взаимодействии стеклоэмалевой фритты с поверхностно-активными веществами в процессе ее измельчения. В качестве таких веществ-капсулянтов применяют, как правило, гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости (ГКЖ). Количество и тип поверхностно-активных веществ, которые необходимы для капсулирования порошка, зависит от типа помольного оборудования,

состава и назначения эмали, а также технологических особенностей предприятия. Эти химические вещества реагируют с гидроксильными группами на поверхности фритты с образованием прочной гидрофобной полимерной пленки на основе кремнийорганического соединения. Такая обработка стеклоэмалевого порошка позволяет достичь высоких значений поверхностного сопротивления, необходимого для удержания электростатического заряда.

В производстве необходимо учитывать, что побочные продукты реакции могут образовывать воспламеняющиеся газы или др. потенциально опасные вещества – рис. 2.

Изготовление стеклоэмалевых порошков для технологии POESTA производят в шаровых или вибромельницах периодического или (реже) непрерывного действия.

На помол порошков в шаровых мельницах влияют тип футеровки, форма, размер и плотность

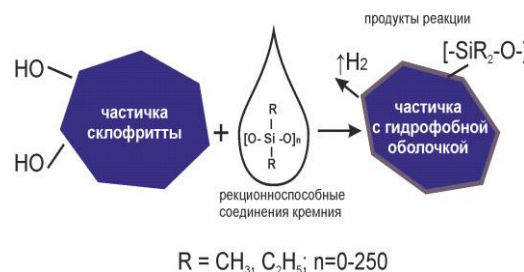


Рис. 2 – Схема процесса капсуляции стеклоэмалевого порошка

мельющих тел. Отличительной особенностью мельниц для сухого помола является применение футеровки и мельющих тела из высокотвердых материалов. Это связано с тем, что измельчение материалов по сухому способу осуществляется главным образом ударом свободно падающих тел (шаров), а по мокрому способу – истиранием материала скатывающимися шарами. Для того чтобы шары отделялись от внутренней поверхности мельницы и производили работу измельчения, скорость вращения мельницы должна быть меньше критической, т. е. не вызывать возникновения центробежных сил, превышающих силы тяжести шаров. В то же время эта скорость должна быть такой, чтобы шары внешнего слоя производили наибольшую работу дробления при сухом измельчении и истирания – при мокром. В первом случае истирание производится лишь теми шарами, которые находятся вблизи от центра мельницы.

При сухом помолу, т.е. в случае дробящего действия шаров скорость вращения мельницы должна обеспечивать подъем шаром практически на  $180^\circ$ . Значения числа оборотов (скорость вращения) мельницы в конкретных случаях необходимо установить экспериментально. Степень заполнения мельницы и соотношение измельчаемого материала и шаров должны обеспечивать максимальную

производительность мельницы и исключить раскалывание шаров и футеровки. Отношение веса шаров к сухому весу измельчаемого материала колеблется от 1,5 до 3 в зависимости от объема мельницы и скорости ее вращения. Измельченный материал должен заполнять все промежутки между шарами и покрывать их тонким слоем в статическом положении мельницы. Чем меньше объем мельницы и выше скорость вращения, тем ниже относительное число загрузки. Степень заполнения мельницы при сухом помоле не должна превышать 0,5 объема, а оптимальным значением является 0,4 ее объема [7] – рис. 3.

Мельницы футеруют кирпичами или плитами из кварцита, твердого фарфора, уралитовой, корундовой или стеатитовой керамики. Стойкость футеровок составляет в среднем 1 – 3 года. Самым лучшим на сегодняшний день футеровочным материалом является алюбит. Алюбит – высокоглиноземистый (около 90 %  $Al_2O_3$ ) керамический сверхпрочный устойчивый к износу материал, который характеризуется твердостью по шкале Мооса – 9 (для сравнения, твердость алмаза – 10) и плотностью  $3,63 \text{ г/см}^3$ . Алюбитовые шары имеют длительный срок эксплуатации, не выделяют вредных веществ и примесей, основным преимуществом их

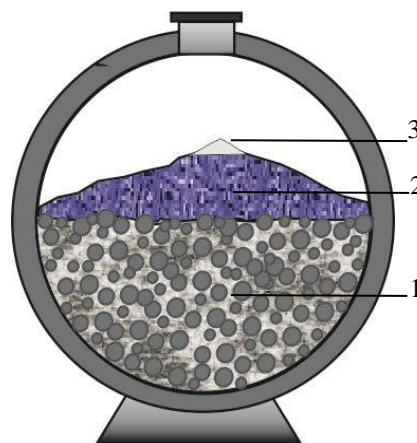


Рис. 3 – Схема заполнения мельницы при сухом помоле: 1 – мелющие тела; 2 – фритта; 3 – поверхностно активные добавки

использования является отсутствие намола и посторонней пыли в готовой массе. Уникальность таких характеристик определяется физическими свойствами и химическим составом этого материала – табл. 1.

Таблица 1 – Эксплуатационные свойства и характеристики алюбита\*

Физические свойства		Химический состав	
Наименование показателя	Значение показателя	Оксид	Содержание, масс. %
Плотность, $\text{г/см}^3$	3,63 - 3,45	$Al_2O_3$	$90 \pm 0,5$
Водопоглощение, %	0,01	$SiO_2$	4,22
Прочность на сжатие, МПа	> 2000	$K_2O$	0,05
		$Na_2O$	0,48
Износостойкость, %	0,010	$TiO_2$	0,05
Твердость (по шкале Мооса)	9	$CaO$	0,53
		$MgO$	0,30
Цвет	Белый	$Fe_2O_3$	0,06

\* По данным производителя: <http://www.industriebitossi.com>

Существуют определенные нормы и требования к безопасности производства эмалевых порошков в шаровых мельницах, связанные с образованием горючих газообразных продуктов реакции (рис. 1). Поэтому шаровые мельницы не должны иметь внутреннее давление выше, чем рекомендовано производителем. На практике, внутреннее пространство шаровой мельницы должно быть тщательно продуто инертным газом до начала помола, когда крышка мельницы уже закрыта, и после окончания помола, до открытия мельницы.

Выгрузка готового стеклоэмалевого порошка из мельницы производится с обязательными и одновременными операциями просеивания и магнитной сепарации. Регулирование тонины помола порошка осуществляется подбором соответствующих сит для просеивания.

Помол материала и получение порошка для технологии POESTA можно осуществлять и в вибрационных мельниках. По мне нию некоторых

авторов [7], основное достоинство вибрационных мельниц – значительное сокращение времени измельчения порошков для достижения равной дисперсности по сравнению с помолем в шаровых мельницах. Для помола стеклоэмалевых порошков должны быть подобраны наиболее рациональные режимы, которые зависят от частоты и амплитуды колебаний, формы, размеров и плотности мелющих тел, соотношения между массами измельчаемого материала и мелющих тел, хрупкости и твердости размалываемого материала, степени заполнения и размера мельницы. Поскольку в этих мельницах происходит вентиляция рабочего пространства воздушными потоками прямо во время обработки, то уменьшаются шансы накопления опасных побочных продуктов от используемых поверхностно активных веществ.

На сегодняшний день непрерывный помол порошков для электростатического нанесения также используется, но в ограниченном масштабе.



Технологический процесс получения порошков экспериментально отработан на различных типах традиционных систем непрерывного измельчения.

Примером автоматизированной системы производства стекломалевок порошков является линия «ESTAP» – рис. 3, включающая двухкамерную вибромельницу, две ротационные установки для отверждения гидрофобных пленок, сепарирующие устройства для разделения порошков по фракциям и дозатор. Объемы барабана мельниц составляют от 0,25 до 5 м<sup>3</sup>. Стеклоэмалевая фритта проходит 2 стадии помола. На первой стадии происходит грубый помол фритты с добавлением гидрофобизирующего вещества (кремнийорганической жидкости) в количестве до 0,5 масс. частей. На второй стадии помола производят впрыскивание катализатора, как правило, нафтената кобальта, и порошок домальвают до тонины, соответствующей остатку на сите 63 мкм 1 – 10 % в зависимости от назначения эмали. Затем порошок поступает в ротационные установки, где при температуре около 200 °С происходит запекание пленок – капсулирование. Получаемые по этой технологии стекломалевок порошки характеризуются высоким качеством и стабильностью электрических свойств.

Процесс производства порошка в мельницах такого типа более энергозатратный, чем в шаровых мельницах барабанного типа, поэтому современные предприятия практически перешли на помол фритты барабанных мельницах. Экономия энергоресурсов при изготовлении стекломалевок порошков в ротационных мельницах барабанного типа по сравнению с автоматизированной системой вибромельниц в среднем составляет 25 %.

Разработаны специальные тесты для контроля свойств электростатических порошков. Необходимо также учитывать, что для стабилизации некоторых свойств порошков требуется определенный период времени (обычно 24 часа или более), так как реакции на поверхности фритты (схема реакций приведена на рис. 2) в процессе ее измельчения с поверхностно-

последовательность операций изготовления и контроля, приведена на рисунке 4.



Рис. 4 – Схема производства стекломалевок порошков

стекломалевок покрытий по электростатической технологии напрямую связаны с общими трендами эмалировочной в отрасли, но основной задачей в конечном итоге является производство высококачественной и конкурентоспособной эмалированной продукции. В свою очередь качество и конкурентоспособность эмалированных изделий – это результат многих экономических и технологических факторов, основными из которых являются цены на сырье, металл, энергоносители, а также постоянное обновление, разработка и внедрение новых типов оборудования и составов эмалей, а также технологических режимов и приемов на всех стадиях производственного процесса – рис. 5.

Достижение максимального успеха возможно только при оптимальном сочетании всех этих факторов. Безусловно, каждое производство имеет свои специфические особенности и характеризуется определенной степенью влияния каждого фактора.

Общей проблемой эмалировочной отрасли на сегодняшний день является глобальное повышение цен на энергоресурсы и сырьевые материалы, которое сочетается с постоянным сужением рынка сырья и введением ограничений на использование некоторых компонентов. Эти проблемы в той или иной степени коснулись всех предприятий эмалировочной отрасли, стимулируя тем самым нас на новые разработки.

Современная направленность наших разработок – это способствование дальнейшему внедрению энерго-, ресурсосберегающих технологий, снижению температур обжига, а также поиск подходящего сырья и оптимальных сочетаний компонентов, которые должны обеспечивать постоянство свойств и высокое качество эмалевых покрытий.

Необходимо отметить, что производство и технология, в том числе и POESTA, будут активно работать и развиваться только при условии четко отлаженной системы контроля качества, свойств и технологических характеристик производимой продукции, а также при соблюдении всех современных экологических норм и требований. Успешное развитие эмалировочных производств, в частности, во многом зависит от быстрого реагирования на все объективные изменения в отрасли, внедрения новых разработок эмалевых фритт, оборудования и технологических приемов.

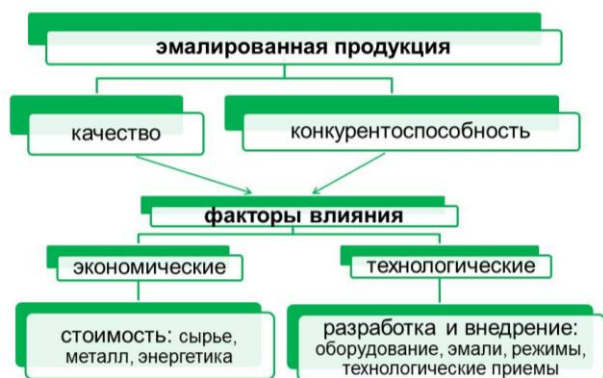


Рис. 5 – Факторы влияния на качество и конкурентоспособность продукции

активными веществами полностью не заканчиваются.

Общая технологическая схема производства стекломалевок порошков, отражающая



Перспективность, жизнеспособность и успех любых разработок, в том числе новых технологических приемов и составов стекломалей, во многом зависит от используемой методологии разработок, которая основывается на неразрывном соединении практических производственных и научных принципов, а также должна учитывать современные тенденции и направления развития отрасли.

**Выводы.** Таким образом, производственные принципы учитывают технологические особенности предприятия; научные – программирование свойств эмали с учетом физико-химических и структурных закономерностей процессов формирования покрытий; современные тенденции и направления – экономические факторы и тренды рынка эмалированной продукции.

Любая разработка начинается с определения опорных точек, к которым, прежде всего, относятся:

- 1) тип эмали (грунт, покровная, безгрунтовая и др.) и назначение эмалируемого изделия;
- 2) требуемый комплекс технологических и эксплуатационных свойств (согласно нормам стандартов и особых требований производителя);
- 3) технология нанесения эмали;
- 4) особенности (металл, режимы нанесения и обжига, специфика контроля и др.).

Успешная разработка и последующее внедрение возможны при решении всех поставленных перед нами задач, т.е. при достижении комплекса технологических и эксплуатационных характеристик эмалей.

#### Список літератури

1. <http://www.google.com/patents/US3930062>

Поступила (received) 01.07.16

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Сучасні тенденції отримання стекломалевих покриттів за електростатичною технологією / О.В. Шалигіна**// Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 239-243. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

**Современные тенденции получения стекломалевых покрытий по электростатической технологии / О.В. Шалыгина**// Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 239-243. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

**Modern trends in obtaining glass-coating technology on electrostatic / O.V. Shalygina** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.239-243. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Шалігіна Оксана Володимирівна** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: +38(057)7076878; e-mail: voronov1976@ukr.net

**Шалыгина Оксана Владимировна** – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: +38(057)7076878; e-mail: voronov1976@ukr.net

**Shalygina Oksana** – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University “Kharkov Politechnic Institute”, Docent at the Department of the Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology; tel.: +38(057)7076878; e-mail: voronov1976@ukr.net

УДК 666.293:666.597

С.Н. ЯИЦКИЙ

ПРОИЗВОДСТВО АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНОГО СТЕКЛА НА  
ПАО «ЛСЗ «ПРОЛЕТАРИЙ»

У даній статті розглядаються особливості поглибленої переробки листового флоат- скла на ПАТ «Лисичанський склоза- вод « Пролетар », який на даний час здійснює випуск різних типів архітектурно – будівельного скла з використанням сучасних технологій та обладнання. Наведені фізико-хімічні властивості, експлуатаційні характеристики та технологічні параметри одержання великогабаритних зі срібними, сонцезахисними м'якими покриттями, ламінованих та плоских і гнутих загартованих стекел та галузі їх використання.

**Ключові слова:** архітектурне скло, ПАТ «Лисичанський склозавод « Пролетар», цифрова фотопечать, гартування.

В данной статье рассматриваются особенности углубленной переработки листового флоат- стекла на ПАО «Лисичанский стеклозавод «Пролетарий», который сейчас осуществляет выпуск различных типов архитектурно-строительного стекла с использованием современных технологий и оборудования. Приведены физико-химические свойства, служебные характеристики и технологические параметры производства крупногабаритных с серебряными, солнцезащитными с мягким покрытием, ламинированных, плоских и гнутых закаленных стекел и области их применения.

**Ключевые слова:** архитектурное стекло, ПАО «Лисичанский стеклозавод «Пролетарий», цифровая фотопечать, закалка.

This article discusses the features of profound processing of flat glass at PJSC "Lisichansky Glass Factory "Proletary", which now has been issuing various types of architectural-building glass with the use of modern technologies and equipment. The physico - chemical properties, service characteristics and technological parameters of the production of large-sized glasses with silver, sunscreen soft coatings, laminated, flat and bent hardened glasses and the fields of their application are presented.

**Keywords:** architectural glass, PJSC "Lisichansky Glass Factory "Proletary", digital photoprinting, hardening.

**Введение.** Архитектурно-строительное стекло в настоящее время получает все более широкое применение, что в большой степени связано с приданием ему новых эксплуатационных характеристик с использованием передовых технологий. Высокая свето-, тепло- и звукоизоляция помещений, абсолютная экологичность, существенное снижение затрат на освещение, значительная скорость возведения конструкций – далеко не полный перечень аргументов в пользу фасадного освещения зданий [1-3].

Исключительную популярность получили энергоэффективные окна, широкое применение которых в Европе значительно в течение последних десятилетий возросло. Появились оконные структуры двойного остекления, открывшие новые возможности в архитектурном строительстве[4]. В 90-х годах прошлого века благодаря успехам в технологии стекла альтернативу им составили так называемые низкоэмиссионные стекла, в том числе со специальными покрытиями [5,6].

Светотеплозащитные стекла, изменяя спектральные свойства света, который проходит через них, создает более комфортное по сравнению с бесцветным стеклом освещение, обеспечивая высокую четкость восприятия предметов и не вызывая утомления глаз. Такое стекло в значительной степени сокращает поступление тепла внутрь зданий и защищает от разрушительного влияния ультрафиолетовых лучей [12]. Светотеплозащитные стекла широко используются для освещения зданий, где существует проблема снижения яркости освещения и есть необходимость одностороннего обозрения помещений в дневное время и где существуют особые требования к параметрам

внутренней среды, а также для фасадного и внутреннего оформления административных, общественных и жилых помещений, остекления транспортных средств, мебели и др.

При использовании низкоэмиссионных стекел в стеклопакетах заполнение межстеклянного пространства инертным газом приводит к дополнительному повышению сопротивления теплопередачи на 7 – 10 %, тогда как в случае обычных стеклопакетов это практически ничего не дает.

Среди низкоэмиссионных стекел следует отметить закаленные безопасные стекла, которые используют преимущественно в многоэтажных офисах и других общественных зданиях для обеспечения норм безопасности. Известны два типа низкоэмиссионных стекел: 1 – окрашенные в массе оксидами металлов в бронзовый, серый, голубой и другие цвета. Указанные компоненты обеспечивают поглощение солнечной тепловой радиации и снижение пропускания в видимой части спектра, за счет чего достигается необходимый эффект; 2 - СО специальными светотеплотехническими покрытиями, которые обеспечивают аналогичный эффект [5].

Недостатком светотеплозащитных стекел, окрашенных в массе, является весьма значительная стоимость, обусловленная использованием очень дорогих и дефицитных, особенно в Украине, окрашивающих компонентов, а также сложностью процесса варки указанных стекел. Так, для получения стекел, окрашенных соединениями марганца, хрома, меди, необходима окислительная среда, тогда как сульфидные селеновые стекла и стекло «Медный рубин» требуют восстановительной или нейтральной атмосферы. Кроме того, особенный характер цветных

стекло, обусловленный низкой теплопроводностью стекломассы, тоже в значительной степени ограничивает возможности широкого использования

современных методов при выработке цветного листового стекла.

В связи с изложенным архитектурно-строительные стекла с низкоэмиссионными покрытиями приобретают все большее применение. Так же стремительно увеличился и объем производства ламинированных стекол, которые могут иметь такие же функциональные характеристики, что и стекла с покрытиями, то есть могут быть энергосберегающими, солнцезащитными и пр. Однако ламинирующие пленки обладают значительно меньшей долговечностью по сравнению с неорганическими покрытиями.

Производство упомянутых стекол, характеризующееся исключительной сложностью, в Украине впервые было начато на одном из старейших отечественных стекольных предприятий ПАО «Лисичанский стекольный завод «Пролетарий».

На этом заводе в течение многих лет выпускали листовое полированное флоат-стекло [7], с остановкой производства которого «Пролетарий» направил все силы на техническое перевооружение мощностей и освоение производства архитектурно-строительного стекла. Для этого потребовались серьезные инвестиции и поиск новых путей интеграции в современные рыночные отношения. Нарастание потенциала было обеспечено принятым акционерами новым стратегическим курсом на увеличение в общем объеме производства доли готовых изделий, которые экономически предпочтительнее прежних полуфабрикатов [8].

**Цель работы** – анализ современного состояния производства архитектурно-строительных стекол на ПАО «ЛСЗ «Пролетарий», мероприятий по достижению их высокого качества и особенностей

эксплуатационных характеристик выпускаемой продукции.

**Основные результаты.** Деятельность предприятия направлена на формирование новых направлений в переработке стекла, постоянное улучшение производственно-технической базы и разработку инновационных решений в указанной области на основе использования современных технологий.

Благодаря этому и применению оборудования высокого класса таких мировых лидеров, как KLÖPPER, VON ARDENNE, DIP-Tech, Eurotech Way, INTERMAC(BUSETTI), North Glass, Bystronic, VICTRALUX, GLASTON(TAMGLASS, HiYon 8), FORVET FRANCESCA, предприятие в настоящее время успешно производит самые востребованные виды продукции с различными видами покрытий, а также ламинированные, плоские и гнутые закаленные стекла. К ним относятся:

- **крупногабаритные серебряные зеркала** форматом от 2550x1605 мм до 3210x2250 мм с диапазоном толщин 3 - 6 мм. Выпуск -1, 5 млн. м<sup>2</sup> в год. При их изготовлении используются экологически чистые материалы, а защитный слой может выполняться как на медной, так и на безмедной основе. Они характеризуются долговечностью и устойчивостью к воздействию агрессивных атмосферных факторов (влажность, окисление, температурные перепады), устойчивостью к воздействию производных аммиака и компонентов косметических аэрозолей. Уровень качества этой продукции соответствует ГОСТу 17716-91;
- **солнцезащитные стекла с мягким покрытием** форматом: 3210x2250 мм, диапазоном толщин 4 - 6 мм. Выпуск - 4,0 млн. м<sup>2</sup> в год. Их свойства приведены в таблице 1.
- **стекла с многофункциональными мягкими покрытиями**, свойства которых приведены в таблице 2;

Таблица 1. – Характеристики солнцезащитных стекол с мягким покрытием

Наименование	Коэффициент направленного пропускания света, $\tau_v$	Коэффициент отражения света, $\rho_v$		Коэффициент поглощения света
		Стороной стекла без покрытия	Стороной стекла с покрытием	
REFLECT blue (4 REFbl)	0,45±0,02	0,12±0,03	0,11±0,03	0,43
REFLECT bronze (4 REFbr)	0,47±0,02	0,18±0,01	0,08±0,01	0,37
REFLECT grey (4REFgr)	0,18±0,03	0,42±0,03	0,11±0,03	0,40
REFLECT green (4REFg)	0,32±2,0	0,28±0,01	0,09±0,01	0,40

Таблица 2. – Характеристика стекол с многофункциональными мягкими покрытиями

Наименование	Коэффициент направленного пропускания света, $\tau_v$	Коэффициент отражения света, $\rho_v$		Коэффициент эмиссии	Коэффициент пропускания солнечной энергии, $\tau_e$
		Стороной стекла без покрытия	Стороной стекла с покрытием		
Grey (Mf4gr54)	0,54±0,01	0,07±0,01	0,14±0,01	0,088	0,36
Blue (Mf4bl70)	0,70±0,01	0,04±0,01	0,07±0,01	0,076	0,48

– **стекла с цветной фотопечатью**, выпускаемые на промышленном цифровом принтере с использованием специальных керамических чернил, что позволяет создавать авторский дизайнер - интерьер и неповторимые фасады. Речь идет о художественном стекле, незаменимом в ближайшей перспективе для высокохудожественного оформления стеновых панелей, витражей, создания оригинальных интерьеров в общественных зданиях и домах, для украшения мебели и др. Максимальный размер выпускаемого стекла 2440x3700 мм, минимальный размер 250x100 мм, диапазон толщин стекла: 4 - 12 мм, разрешение печати 720 dpi с исключительно точным нанесением точек.

Преимущества цифровой полноцветной печати на стекле состоят в широкой цветовой палитре; при этом благодаря процессу термообработки стеклоизделия имеют все достоинства закаленного стекла, обладают повышенной прочностью, стойкостью к любым механическим повреждениям, ультрафиолетовому излучению, воздействию таких агрессивных сред, как атмосферные осадки, химические реагенты. Кроме того, высокая точность, универсальный процесс печати и возможность использования чернил со специальными функциями позволяет регулировать многочисленные параметры, в том числе: рассеивание света, светопропускание, энергоэффективность и контроль солнечного освещения в помещениях;

– **стекла безопасные закаленные плоские**, широкое применение которых благодаря используемому на предприятии оборудованию для точной порезки, различной обработки кромки, сверлению отверстий любых диаметров, определяет неограниченные возможности увеличения производственных мощностей в соответствии с рыночными запросами.

**Закаленное стекло** является незаменимым материалом в строительстве при остеклении высотных зданий, офисов и банков, мансардных окон, теплиц, вагонов метрополитена, пассажирских поездов, трамваев, остановок пассажирского транспорта; при изготовлении деталей бытовой техники (стеклополки для холодильников и духовых шкафов), различных деталей мебели: стеклянных полок и перегородок, стеклянных душевых кабин, межкомнатных дверей, витрин, стеклянных столешниц, столов, барных стоек, стеклянных лестниц и пр.; при изготовлении высокопрочных стеклопакетов, внешних световых табло и рекламных щитов; декоративных стеклоизделий с цветной цифровой печатью;

– **гнутое закаленное стекло** – изделия, которые нашли широкое применение при изготовлении художественных работ, декоративных элементов, сложных фасадных конструкций (стеклянных переходов, мостов, башен и т.д.), мебели, в производстве торгового и холодильного оборудования.

Технические характеристики: диапазон толщин 4 - 12 мм, максимальный размер 2440 (ширина) x 1000

мм (гнутая сторона); минимальный размер 200x400 мм (гнутая сторона); минимальный радиус изгиба: 450 мм (при толщине 5, 6 мм), 600 мм (при толщине 4 мм), 1000 мм (при толщине 8, 10, 12 мм);

– **ламинированные стекла**, которые представляют собой триплекс, производимый путем склеивания стекол специальной полимерной пленкой PVB под воздействием давления и высокой температуры. В качестве исходных стеклянных пластин используют: флоат-стекло листовое, закаленное, рефлекторное, энергосберегающее, закаленное стекло с шелкографией или с цветной печатью. Склеивание стекол не увеличивает механическую прочность стеклянных полотен, составляющих триплекс, но за счет сформированных слоев у всего изделия в целом возрастает сопротивляемость к разрушению. К тому же триплекс относится к безопасной и защитной группе стекол, так как при его разрушении осколки не разлетаются, а остаются на пленке;

– **стекла безопасные закаленные плоские с шелкографией**, выпускаемые с использованием высококачественных красок различных цветов, соответствующих таблице RAL.

Наличие полного цикла переработки стекла, развитой системы логистики и собственных складских помещений обеспечивает производство целого комплекса изделий и услуг высокого качества. Продукция полностью сертифицирована заводом-изготовителем и соответствует всем необходимым стандартам.

**Заключение.** Для удержания позиций лидера рынка стекла ПАО «Лисичанский стеклозавод «Пролетарий» в связи с приостановкой выпуска листового флоат-стекла расширил ассортимент выпускаемой продукции и обеспечил рынок архитектурных светопрозрачных конструкций современными безопасными стеклами.

#### Список литературы

1. Яцишин Й.М. Технологія скла у трьох частинах. Ч. III. / Й.М. Яцишин, Я.І.Вахула, Т.Б. Желлинський, О.І.Козій О.Й. Підручник – Львів: Видавництво «Растр-7», 2011. - С. 111-115.
2. Bourhis Eric Le. Glass: Mechanics and Technology/ Eric Le. Bourhis. - Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2008. – 362 p.
3. Гулоян Ю. А. Физико-химические основы технологии стекла/ Ю. А. . Гулоян. - Владимир: Транзит-Икс, 2008 – С. 559-562.
4. Виткала Дж. Закалка низкоэмиссионного стекла. Новейшие результаты / Дж. Виткала, О. Тамглас // Стекло и Бизнес. – 2000. – № 3. – С. 7–9.
5. Спиридонов А. Теплосберегающие окна / А. Спиридонов // Стекло Мира. – 1997. – №2. – С. 64–67.
6. Брагина Л. Л. Архитектурно-строительные стекла с низкоэмиссионными энергосберегающими покрытиями /Л. Л. Брагина, С. М. Яицкий, В. В. Машкин // Вісник НТУ «ХПІ». – X. : НТУ «ХПІ», 2014. – № 16. – С. 165-173
7. Шепитько О., Анастасов А. «Пролетарий» - 100 лет. – Донецк: Изд. «Шепитько и КО», – 2013. – С. 156-159.
8. Яицкий С. Н. Наш завод отметил вековой юбилей / С. Н. Яицкий // Glass Russia. – Декабрь 2013. – С. 6–8.

## References (transliterated)

- Jashchishin J.M. Tehnologija skla u trioh chastinah CH.III / J.M. Jashchishin, Ja. I. Vahula V. I., T.B.Cheplinski, O.I.Kozij. Pidruchnik - lviv: Vidavniztvo "Rastr", 2011. – P. 111-115.
- Bourhis Eric Le. Glass: Mechanics and Technology/ Eric Le Bourhis. - Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2008. – 362 p.
- Gulojan Yu. A. Fiziko-himicheskie osnovi tehnologii stekla / Yu. A. Gulojan. – Vladimir: Tranzit - Iks, 2008 – P. 559-562.
- Vitkala Dch. Zakalka nizkoemissionnogo stekla nizkoemissionnogo stekla. Novejshie rezultati / Dch. Vitkala, O. Tamglass // Steklo I Biznesc. – 2000. – № 3. – P. 7–9.
- Spiridonov A. Teplosberegaushchie okna / A. Spiridonov // Steklo mira. – 1997. – №2. – P. 64–67.
- Bragina L. L. Arhitekturno-stroitelnie stekla s nizkormissionnimi energosberegaushchimi pokritijami / L. L. Bragina, S. M. Yaizkij, V. V. Mashkin // Visnik NTU «KhPI». – Kh. : NTU «KhPI». 2014. – № 16. – P. 165-173
- Shepitko O.. «Proletariyu» - 100 let/ O. Shepitko, A. Anastasov–Donetsk: Izd. «Shepitko i Ko», – 2013. – P. 156-159.
- Yaizkij S.N. Nash zavod otmetil vekovoj yubilej / S.N. Yaizkij // Glass Russia. – Dekabr 2013. – P. 6–8.

Поступила (received) 01.07.16

## Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Виробництво архітектурно-будівельного скла на ПАТ «ЛСЗ «Пролетар» / С.Н. Яіцький // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 244-247. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Производство архитектурно-строительного стекла на ПАО «ЛСЗ «Пролетарий» / С.Н.Яицкий // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 244-247. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Manufacturing of architectural-buiding glass at PJSC “LSZ “Proletarij” / S.N.Yaizkij // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.244-247. – Bibliogr.: 8. – ISSN 2079-0821..**

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Яіцький Сергій Миколайович** – Публічне акціонерне товариство «Лісичанський склозавод «Пролетар», головний інженер;

**Яицкий Сергей Николаевич** – Публичное акционерное общество «Лисичанский стеклозавод «Пролетарий», главный инженер;

**Yaizkij Sergej** – Public joint-stock company “LSZ “Proletarij” , Chief Engineer.

## ЗМІСТ

<i>Алексеев И. А., Песчанская В. В.</i> Роль функциональных добавок при формировании и твердении периклазового бетона.....	5
<i>Атабаев Ф.Б.</i> Композиционные цементы с добавками из вторичных сырьевых материалов.....	10
<i>Бабіч О. В.</i> Високоміцна нефелінова склокераміка з низькою температурою формування.....	15
<i>Бегжанова Г.Б.</i> Влияние добавки «фосфозол» на физико-химические свойства портландцемента.....	20
<i>Брагина Л. Л., Курякин Н.А.</i> Гармонизация европейских стандартов по эмалированной продукции контактирующей с пищевыми продуктами и питьевой водой.....	26
<i>Бражник Д. А.</i> Низкотемпературное формирование структуры алюмомагнезильной шпинели.....	30
<i>Везенцев А. И., Воронцова О. А., Сахнова Л. Ю., Буханов В. Д.</i> Защитно-декоративные покрытия на основе жидкого стекла.....	34
<i>Геворкян Э. С., Чишчала В. А., Мельник О. М., Кислица М. В.</i> Влияние нанодобавок на структуру и свойства карбида кремния при электроконсолидации.....	39
<i>Гивлюд М. М., Семенів Р. М., Коцій Я. Й.</i> Оптимізація складу захисного покриття та його вплив на водостійкість керамічної цегли.....	44
<i>Гивлюд М. М., Дума В. О., Сидор Н. І., Новицький Ю. Л.</i> Оцінка ефективності дії захисного покриття на корозійну стійкість бетону.....	49
<i>Голеус В. І.</i> Залежність водостійкості боросилікатних склофрит від їх складу.....	55
<i>Голеус В. І., Кислична Р. І., Нагорна Т. І., Науменко С. Ю.</i> Склоемалеві покриття для крупногабаритних сталевих.....	58
<i>Дрючко О. Г., Стороженко Д. О., Буякіна Н. В., Коробко Б. О., Іваницька І. О., Пащенко А. М.</i> Особливості перетворень в рзе-вмісних системах нітратних прекурсорів у підготовчих процесах формування перовскітоподібних оксидних матеріалів.....	63
<i>Жеплинський Т. Б., Курій А. О.</i> Особливості прогнозування теплового розширення листового скла різної товщини.....	72
<i>Зайчук О.В., Амеліна О.А., Швидка О.В.</i> Бузкові керамічні пігменти на базі гранульованого доменного шлаку.....	76
<i>Кадырова З. Р., Таиров С. С., Эминов А. А., Усманов Х. Л., Эминов Ал. А.</i> Легковесный огнеупорный керамический материал с использованием нефтяного шлама.....	81
<i>Карасик О. В., Голеус В. І., Карасик О. О.</i> Дослідження впливу нітриду бору на властивості кварцової кераміки.....	87
<i>Кольцова Я. І.</i> Кольорові склокристалічні покриття для будівельної кераміки з використанням вторинної сировини.....	91
<i>Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н.</i> Огнеупорные хромсодержащие цементы на основе соединений щелочноземельных элементов.....	96
<i>Костыркин О. В., Шабанова Г. Н., Логвинков С. М., Цапко Н. С., Гамова О. А.</i> Анализ твердофазных реакций в системе $CoO-BaO-Al_2O_3$ .....	101
<i>Кривилева С. П.</i> Исследование возможности синтеза гидроксилпатита биомедицинского назначения из растворов с использованием сушки вымораживанием и методом пиролиза.....	107
<i>Лисачук Г. В., Кривобок Р. В., Захаров А. В., Чефранов Є. В.</i> Разработка радиопрозрачной керамики на основе композиций системы $BaO-SrO-Al_2O_3-SiO_2$ .....	112
<i>Лисачук Г. В., Подчасова К. В., Білостоцька Л. О., Трусова Ю. Д., Павлова Л. В.</i> Ефективність модифікуючих домішок в енергоекономічних нефритованих покриттях.....	117
<i>Лисюткина М. Ю.</i> Оптимизация составов масс титановой керамики низкотемпературного синтеза.....	122
<i>Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Попенко Г. С., Ивашура А. А.</i> Прогнозирование и перспективы диссипативной структуры в керамических материалах.....	126
<i>Орлова Н. Д.</i> Математическое описание процессов измельчения материала при сопутствующем смешении.....	132
<i>Петров Д. В., Петров В. Н., Брагина Л. Л., Филоненко С. В., Олым О. В.</i> Производство деталей сложной конфигурации из оптического стекла.....	136
<i>Пісчанська В. В., Войтюк Г. С.</i> Вплив мікрокремнезему на спікання матричного компоненту глиноземмагнезильного бетону.....	140
<i>Повишук В. В., Семченко Г. Д.</i> Нанозміцнені пв вогнетриви для футерівки конвертерів з комплексним антиоксидантом для підвищення стійкості до окиснення.....	145
<i>Рижова О. П., Гуржій О. Б.</i> Розробка складів безсвинцевих емалей для виробів із золота, срібла та міді ...	150
<i>Рижова О. П., Хохлов М. А., Положай С. Г.</i> Розрахунок складу емалі із заданим комплексом властивостей за допомогою об'єднання різних методів побудови регресійних моделей.....	155
<i>Саввова О. В., Соболев Ю. О., Гривцова А. О., Школьнікова Т. В.</i> Дослідження механізму кристалізації.....	

літійсилікатних стекол в умовах термічної обробки .....	161
<b>Саввова О. В., Воронов Г. К., Кураш Л. С., Здорик А. Р., Новіков Д. П.</b> Перспективні напрямки розробок склокристалічних матеріалів на основі магнійалюмосилікатних стекол.....	166
<b>Сахненко М. Д., Ведь М. В., Каракуркчі Г. В., Горохівський А. С., Галак О. В.</b> Особливості одержання металоксидних каталітичних систем плазмово-електролітичним оксидуванням алюмінію та титану в пірофосфатних електролітах.....	171
<b>Светкина Е. Ю., Нетяга О. Б., Тарасова А. В.</b> Физико-механические особенности вяжущих материалов на основе отходов ТЭС .....	177
<b>Скородумова О. Б., Тарахно О. В., Олійник Д. Ю., Гончаренко Я. М.</b> Кремнеземисті порошки та захисні покриття на основі гібридних гелів поліфункціонального призначення.....	183
<b>Стратійчук Д. А., Осипов О. С., Сліпченко К. В., Туркевич В. З.</b> Вивчення фазоутворення в системах Nb–Cr–C <sub>АЛМ.</sub> , Ta–Cr–C <sub>АЛМ.</sub> , Zr–Nb–C <sub>АЛМ.</sub> та V–Cr–C <sub>АЛМ.</sub> в умовах просочення кремнієм.....	188
<b>Федоренко Д. О., Дайнеко Е. Б., Лесных Н. Ф.</b> Легкоплавкие керамические связки для алмазно-абразивного інструмента.....	194
<b>Федоренко Е. Ю., Кривобок Р. В., Захаров А. В., Прыткина М. С.</b> Система ZnO–SrO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> как основа для синтеза радиопрозрачной керамики.....	199
<b>Федоренко О. Ю., Рищенко М. І., Присяжна Л. В.</b> Розробка мас для отримання клінкерної кераміки широкої кольорової гама.....	204
<b>Фесенко О. І.</b> Дослідження кристалізаційної здатності лейцитвмісних стекол на основі вітчизняної польвошпатової сировини.....	209
<b>Хоменко О. С., Пурдик А. В., Жигаль С. В.</b> Глазурні покриття для клінкерної кераміки.....	214
<b>Христинч Е. В., Шабанова Г. Н., Логвинков С. М., Школьников Т. В., Дейнека В. В.</b> Барийсодержащая керамика с нелинейными характеристиками .....	221
<b>Шабанов Ш. Ш., Кардашова Г. Д., Пащук Е. Г., Закарьяева М. А., Османов О.М.</b> Структура и упругие свойства керамики на базе твердых растворов SiC–AlN .....	227
<b>Шабанова Г. Н.</b> Физико-химические основы создания барийсодержащих радиационностойких цементов.....	234
<b>Шалигина О. В.</b> Современные тенденции получения стекломалевых покрытий по электростатической технологии .....	239
<b>Яицкий С. Н.</b> Производство архитектурно-строительного стекла на ПАО «ЛСЗ «Пролетарий».....	244

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

**ВІСНИК  
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
«ХП»**

**Збірник наукових праць**

Серія:  
Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 22 (1194) 2016

Науковий редактор д-р техн. наук, проф. М. І. Рищенко

Технічний редактор канд. техн. наук Г. К. Воронов

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) 707-63-92, (057) 707-68-78; e-mail: voronov\_g@kpi.kharkov.ua

Обл.-вид № 89–15.

Підп. до друку 08.06.2016 р. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.  
Друк офсетний. Гарнітура Таймс. Умов. друк. арк. 8,0. Облік.-вид. арк. 8,75.  
Тираж 100 пр. Зам. № 23. Ціна договірна.

---

Видавничий центр НТУ «ХП». Свідоцтво про державну реєстрацію  
суб'єкта видавничої справи ДК № 3657 від 24.12.2009 р.  
61002, Харків, вил Фрунзе, 21

---

Друкарня «ФОП Стеценко І. І.»  
Свідоцтво про державну реєстрацію ХК № 82 від 22.04.2003 р.  
61019, Харків, пр. Ілліча, 103а, кв. 21, тел. (057) 758-17-35

---