ISSN 2521-6694 (Print)
ISSN 2521-6708 (Online)

Міжнародний науково-виробничий журнал

# КЕРАМІКА:
# наука і життя

International Journal of Research and Production

# CERAMICS:
# Science and Life

КИЇВ 2020

# Міжнародний науково-виробничий журнал «КЕРАМІКА: наука і життя»

Заснований в 2007 році.

**Проблематика:**
технології, обладнання, матеріали, тепломасообмінні процеси і апарати, теорія і практика сушіння, енергоефективність процесів, екологія, контрольно-вимірювальні прилади, автоматизація виробництва.

**Періодичність видання**:
4 рази на рік.

**Свідоцтво про державну реєстрацію КВ №13065-1949Р від 13.08.2007 року.**
**Журнал внесений до Переліку наукових фахових видань України з технічних наук**
(Додаток 7 до Наказу Міністерства освіти і науки України від 28.12.2017 №1714).
**Індексується у електронних бібліотеках, каталогах, репозиторіях та наукометричних базах даних:**
Crossref, Research Bible, Scientific Indexing Services, Journal Factor, Eurasian Scientific Journal Index, General Impact Factor, World Catalogue of Scientific Journals, Google Scholar, JIFACTOR, Національна бібліотека України ім. В.І. Вернадського, Cosmos Impact Factor, Scillit, DRJI, Citefactor.

**Мови видання:**
українська, англійська.

**Засновники:**
- Державне підприємство «Інженерний центр «Сушка»» Інституту технічної теплофізики НАН України
- Інститут технічної теплофізики НАН України
- ТОВ «Українська асоціація кераміки»

**Головний редактор**
академік НАН України Долінський Анатолій Андрійович
**Заступник головного редактора**
чл.-кор. НАН України Авраменко Андрій Олександрович
**Відповідальний секретар**
д.т.н., с.н.с. Недбайло Олександр Миколайович

**Члени редакційної колегії:**
Dr.-Ing., professor Hans-Bertram Fisher (Німеччина); Ph.D., professor Yang Changhui (Китай); professor Cristina Leonelli (Італія); чл.-кор. НАН України Снєжкін Ю.Ф.; чл.-кор. НАН України Авраменко А.О.; д.т.н., професор Кривенко П.В.; чл.-кор. НАН України Басок Б.І.; д.т.н., професор Гоц В.І.; д.т.н., професор Черняк Л.П.; д.т.н., професор Пушкарьова К.К.; д.т.н., с.н.с. Петровський В.Я.; к.т.н., професор Захарченко П.В.; д.т.н., професор Письменний Є.М.; д.т.н., професор Корнієнко Я.М.; д.т.н., с.н.с. Петрова Ж.О.; д.т.н., с.н.с. Ободович О.М.; д.т.н., професор Акуліч О.В. (Бєларусь); д.т.н., професор Джерембаева Н.Е. (Казахстан); д.т.н., професор Назаренко І.І., д.т.н., доц. Кузьмінець М.П.; д.т.н., с.н.с. Чайка О.І.; к.т.н. Тельников Є.Я.; Чернишин О.Г.

**Адреса редакції:**
ДП «ІЦ «Сушка»» ІТТФ НАН України, вул. Булаховського, 2, корпус 2,
м. Київ, 03164, Україна.
**Тел.:** +380444240279, т/ф +380444243283.
**E-mail:** icsushka@gmail.com
**ISSN 2521-6694 (Print)**
**ISSN 2521-6708 (Online)**

Key title: Keramika: nauka i zizn′
Abbreviated key title: Keram.: nauka zizn′
Parallel title: Keramika: nauka i zitta
Parallel title: Ceramics: science and life
**URL:** https://ceramic-journal.org.ua

Наклад – 200 екземплярів.
Видавництво: ТОВ «АГЕНТСТВО «УКРАЇНА»,
01054, Україна, м. Київ, вул. Гончара, 55
Свідоцтво про реєстрацію серії ДК № 265 від 30.11.2000 р.

# International Journal of Research and Production «CERAMICS: Science and Life»

Founded in 2007 year.

**Topics:**
technology, equipment, materials, heat and mass transfer processes and devices, the theory and practice of drying, the energy efficiency of processes, environment, instrumentation, automation of production.

**Frequency of publication:**
4 times a year.

**Certificate of state registration KB №13065-1949P from 13.08.2007 year.**
**The journal is included in the List of scientific professional editions of Ukraine on technical sciences**
(Annex 7 to the Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine dated 28.12.2017, No. 1714).
**Indexed in electronic libraries, catalogs, repositories and international scientometric databases:**
Crossref, Research Bible, Scientific Indexing Services, Journal Factor, Eurasian Scientific Journal Index, General Impact Factor, World Catalogue of Scientific Journals, Google Scholar, JIFACTOR Vernadsky National Library of Ukraine, Cosmos Impact Factor, Scillit, DRJI, Citefactor.

**Publishing languages:**
Ukrainian, English.

**Founders:**
- The State Enterprise «Engineering Center «Drying» of Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine
- Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine
- LLC «Ukraine Ceramics Association»

**Chief Editor**
Academician of the NAS of Ukraine Anatoliy Dolinskiy
**Deputy Editor**
Corresponding member NAS of Ukraine Andriy Avramenko
**Executive secretary**
Sc.D., Senior scientist Alexandr Nedbailo

**Members of the editorial board:**
Dr.-Ing., Professor Hans-Bertram Fisher (Germany); Ph.D., Professor Yang Changhui (China); Professor Cristina Leonelli (Italy); Corresponding member NAS of Ukraine Yu. Snezhkin; Corresponding member NAS of Ukraine A. Avramenko; Sc.D., Professor P. Kryvenko; Corresponding member NAS of Ukraine B. Basok; Sc.D., Professor V. Gots; Sc.D., Professor L. Chernyak; Sc.D., Professor K. Pushkarova; Sc.D., Senior scientist V. Petrovskiy; Ph.D., Professor P. Zakharchenko; Sc.D., Professor Ye. Pysmennyy; Sc.D., Professor Ya. Kornienko; Sc.D., Senior Scientist Zh. Petrova; Sc.D., Senior Scientist A. Obodovich; Sc.D., Professor A. Akulich (Belarus); Sc.D., Professor N. Dzherembaeva (Kazakhstan); Sc.D., Professor I. Nazarenko, Sc.D., Ass.Professor M. Kuzminec; Ph.D., Senior Scientist O. Chaika; Ph.D. E. Telnikov; O. Chernyshyn

**Editorial address:**
The State Enterprise «Engineering Center «Drying» Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine,
str. Bulakhovskogo, 2, Bldg. 2, Kyiv, 03164, Ukraine.
**Tel.:** +380444240279, tel./fax +380444243283.
**E-mail:** icsushka@gmail.com
**ISSN 2521-6694 (Print)**
**ISSN 2521-6708 (Online)**

Key title: Keramika: nauka i zizn′
Abbreviated key title: Keram.: nauka zizn′
Parallel title: Keramika: nauka i zitta
Parallel title: Ceramics: science and life
**URL:** https://ceramic-journal.org.ua

Circulation - 200 copies.
Publishing: LLC «Agency «Ukraine»,
01054, Ukraine, Kyiv, Gonchara str., 55
Certificate of state registration: DK №265, 30.11.2000.



Директор «ІЦ «Сушка»» ІТТФ НАН України
Олександр **ЧЕРНИШИН**

Шановні читачі!

Підвищення енергетичної ефективності та реалізація заходів з енергозбереження є одним із основних напрямів державної політики з енергетичної безпеки країни.

Державне підприємство «Інженерний центр «Сушка»» Інституту технічної теплофізики Національної академії наук України (ДП «ІЦ «Сушка»» ІТТФ НАН України) спрямовує свою науково-практичну діяльність на розвинення енергоощадної технології товстоплівкових нагрівальних елементів для різних сфер промислового і побутового використання.

Для презентації технічних особливостей розробок представники підприємства прийняли участь у IV Міжнародній науково-технічній конференції «Актуальні проблеми відновлюваної енергетики, будівництва та екологічної інженерії» (місто Кельце, Польща). Досвід участі у подібних заходах показує необхідність обміну актуальною інформацією щодо розроблення та впровадження продукції на світовому ринку.

Слід зазначити, що розвиток міжнародної співпраці, в тому числі у науковій сфері, є одним із пріоритетних видів діяльності державного підприємства.

ДП «ІЦ «Сушка»» ІТТФ НАН України висловлює свою готовність до співробітництва з науковими установами та виробничими підприємствами задля подальшого підвищення якісних характеристик різноманітної теплотехнічної продукції.

**Зміст журналу**
**«КЕРАМІКА: наука і життя» № 1(46), 2020**

***Технології***

**В.В. Глуховський, І.В. Глуховський**
Експлуатаційні характеристики виробів на основі
контактно-конденсаційних в'яжучих як функція параметрів пресування ..... 7

**Е.Я. Тельников, О.М. Недбайло, О.Г. Чернишин**
Технологічні особливості товстоплівкових електронагрівальних елементів .... 13

***Процеси тепломасообміну***

**Л.П. Щукіна, С.Л. Лігезін, М.І. Рищенко**
Дослідження впливу окисників на процес вигоряння
вуглевмісного компонента керамічних мас та їх випалювальні властивості ..... 18

**О.М. Фесенко, В.В. Корсканов,**
**В.Б. Долгошей, Є.С. Кифюк, П.П. Погорецький**
Температуропровідність розбавлених водних розчинів
графену та наноструктур графен-наночастинки золота ..... 24

**Contents of the journal**
**«CERAMICS: science and life» № 1(46), 2020**

***Technologies***

**V.V. Glukhovskyi, I.V. Glukhovskyi**
Product performance based on contact-condensing
binders as a function of pressing parameters ..... 7

**Ye.Ya. Telnikov, O.M. Nedbailo, O.G. Chernyshyn**
Technological features of thick-film electric heating elements .....13

***Heat mass transfer processes***

**L.P. Shchukina, S.L. Lihezin, M.I. Ryshchenko**
The research of the effect of oxidizing agents on the burning process of the
carbon-containing component of ceramic masses and their firing properties ..... 18

**O.M. Fesenko, V.V. Korskanov,**
**V.B. Dolgoshey, E.S. Kifuk, P.P. Pogoreckiy**
Temperatural conductivity of diluted water solutions graphen
and nanostructures of graphen nanoparticles ..... 24

# Product performance based on contact-condensing binders as a function of pressing parameters

V.V. Glukhovskyi (ORCID 0000-0003-3917-174X), I.V. Glukhovskyi (ORCID 0000-0003-3830-2891)

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", aven. Peremogy, 37, Bldg. 21, Kyiv, 03056, Ukraine*
*Tel.: +380672985775*
*E-mail: lpchernyak@ukr.net*

*Article info: received 22.11.2019, revised 29.11.2019, accepted 20.12.2019*

*Glukhovskyi, V.V., Glukhovskyi, I.V. (2020) Product performance based on contact-condensing binders as a function of pressing parameters 1(46), DOI: 10.26909/csl.1.2020.1*

The mechanism of contact-condensation solidification provides the formation of a solid rocky body in the event of contact between the microparticles of a substance of amorphous or unstable crystalline structure without changing its chemical composition as a result of physical surface phenomena. Therefore, to provide stronger contacts between the particles of such binders during their condensation, it is necessary to apply external pressure (compression).

The implementation of such binders is not linked to the timing of grieving. The curing process is carried out immediately at the time of contact between the particles of such binders. In the future, the strength of artificial stone increases in natural conditions and in water.

The results of studies of the dependence of the pressing parameters on the basic performance of the products based on the binder contact-condensation hardening are presented. It is established that in order to maximize the effective action of pressures, which provide plastic deformation during compaction and provide the most dense packing of powder particles, there is a limit of working pressures in the range from 40 to 150 MPa. It is shown that it is convenient to use mathematical expressions (extrusion equations) when analyzing the processes occurring during extrusion, which reveal a functional relationship between the pressure and the density of the material thus obtained. With the help of the equations of pressing, for each powder or group related to the physicochemical parameters of the powders, the most economical parameters of the pressing modes can be determined.

The data obtained for the compression pressure characterizing the action of plastic deformation for the test mixtures is in the pressure range from 32 MPa to 158 MPa. Increasing the pressure above leads to the transition of plastic deformation into elastic deformation, in which the seal passes due to the destruction of particles under the action of high pressures.

Key words: binder contact-condensation hardening, parameters of the pressing modes.

## Експлуатаційні характеристики виробів на основі контактно-конденсаційних в'яжучих як функція параметрів пресування

В.В. Глуховський, І.В. Глуховський

*Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, Україна*

Представлені результати дослідження залежності параметрів пресування на основні експлуатаційні характеристики виробів на основі в'яжучих контактно-конденсаційного тверднення. Встановлено, що для забезпечення максимально ефективної дії тиску, яке забезпечує пластичні деформації при ущільненні та забезпечує найбільш щільну упаковку частинок порошку, існує межа робочих тисків в інтервалі від 40 до 150 МПа. Показано, що при проведенні аналізу процесів які протікають при пресуванні доцільно використовувати математичні залежності (рівняння пресування), які розкривають функціональну залежність між тиском та густиною отриманого матеріалу. За допомогою рівняння пресування для кожного порошку або групи близьких за фізико-механічними параметрами порошків можливо встановити найбільш економічні параметри режимів пресування.

**Вступ**

В'яжучими контактно-конденсаційного твердіння називаються силікатні дисперсні системи аморфної та нестабільної кристалічної структури, що конденсуються в момент виникнення контактів між їхніми частками у водостійкі каменеподібні тіла значної міцності, яку вони здатні підвищувати як на повітрі, так і у воді [1]. Механізм контактно-конденсаційного твердіння забезпечує утворення міцного каменеподібного тіла при виникненні контактів між мікрочастками речовини аморфної або нестабільної кристалічної структури без зміни його хімічного складу в результаті фізичних поверхневих явищ. Тому для забезпечення більш міцних контактів між частками таких в'яжучих при їх конденсації необхідно прикласти зовнішній тиск (пресування).

Реалізація таких в'яжучих не зв'язана зі строками тужавлення. Процес твердіння здійснюється миттєво в момент виникнення контактів між частками таких в'яжучих. Надалі міцність штучного каменю зростає у природних умовах та у воді.

*Метою дослідження* було визначення оптимальних значень тисків пресування при отриманні стінових виробів на основі в'яжучих контактного твердіння та аналіз існуючих теоретичних положень процесів пресування, які використовуються у промисловості будівельних матеріалів, а також в інших галузях промисловості.

**Матеріали та методи досліджень**

Попильським Р.Я. та ін. [2] запропонований наступний опис процесів які відбуваються при пресуванні керамічних порошків. На початковій стадії ущільнення відбувається переміщення частинок порошку у напрямку дії тиску пресування та заповнення великих пор. Деформація частинок при цьому практично не відбувається. В результаті істотно збільшується щільність упакування частинок. Площа контактів між частками порошку змінюється незначно, а міцність таких матеріалів залишається низькою. При подальшому збільшенні тиску пресування, частинки порошку вже не можуть вільно переміщатися в пори, і починається деформація частинок порошків. Спочатку сколюються всі уступи на поверхні частинок (тендітна деформація), потім, останні, під дією сили стискання затікають у пори (пружна та пластична деформації). Зі збільшенням тиску пресування ступінь деформації частинок порошку зростає і, як наслідок, збільшується кількість контактів між частинками порошку. При цьому, змінюється гранулометричний склад порошку – збільшується число зерен за рахунок дроблення та з'являються більш дрібні частинки за рахунок руйнування під дією високих напруг у місцях контакту [2].

Аналогічні положення, щодо процесів які проходять при ущільненні порошків, відображені у роботах Куніна Н.Ф., Юрченко Б.Д., Бережного А.С. та інші [3 - 5].

Технологія пресування порошкоподібних матеріалів передбачає отримання виробів з визначеними характеристиками щодо їх міцності та середньої густини. При проведенні аналізу процесів, що відбуваються при пресуванні зручно користуватися математичними виразами (рівняннями пресування), що розкривають функціональну залежність між тиском та густиною отриманого при цьому матеріалу ($\gamma - P$). За допомогою рівнянь пресування, для кожного порошку або групи споріднених по фізико-хімічним параметрам порошків можливо визначити найбільш економічні параметри режимів пресування [2, 3].

При визначенні впливу різних факторів на процеси пресування порошкових матеріалів використовують різні рівняння пресування [2 - 4]. Для порошкових мас, які використовуються в технології керамічних матеріалів, застосовується формула Бережного А.С., а для металічних порошків – формула, що запропонована Бальшеним М.Ю.

Основне рівняння Бережного А.С. має вигляд

$$П = a - b \cdot lg\, P\,, \qquad (1)$$

де $П$ – пористість, %; $a$ та $b$ – константи, які визначають певні властивості даного порошку; $P$ – тиск пресування, кг/см$^2$.

Бальшиним М.Ю. запропоноване рівняння, яке визначає кількісну залежність густини отриманого зразка від тиску пресування

$$lgP = - m\, lg\, \beta + lgP_{max}\,, \qquad (2)$$

де $P$ – тиск пресування; $P_{max}$ – максимальний тиск пресування, при якому пористість зразка наближається до нульового значення; $m$ – постійна, що враховує природу матеріалу; $\beta$ – відносний об'єм зразку.

З рівнянь пресування порошкових матеріалів які часто зустрічаються в іноземній літературі необхідно виділити рівняння Хекеля (*Heckel)* [3, 6]. Рівняння виражає залежність густини порошкових матеріалів від прикладеного тиску

$$ln\,[1/(1 - \rho)] = k \cdot P + A, \qquad (3)$$

де $\rho$ – відносна густина при тиску $P$; $P$ – прикладений тиск; $A$ та $k$ – константи.

З наведених рівнянь пресування можна констатувати, що вони, як правило, є апроксимацією екс-

периментально отриманих залежностей показника пресування – густини (відносної густини, пористості та ін.) від тиску пресування. При цьому, у своїй більшості, основні фізико-механічні характеристики отриманого матеріалу багато в чому будуть визначатися наступними операціями їх обробки, а саме режимами – випалу чи спікання (для керамічних і металевих порошків) або автоклавної обробки (для силікатних матеріалів). Тому, в більшості рівнянь пресування, критерій оцінки міцності матеріалу одержаного при пресуванні, практично не знайшло відображення.

Механічна міцність матеріалів отриманих методом пресування зростає по мірі збільшення ступеню ущільнення. На значення цього параметру впливають різні фактори: розмір частинок порошку, пружно-пластичні властивості і головне – сили взаємодії між складовими частинками порошку [1 - 3, 5]. Для в'яжучих контактно-конденсаційного твердіння процес пресування повинен забезпечити ущільнення матеріалу достатнього для утворення між частинками порошку фазових контактів [1]. При цьому, кількість таких контактів буде визначати основні фізико-механічні властивості отриманого матеріалу (міцність, водостійкість та ін.).

З відомих математичних рівнянь які відображають залежність міцності матеріалів отриманих методом пресування від тиску можливо виділити наступні.

Так, для мало пористої кераміки запропоновано емпіричне рівняння

$$\sigma = \sigma_0 (1 - \varepsilon)^m, \qquad (4)$$

де $\sigma$ – міцність при стиску; $\sigma_0$ – межа міцності, матеріалу отриманого екстраполяцією до $\varepsilon = 0$; $\varepsilon$ – доля пористості в об'ємі матеріалу; $m$ – коефіцієнт.

Белоусовим А.А. [3] запропонована формула

$$lg\sigma = \alpha\,[(\lg)\,P - lg\,P_0) + lg\sigma_0, \qquad (5)$$

або

$$\sigma\,P^{-\alpha} = const, \qquad (6)$$

де σ – міцність на стиск, МПа; $P$ – тиск пресування, МПа; $P_0$ – початковий тиск пресування, який відповідає міцності зразка 0,2 МПа; $\sigma_0$ – початкова міцність при тиску 0,2 МПа; $\alpha$ – константа.

Оскільки суттєва відмінність виробів виготовлених з в'яжучих контактно-конденсаційного твердіння є утворення штучного каменя, в якому їх міцність та повна водостійкість формується відразу після пресування, без послідуючої термічної обробки, визначення залежності $\sigma - P$ для таких матеріалів має практичний інтерес.

Відповідно до [2 - 4] процес пресування порошкоподібних матеріалів проходить в три стадії. З урахуванням процесів, які обумовлюють твердіння контактно-конденсаційних в'яжучих найбільш ефективною, є друга стадія процесу ущільнення, при якій робота затрачена на ущільнення матеріалу до заданої щільності буде мінімальною, оскільки повністю припадає на ущільнення матеріалу без його руйнування. Визначення інтервалів такої зони дозволить при заданих значеннях міцності матеріалу та середньої густини, визначати необхідний робочий тиск пресування при виробництві виробів.

Для визначення оптимальних значень тисків пресування при отриманні виробів на основі в'яжучих контактного твердіння в якості дослідних систем були використані дані експериментальних досліджень, які отримані на зразках виготовлених на основі гідросилікатів кальцію з використанням в якості вихідних компонентів вапна та золи-винесення ТЕС, які відрізняються кількісним співвідношенням. Так для суміші 1 це співвідношення складає 1:2, для суміші 2 – 1:4

**Результати та їх обговорення**

На рис. 1 представлені залежності середньої густини зразків виготовлених із сумішей 1 та 2 від тиску пресування в звичайній (а) та логарифмічній системі координат (б). Характери кривих в логарифмічних координатах близькі до прямих і можуть бути записані у вигляді рівнянь (коефіцієнт регресії $R^2 = 0{,}9985$)

$$\text{для суміші 1: } y_1 = 0{,}113x + 3{,}012; \qquad (7)$$

$$\text{для суміші 2: } y_2 = 0{,}085x + 3{,}098. \qquad (8)$$

Визначені рівняння в математичній інтерпретації мають наступний вигляд

$$lg\gamma = \alpha_{\text{пр}}\, lg\frac{P}{P_0} + lg\,\gamma_0, \qquad (9)$$

або

$$\gamma\,P^{-\alpha_{\text{пр}}} = const, \qquad (10)$$

де γ – середня густина; $P$ – тиск пресування, МПа; $P_0$ – мінімальний тиск пресування; $\gamma_0$ – середня густина зразків при $P_0$; $\alpha_{пр}$ – постійна пресування для кожної суміші, яка визначається за формулою

$$\alpha_{\text{пр}} = \frac{lg\frac{\gamma}{\gamma_0}}{lg\frac{P}{P_0}}, \qquad (11)$$

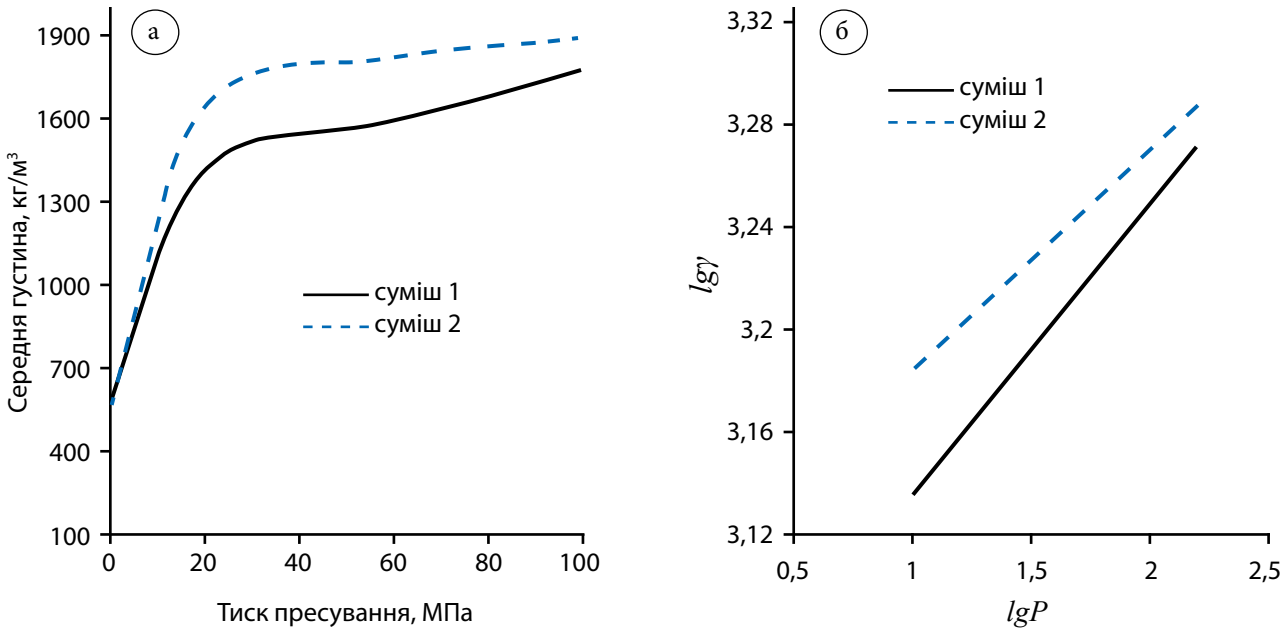



Рис. 1. Залежності середньої густини зразків від тиску пресування в звичайній (а) та логарифмічній системі координат (б)

Для суміші 2 постійна пресування ($\alpha_{пр}$) має значення 0,085, а для суміші 1 – 0,113.

З урахуванням специфічних властивостей в'яжучих контактно-конденсаційного тверднення, у практичному плані значний інтерес представляє встановлення залежності значень механічної міцності, одержуваного матеріалу, від тиску пресування.

Для цього був проведений аналіз залежності міцності при стиску зразків виготовлених з сумішей 1 та 2 від тиску пресування. Аналіз цих залежностей показує, що вони носять лінійний характер і можуть бути записані у вигляді рівнянь.

Так для зразків виготовлених з суміші 2 рівняння має вигляд

$$\sigma_2 = 0{,}3788\ P + 0{,}875$$
(коефіцієнт регресії $R^2 = 0{,}9927$), (12)

для зразків виготовлених з суміші 1

$$\sigma_1 = 0{,}2975\ P + 1{,}45$$
(коефіцієнт регресії $R^2 = 0{,}9966$), (13)

де σ – міцність на стиск, МПа; $P$ – тиск пресування при отриманні зразків, МПа.

Результати розрахунків проведених за формулами (12) та (13) приведені на рисунку 2. Аналіз значень, отриманих експериментально та розрахунковим методом, залежності σ – $P$, свідчать про їх достатньо високий ступінь співпадіння за значеннями.

Практичні значення отриманих рівнянь пресування полягають в тому, що вони дозволяють вибрати значення тиску пресування для отримання стінових матеріалів в межах існуючих для них марок, а саме від М75 до М300 і отримання виробів з заданими фізико-механічними властивостями (середньою густиною, водопоглиненням та ін.).

Суттєвою відмінністю виробів з в'яжучих контактно-конденсаційного твердіння, є зростання міцності у часі, на відміну від виробів виготовлених за автоклавною технологією. Визначення цих закономірностей, а саме зміну міцності в часі та в залежності від умов твердіння має практичний інтерес. Так, на рис. 2 б представлена залежність σ – $P$ для зразків у віці 28 діб.

Крім цього, практичний інтерес матимуть встановлені залежності зміни параметрів міцності на стиск від середньої густини, тобто залежність виду γ – σ. Встановлення такої залежності можливо або за рахунок рішення системи рівнянь, які відображають встановлені раніше залежності γ – $P$ та σ – $P$ для кожного з видів дослідних композицій, або визначання такої залежності за даними отриманими експериментально.

На рисунку 3 представлені залежності середньої густини зразків від їх міцності на стиск, які були отримані відразу після пресування. Вказані залеж-

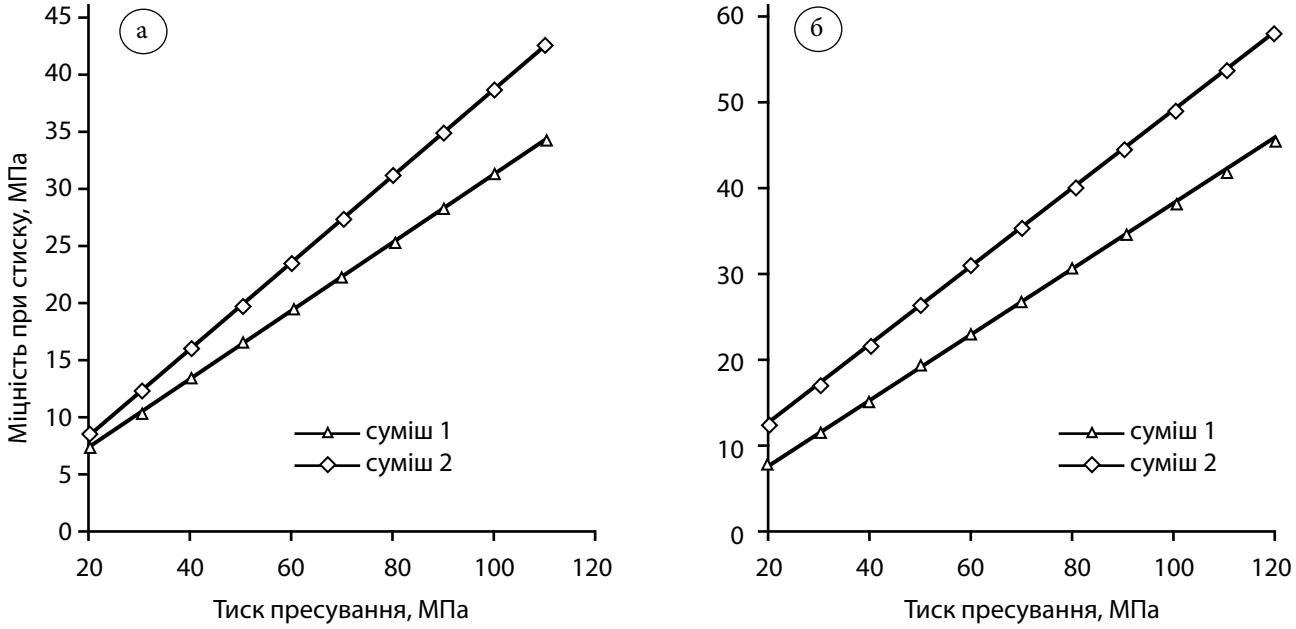



Рис. 2. Залежності начальної (відразу після пресування) міцності на стиск зразків від тиску пресування розрахованих за формулами (а) та через 28 діб твердіння (б)

ності мають лінійний характер, їх можна відобразити у вигляді наступних рівнянь. Для зразків виготовлених з суміші 2 ця залежність має вигляд

$$\gamma_2 = 14{,}642 \cdot \sigma + 1310{,}7$$
(коефіцієнт регресії $R^2 = 0{,}9974$), (14)

а для зразків виготовлених з суміші 1

$$\gamma_1 = 8{,}1971 \cdot \sigma + 1596{,}5$$
(коефіцієнт регресії $R^2 = 0{,}975$). (15)

Графічні відображення визначених рівнянь $\gamma - \sigma$ приведені на рис. 3.

Встановлені залежності, які визначають основні параметри отриманих матеріалів від тиску пресування були визначені в досить широкому діапазоні тисків пресування – від 20,0 до 100,0 МПа. Вказаний діапазон тисків має практичне застосування в різних галузях промисловості, в т.ч. при виробництві штучних будівельних матеріалів (наприклад, в технології гіперпресування). Тому визначення оптимальних значень цього параметру при виготовленні стінових виробів на основі в'яжучих контактно-конденсаційного твердіння є визначальним.

Як було відмічено раніше, процес ущільнення порошкоподібних речовин при пресуванні проходить три стадії. З аналізу робіт [2 - 4, 6] що до визначення ефективності дії тисків на основні фізико-механічні властивості матеріалів отриманих методом пресування, є друга стадія, процес ущільнення при якій проходить за рахунок пластичних деформацій. З існуючих рівнянь пресування, що дають можливість розділити вказані процеси пресування на певні стадії, є рівняння Хекеля.

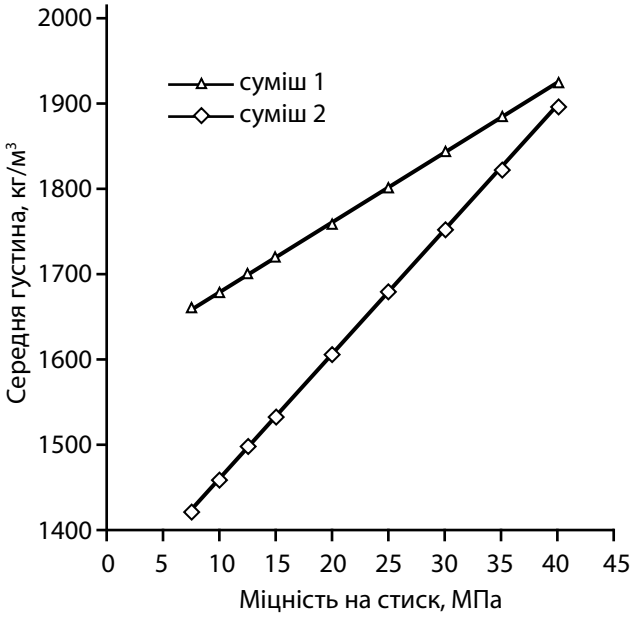



Рис. 3. Залежності середньої густини зразків від міцності на стиск випробуваних відразу після пресування

Для визначення основних параметрів рівняння Хекеля у графічному вигляді були використані дані отримані експериментально та рахунковим методом.

На рис. 4 приведена залежність відносної густини зразків від тиску пресування. Основні значення складових рівняння Хекеля становлять: $\alpha$ – $14^0$ 60', $k$ = 0,2608, $A$ = 1,63, вихід тиску ($P_y$) = $1/k$ = 1/0,2608 = 3,834, $\rho_o$ = 0,332, $\rho_B$ = 1,308.

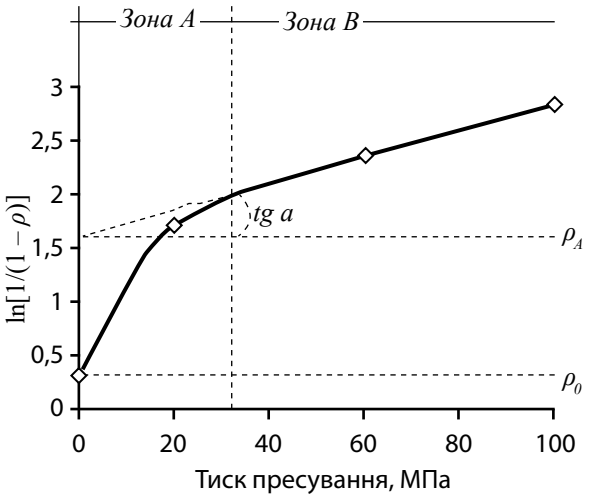



Рис. 4. Залежність відносної густини зразків від тиску пресування визначених за рівнянням Хекеля

Значення виходу тиску $P_y$ має низьке значення, що вказує на низький опір дії тиску, і добре ущільнення та легкий стиск матеріалу. З графіку видно, що починаючи з тиску 32 МПа існує практично лінійна залежність відносної густини зразків від прикладених тисків. Це вказує на те, що ущільнення головним чином проходить за рахунок пластичної деформації. Параметр $\rho_o$ характеризує початок фази ущільнення, яке проходить за рахунок перебудови та фрагментації часток, і характеризує момент, коли дія тиску дорівнює нулю. Чим більше значення $\rho_0$, тим більша ступінь упаковки.

Лінійна ділянка рівняння Хекеля, яка характерна для пластичної деформації матеріалів починається при тиску вище 32,0 МПа. В діапазоні вибраних в дослідженнях тисків пресування до 100,0 МПа вона має лінійну залежність. Таким, чином у вибраному діапазоні визначено тільки дві зони характерні для рівняння Хекеля – зону А та початок зони В. Для визначення тисків пресування, які характеризують кінець зони В та початок зони С – зони дії пружних деформацій, було побудоване графічне рівняння Хекеля за результатами значень середньої густини зразків від тиску пресування визначених за формулою (10).

**Висновки**

Отримані дані для тиску пресування, які характеризують дію пластичних деформацій (зона В), для дослідних сумішей знаходиться в інтервалі від 32,0 МПа до 158,0 МПа. Збільшення тиску вище вказаного призводить до переходу пластичних деформацій в пружні деформації, при яких ущільнення проходить за рахунок руйнування часток під дією високих тисків. Таким чином для дослідних сумішей на основі в'яжучих контактно-конденсаційного твердіння встановлено, що для забезпечення максимально ефективної дії тисків (які забезпечують пластичні деформації при ущільненні і забезпечують найбільш щільну упаковку частинок порошку), існує межа робочих тисків в інтервалі від 40 до 150 МПа.

**References**

1. *Глуховский, В.Д., Рунова, Р.Ф., Максунов, С.Е.* Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. – К.: Вища школа. – 1991. – 243 с.
2. *Попильский, Р.Я., Пивинский, Ю.Е*. Прессование порошкообразных керамических материалов. – М.: Металлургия. – 1983. – 176 с.
3. *Белоусов, В.А., Вальтер, М.Б.* Основы дозирования и таблетирования лекарственных порошков. – М.: Медицина. – 1980. – 216 с.
4. *Кунин, Н.Ф., Юрченко, Б.Д.* Закономерности уплотнения порошков из различных материалов. Порошковая металлургия. – №. 6 (18). – 1963. – С. 3 - 10
5. *Тимашев, В.В., Сулименко, Л.М., Альбац, Б.С.* Агломерация порошкообразных силикатных материалов. – М.: Стройиздат. – 1978. – 136 с.
6. *Oluwatoyin, A.* Odeku and Oludele A. Itiola. Compaction Properties of Three Types of Starch. ServicesIranian Journal of Pharmaceutical Research 6. – 2007. – С. 17 - 23.

# Technological features of thick-film electric heating elements

Ye.Ya. Telnikov, O.M. Nedbailo (0000-0003-1416-9651), O.G. Chernyshyn (0000-0001-7702-894X)

*The State Enterprise "Engineering Center «Drying»" Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine, str. Bulakhovskogo, 2, Bldg. 2, Kyiv, 03164, Ukraine*
*Tel.: +380444240279, tel./fax +380444243283*
*E-mail: icsushka@gmail.com*

*Article info: received 18.02.2020, revised 02.03.2020, accepted 27.03.2020*

*Telnikov, Ye.Ya., Nedbailo, O.M., Chernyshyn, O.G. (2020) Technological features of thick-film electric heating elements 1(46), DOI: 10.26909/csl.1.2020.2*

The article deals with the technical parameters of thick-film heating elements, the peculiarities of their operation, as well as the scope of use in household and industrial heat-generating electrical devices.

The world is constantly researching the possibility of developing heating elements without the aforementioned disadvantages of tube thermal elements, which allow more efficient use of consumed electricity, which leads to significant savings. A new type of heat to heat converter is proposed in this direction. The use of this converter - the heating element – in various industrial and household products can save up to 30 % of electricity consumption.

At the heart of the design of the heating element is a developed system of different properties of composite nanostructured materials – pastes. On the basis of this system of materials the technology of production of new heating elements with unique properties was created. The heating element is made by screen printing (silk screening) of special composite materials on a dielectric or metal substrate with their subsequent heat treatment. Dielectric, resistive, dielectric layers are sequentially applied to a flat substrate of any configuration, but can also be applied to cylindrical surfaces.

Purposeful formation of a conductive structure in the resistive layers of thick-film heating elements and the ability to influence the properties of the nanoscale layer between the particles of the conductive phase allowed to create a group of materials, and on their basis, a series of heating elements with the properties of the technical intellect, environment. The technology for production of heating elements with self-regulation of parameters for wide values of supply voltage, thermal power, and specific heat dissipation power (surface heat flux density) has been developed.

One of the significant advantages of the technology is the absence in the resistive paste of expensive and scarce precious metals and their compounds, which are part of similar pastes, offered by leading manufacturers in the world. Due to this, the cost of manufacturing such pastes is substantially lower than that of the world.

Key words: metal-ceramic compositions, thick-film heating elements, nanostructured materials, pastes.

# Технологічні особливості товстоплівкових електронагрівальних елементів

Е.Я. Тельников, О.М. Недбайло, О.Г. Чернишин

*Державне підприємство «Інженерний центр «Сушка»» Інституту технічної теплофізики НАН України, Київ, Україна*

У статті розглядаються технічні параметри товстоплівкових нагрівальних елементів, особливості їхньої експлуатації, а також сфера використання в побутових і промислових тепловиділяючих електричних пристроях.

**Вступ**

Одним з головних елементів теплових приладів є нагрівальний елемент. У промисловій та побутовій техніці використовується безліч різновидів трубчастих електронагрівачів (ТЕНів). В основі їх конструкцій використовуються дроти з високим електричним опором і температурою плавлення (вольфрам, ніхром і інші сплави), що запресовані в діелектричному шарі і вставлені в металеву трубку. Дана конструкція нагрівального елементу має низку істотних недоліків:

- погана теплопровідність від нагрівального дроту до поверхні ТЕНу, що веде до перегрівання дроту, що пришвидшує його зношеність;
- недостатня захищеність дроту від контакту з повітрям, що веде до його окислення і можливого передчасного виходу з ладу;
- невисока питома поверхнева потужність розсіювання теплоти.

Однак високий ступінь електробезпеки і можливість виготовлення гнучких трубок різних конфігурацій забезпечили ТЕНам різнобічне застосування в промисловості і побутовій техніці для перетворення електричної енергії в теплоту.

У світі постійно проводяться наукові дослідження щодо можливості розроблення нагрівальних елементів без вищезазначених недоліків ТЕНів, що дозволяють більш ефективно використовувати споживану електроенергію, що призводить до суттєвої її економії. У цьому напрямку пропонується новий тип перетворювача електричної енергії в теплоту. Використання даного перетворювача – нагрівального елемента – в різних промислових і побутових виробах дозволяє економити споживання електроенергії до 30 %.

**Матеріали та методи досліджень**

В основі конструкції нагрівального елементу лежить розроблена система різних за своїми властивостями композиційних наноструктурних матеріалів – паст. На основі цієї системи матеріалів створена технологія виробництва нових нагрівальних елементів з унікальними властивостями. Нагрівальний елемент виготовляється методом трафаретного друку (шовкографія) спеціальних композиційних матеріалів на діелектричну або металеву підкладку із подальшою їх термообробкою. Діелектричний, резистивний, діелектричний шари послідовно наносяться на плоску підкладку будь-якої конфігурації, але можуть наноситись також і на циліндричні поверхні.

При виготовленні нагрівального елементу (НЕ) використовуються 4 типи порошкових композицій у вигляді паст:

1. Діелектрична №1 – створює діелектричний шар на металевій підкладці з жаростійкої стали. Шар товщиною 150 мкм витримує на пробій не менше 2500 В прикладеної різниці потенціалів.
2. Діелектрична №2 – для формування захисного шару на резистивних доріжках. Вона ізолює матеріал резистивного шару від взаємодії з киснем повітря та іншими інгредієнтами навколишнього середовища при робочих режимах, що збільшує довговічність експлуатації НЕ в десятки разів у порівнянні з традиційними ТЕНами.
3. Резистивна – основний матеріал у виробництві товстоплівкових нагрівальних елементів, що представляє собою суміш порошків різних за властивостями інгредієнтів, диспергованих в органічному сполучному. Змінюючи співвідношення і склад інгредієнтів в пасті вдається отримати набір композиційних матеріалів із необхідним комплексом параметрів. Матеріалами струмопровідної фази резистивних паст є борид перехідних, лужно- і рідкоземельних металів
4. Контактна – низькоомна струмопровідна композиція для закріплення струмопідводів до резистивного шару. Матеріал контактної пасти – тринікеля борід.

Одним з істотних переваг технології є відсутність в композиційних резистивних пастах дорогих і дефіцитних дорогоцінних металів та їх сполук, що входять в склади аналогічних паст, запропонованих провідними виробниками в світі. Завдяки цьому собівартість виготовлення таких паст істотно нижче світових аналогів [1].

На основі цієї системи матеріалів створена технологія виробництва нових нагрівальних елементів із наступними властивостями:

- підкладки нагрівачів – метал (сталь типу AISI430, аналог 12Х17), кераміка типу ВК94;
- композиційні пасти – ТУ У 24.7-14307699-001-2003 (діелектрична, резистивна, контактна);
- можливі габаритні розміри нагрівачів (обмежені наявним обладнанням):
  - довжина 1 - 500 мм;
  - ширина 1 - 300 мм;
  - товщина 0,5 - 8 мм;
  - циліндр Ø2 - 50 мм (довжина 10 - 450 мм).
- напруга живлення – 1,5 В - 720 В постійного або змінного струму;
- питомий поверхневий опір резистивного шару – 0,05 - 50 Ом/квадрат;
- зміна опору в процесі експлуатації за 10000 годин – не більше 2 %;
- пробивна напруга діелектричних шарів – не менше 2500 В;
- максимальна питома поверхнева потужність розсіювання – до 50 Вт/см$^2$;
- максимальна робоча температура – 650 ºС.

Основними перевагами нагрівачів є знижене енергоспоживання, підвищена надійність та спрямованість теплового потоку. Такі нагрівачі представляють собою металеву з діелектричним покриттям підкладку товщиною 1…8 мм практично будь-якої геометричної конфігурації (рис. 1). На підкладці друкарським способом наноситься малюнок (також будь-якої конфігурації) резистивною струмопровідною пастою, що представляє собою розвинений контур електричного кола опору, що

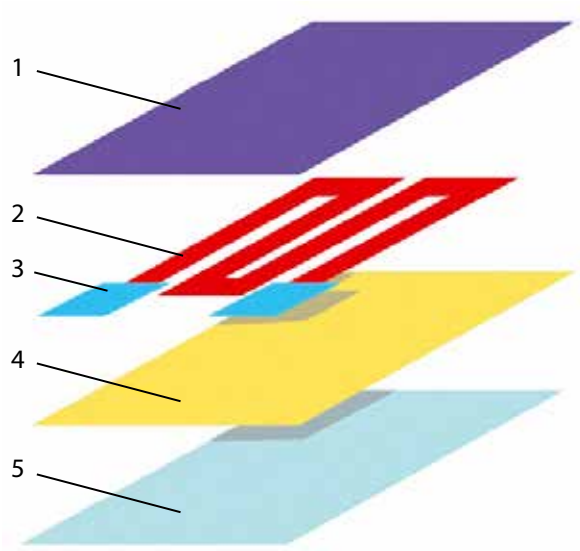



Рис. 1. Конструкція товстоплівкового нагрівального елемента
1 – захисний діелектричний шар;
2 – резистивний шар у вигляді плівкової доріжки;
3 – контактна паста; 4 – діелектричний шар;
5 – сталева або керамічна підкладка

надійно ізольований як від основи, так і від зовнішнього середовища.

Для виготовлення нагрівальних елементів (рис. 2) використовується комплект сумісних струмопровідних (ПК), резистивних (ПРН) і діелектричних (ПД) паст. Пасти ПД використовуються для виготовлення склоподібних покриттів (емалей) на металевих підкладках або захисних діелектричних покриттях на електропровідних шарах.

Пасти ПРН використовуються для виготовлення резистивного шару нагрівальних елементів.

Пасти ПК використовуються для приєднання дротових або стрічкових контактів, а також пластин



Рис. 2. Фото типового нагрівального елементу

або шайб із латуні до контактних площадок нагрівальних елементів на підкладках з кераміки та металу.

Температура формування всіх шарів нагрівального елементу складає понад 800 ºС. Термообробка проводиться в повітрі. Для додавання порошковим композиціям друкарських властивостей до їхнього складу вводиться органічна рідка сполука, що повністю видаляється в процесі термообробки.

В якості підкладок для нанесення шарів можуть використовуватися жароміцні стали типу AISI - 409, AISI - 430, кераміка (оксидна і безоксидна), склокераміка, фарфор, скло і ряд інших діелектричних матеріалів. Загальна товщина сформованих шарів НЕ не перевищує 250 мкм.

У процесі термообробки нанесених на підкладку резистивних матеріалів відбувається:

- перша стадія – організація струмопровідної структури в процесі видалення органічного наповнювача;
- друга стадія – визначає положення кожної частинки в шарі. При цьому відбувається плавлення скла. Зі збільшенням температури випалу в'язкість скла зменшується. Відбувається процес формування струмопровідної структури;
- третя стадія – стадія фіксування – утворення струмопровідної структури в процесі кристалізації скла;
- четверта стадія – визначає адгезію до підкладки і цілісність резистивного шару. Відбувається охолодження шару.

Управління властивостями резистивних шарів здійснюється наступним чином (основні прийоми):

- використання струмопровідної фази із відмінними електрофізичними властивостями;
- зміна співвідношення кількості скла і струмопровідної фази в композиціях;
- застосування порошків скла і фази різної дисперсності;
- варіювання температурно-часовим режимом термообробки (у визначеному діапазоні, що задається властивостями скла);
- використання легуючих добавок, що здійснюють вплив на фізико-хімічні процеси під час термообробки.

**Результати та їх обговорення**

Кінцевою метою є отримання резистивної плівки завтовшки 10 ÷ 100 мкм, в скляній матриці якої певним чином розташовані частинки струмопровідної фази.

Вони можуть:

- бути майже дотичні одна одній;
- вистроюватись в ланцюжки;

- утворювати конгломерати із дрібних частинок струмопровідної фази;
- розташовуватись майже рівномірно по всьому об'єму шару.

Можливе поєднання декількох структур в одному зразку.

Приклади можливих структур резистивних плівок показані на рис. 3 (фото з оптичного мікроскопу Neofot-2 x1000).

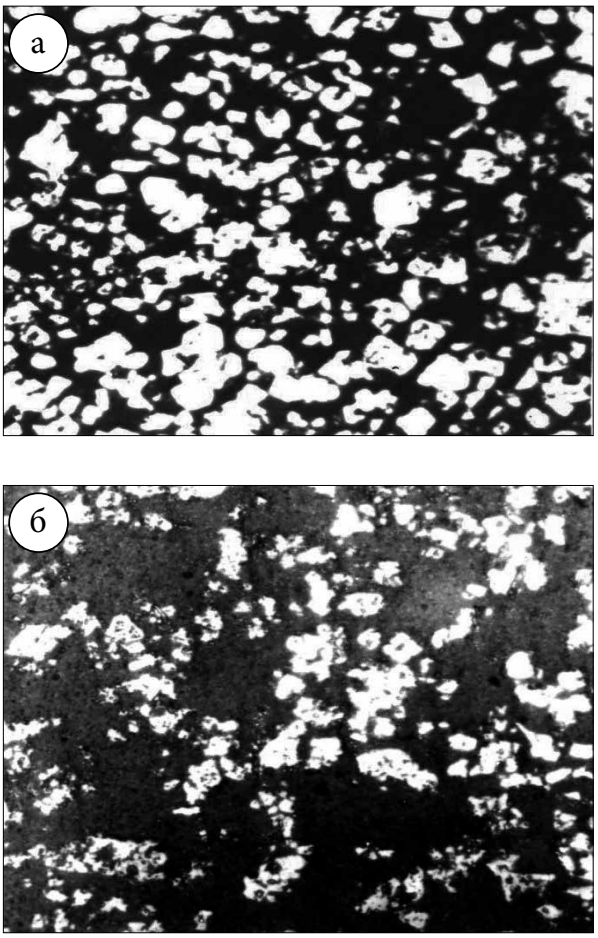



Рис. 3. Композиція структур резистивних плівок: а) з 40 мас. % скла; б) з 60 мас. % скла

При цьому резистивний шар представляє собою складну гетерогенну неупорядковану систему, що містить області з металевим характером провідності і діелектричні ділянки. Електропровідність в таких системах є суперпозицією металевого типу в провідній фазі і активаційного через прошарок поміж частинками.

Залежно від складу, об'ємної частки компонентів, режиму термообробки в структурі плівки переважають або безперервні ланцюги провідних частинок із щільними контактами, або ланцюги з частинок, розділених діелектричними прошарками. У другому випадку, електричні властивості плівок визначаються домінуючим механізмом перенесення заряду крізь утворені прошарки зі скла і оксидних плівок із частинками струмопровідної фази. Для середньо і високоомних плівок основними механізмами перенесення заряду крізь прошарок є стрибковий або стрибково - пастковий, а для низькоомних переважає тунелювання (в тому числі резонансне).

Теоретичний розрахунок показав, що величина середньої товщини прошарка поміж частинками струмовпровідної фази в шарі, що визначена в широкому інтервалі значень електричного опору плівок, може становити величину в межах 2 ÷ 150 мкм.

При цьому склад і властивості прошарку формуються в процесі взаємодії розплавленого скла із оксидними плівками частинок струмопровідної фази і легування композицій.

Змінюючи як відстані між частинками струмопровідної фази, так і склад прошарку, вдається регулювати, в певних межах, величину питомого електричного опору резистивних плівок і значення температурного коефіцієнта електроопору (ТКО).

Основними фізичними параметрами, що визначають форму потенційного бар'єра в процесі електропереносу і його властивості, є значення роботи виходу провідника (струмопровідної фази), діелектрика (прошарку) і величина електронної спорідненості в склі.

У розглянутих низькоомних композиціях, на основі яких виготовляються НЕ, електроперенос через прошарок здійснюється за допомогою носіїв, що інжектовані з струмопровідної фази.

У низькоомних композиціях має місце велика різниця потенціалів і мала товщина прошарку, що забезпечує інжекцію носіїв до зони струмопровідності. При цьому ТКО позитивний і наближений до значення ТКО матеріалу струмопровідної фази.

Підтвердженням основного впливу властивостей матеріалу струмопровідної фази на параметри низькоомних резистивних плівок на їх основі служать їхні близькі значення ТКО, коефіцієнтів Холла і термоелектрорушійної сили. Це пояснюється наявністю зонних містків між частинками. Відповідний електричний зв'язок між частинками обумовлює переважання індуктивного опору над ємнісним в області високих частот.

Низькоомні резистивні композиції дозволили створити нагрівальні елементи з металевим типом провідності і позитивним ТКО, близьким до такого у металоподібної струмопровідної фази і, як наслідок, чутливих до змін навколишнього середовища.

Зі збільшенням температури електроопір НЕ збільшується (рис. 4), що призводить до зменшення струму і споживаної енергії [2].

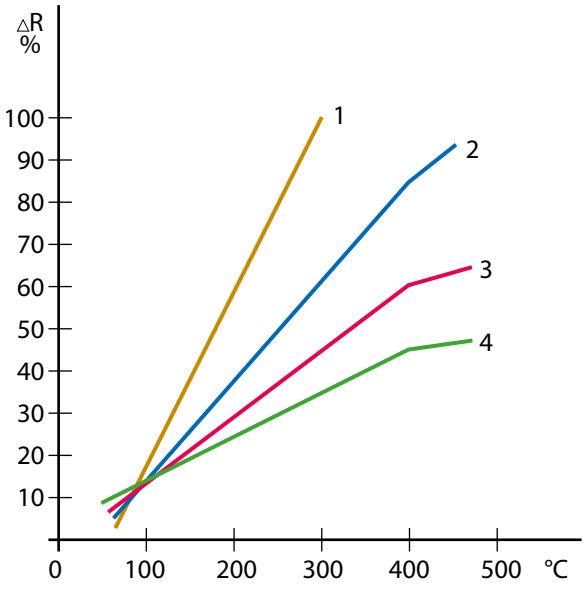



Рис. 4. Зміна опору розроблених резистивних паст в залежності від температури:
1 – 0,1 Ом/кв; 2 – 0,2 Ом/кв; 3 – 1,0 Ом/кв;
4 – 2,0 Ом/кв

У разі зменшення температури НЕ завдяки контакту із теплоприймачем його опір зменшиться, а електрична потужність зростатиме, поки не встановиться тепловий баланс поміж ними. При створенні НЕ враховуються умови експлуатації та особливості конструкції, що дозволяє уникнути його руйнування до встановлення балансу, особливо в умовах відсутності тепловідведення.

У плоских нагрівальних елементів, на відміну від ТЕНів, 99 % теплоти розподіляється тільки в двох напрямках. Таким чином, площина елемента, що передає теплоту в напрямку робочої поверхні, збільшується в десятки разів. При цьому тепловим бар'єром є діелектричний прошарок між резистивним матеріалом і робочою поверхнею, що у НЕ на порядок менший за такий у більшості конструкцій ТЕНів (товщина діелектричного шару на металевій підкладці не більше 250 мкм, у ТЕНів вона складає від 3 мм).

У конструкціях з НЕ, використовуючи теплоізоляційний матеріал або відбивну поверхню з боку резистивного шару, вдається спрямувати тепловий потік з протилежного боку на робочу поверхню нагрівача.

Таким чином, більш ефективне використання теплоти призводить до можливості створення теплотехнічних виробів із такими ж експлуатаційними характеристиками, що і у конструкціях на основі ТЕНів, але при меншому питомому споживанні електричної енергії.

## Висновки

Цілеспрямоване формування струмопровідної структури в резистивних шарах товстоплівкових нагрівальних елементів і можливість впливати на властивості нанорозмірного прошарку між частинками струмопровідної фази дозволило створити групу матеріалів, та на їхній основі, серії нагрівальних елементів із властивостями технічного інтелекту, тобто самостійною зміною параметрів нагрівального елементу у відповідності до параметрів навколишнього середовища. Розроблено технологію для виготовлення нагрівальних елементів із саморегулюванням параметрів для значень напруги живлення від 1,5 до 750 В, тепловою потужністю від декількох Ват до 10 кВт та питомою потужністю розсіювання теплоти (поверхневою густиною теплового потоку) до 50 Вт/см$^2$.

Особливості конструкції НЕ і малі зайві втрати теплоти при теплопередачі в теплотехнічних виробах дозволяє знизити споживання електроенергії в цілому до 30 %.

## References

1. *Тельников, Е.Я., Хмара, И.А., Чернышин, А.Г., Недбайло, А.Н.* Исследование электрофизических свойств толстопленочных электродов на пьезокерамике в особых условиях. Кераміка: наука і життя. – 2019. – №1 (42). – С. 26 - 31. DOI: 10.26909/csl.2.2019.4.

2. *Тельников, Е.Я., Чернышин, А.Г., Недбайло, А.Н., Хмара, И.А.* Структура и механизм электропроводности резистивных композиций для толстопленочных металлокерамических нагревательных элементов. Кераміка: наука і життя. – 2019. – №2 (43). – С. 14 - 18. DOI: 10.26909/csl.2.2019.4.

# The research of the effect of oxidizing agents on the burning process of the carbon-containing component of ceramic masses and their firing properties

L.P. Shchukina (0000-0002-5817-4279), S.L. Lihezin (0000-0002-1097-1594),
M.I. Ryshchenko (0000-0001-9294-1761)

*National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 2, Kirpichova St., Kharkiv, 61002, Ukraine*
*Tel.: +380577076482*
*E-mail: milinvest@meta.ua*

*Article info: received 29.12.2019, revised 21.01.2020, accepted 20.02.2020*

*Shchukina, L.P., Lihezin, S.L., Ryshchenko, M.I. (2020) The research of the effect of oxidizing agents on the burning process of the carbon-containing component of ceramic masses and their firing properties 1(46), DOI: 10.26909/csl.1.2020.3*

The efficiency of using different oxidizing agents to intensify the burnout of the organic component of ceramic masses is investigated. The ceramic masses contained coal flotation wastes with a high carbon content as a fuel-mineral additive. Various inorganic salts, which are oxygen donors during the firing of ceramic masses and form oxidizing agents $O_2$, $NO_2$, $N_2O$ during their thermal decomposition, are considered. A new calculation method for determining the content of an oxidizing salt in a ceramic mixture is proposed. This method takes as a basis the amount of «effective oxygen» that released during the thermal decomposition of the oxidizing agent, but not its mass, as it was before. The method allows calculating the rational content of an oxidizing agent necessary for efficient combustion of the carbon component of fuel-mineral additives. When calculating, it is necessary to take into the composition of the organic part of the additive, its content in the ceramic mass and the degree of carbon oxidation. Calculation of the rational content of the oxidizing agent according to this method allows avoiding its excessive and economically unreasonable use. The effect of oxidizing agents and their combinations on the burnout of the carbon component and the firing properties of the masses for wall ceramics is studied. The masses contained 15 % of coal flotation waste with a carbon content of 29 %. It was found that the use of oxidizing agents accelerates the burnout of the organic part of the masses, improves the appearance and mechanical properties of ceramic samples. The use of combined oxidizing agents with different decomposition temperatures makes it possible to create an oxidizing medium in a wider temperature range. This positively effects on the mechanical properties of ceramics. The optimal combinations of oxidizing agents $NH_4NO_3$+$Ca(NO_3)_2$ and $NH_4NO_3$+$NaNO_3$, which made it possible to obtain ceramic samples with a compressive strength 10 MPa, were determined. This mechanical strength meets the requirements of the State Standard of Ukraine B M.2.7-61: 2008 in part of ordinary brick of the M100 brand.

Key words: wall ceramics, coal flotation wastes, fuel-mineral additive, oxidizing agents, firing intensification.

# Дослідження впливу окисників на процес вигоряння вуглевмісного компонента керамічних мас та їх випалювальні властивості

Л.П. Щукіна, С.Л. Лігезін, М.І. Рищенко

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна*

Досліджена ефективність використання різних окисників для інтенсифікації вигоряння органічного компоненту керамічних мас, що містили високовуглецеві відходи флотації вугілля як паливно-мінеральну добавку. Розглянуто ряд неорганічних солей, які є донорами кисню при випалі мас, і утворюють агенти-окисники ($O_2$, $NO_2$, $N_2O$) при їх термічному розкладі.

Запропонована нова розрахункова методика для визначення вмісту солі-окисника в керамічній шихті, яка бере за основу кількість «ефективного» кисню, що може бути виділена в результаті термічної обробки окисника, а не його масу, як це було раніше. Методика дозволяє розраховувати раціональну кількість будь-якого окисника,

необхідну для ефективного вигоряння вуглецю паливно-мінеральної добавки з урахуванням речовинного складу органічної частини добавки, її вмісту в масі та заданого ступеня окиснення вуглецю. Визначення раціональної кількості окисника за даною методикою дозволяє уникнути його надмірного та економічно необґрунтованого використання.

Вивчено вплив окисників та їх комбінацій на процес вигоряння вуглецю у взаємозв'язку з випалювальними властивостями керамічних мас для стінової кераміки, що містили 15 % відходів флотаційного збагачення кам'яного вугілля з вмістом вуглецю 29 %. Встановлено, що використання окисників пришвидшує вигоряння органічної частини мас, покращує зовнішній вигляд і механічні властивості зразків. Застосування комбінованих окисників з різними температурами розкладу дозволяє створити окислювальне середовище у більш широкому температурному інтервалі при випалі, що позитивно впливає на механічні властивості кераміки. Визначені оптимальні комбінації окисників $NH_4NO_3$+$Ca(NO_3)_2$ і $NH_4NO_3$+$NaNO_3$, які дозволили отримати керамічні зразки з межею міцності при стиску на рівні 10 МПа, що відповідає вимогам стандарту ДСТУ Б В.2.7-61:2008 на рядову цеглу марки М100.

**Вступ**

Важливою задачею керамічного сектору промисловості є зниження енерговитрат, які складаються з витрат на електроенергію та паливо у співвідношенні майже 1:4 [1]. В Україні керамічні підприємства використовують переважно імпортний природний газ, що пояснює високий рівень виробничих енерговитрат та робить актуальним питання переорієнтації на власні первинні енергетичні ресурси.

У паливно-енергетичному балансі України єдиною енергетичною сировиною, запаси якої можуть задовольнити сьогоднішні внутрішні потреби й забезпечити потреби промисловості на багато років уперед, є вугілля. При цьому в структурі світових запасів вуглеводневої викопної сировини вугілля становить 67 %, нафта – 18 % і газ – 15 %, а в Україні відповідно 94,5 %, 2 % і 3,6 % [2]. Такий розподіл енергетичної сировини робить доцільним перехід керамічних підприємств, зокрема виробництв стінової кераміки, на твердопаливний вугільний випал, що можливо як в кільцевих, так і тунельних печах при застосуванні адаптованих систем згоряння палива. В напрямку запровадження таких систем на ринку обладнання працює відома іспанська компанія Beralmar, яка пропонує патентовані комплекси випалу з використанням вугілля, нафтового коксу, біомас або їх сумішей, які успішно функціонують в Європі, Америці, Азії [3].

При використанні твердопаливного вугільного випалу також береться до уваги необхідність скорочення витрат палива, що можливо шляхом заміщення частини необхідного на випал вугілля паливно-мінеральною добавкою безпосередньо в керамічні маси. В цьому напрямку перспективним є використання відходів вуглезбагачення – техногенного продукту, в якому вміст негорючих компонентів більш високий, ніж у чистого палива. Теплотворність відходів вуглезбагачення знаходиться в межах 4900 - 6700 ккал/кг. Залежно від сорту і гранулометричного складу вугілля, а також від способу отримання вуглевідходів та їх класу за крупністю, вміст вугілля в них змінюються в широких межах. Найбільша кількість вугілля (30 % і навіть більше) знаходиться у відходах флотаційного способу збагачення [4]. У порівнянні з чистим вугіллям, яке можна також додавати в шихту, відходи флотації вигідно відрізняються більш дисперсним станом горючої маси і більш рівномірним її розподілом в шихті, що сприяє більш рівномірному прогріванню виробів в процесі випалу зсередини за рахунок вигорання внесеного паливом вуглецю, що в свою чергу знижує витрати первинного енергоносія.

В той же час при використанні відходів вуглезбагачення, особливо високовуглецевих, існує проблема зниження продуктивності печі за причини збільшення тривалості випалу, що викликано необхідністю повного згоряння органічної частини відходів. Скорочення тривалості випалу паливовмісних мас можна досягти шляхом додаткового введення речовин, які розкладаються з виділенням кисню в процесі їх нагріву (окисники) [5]. Кисень сприяє більш повному та інтенсивному протіканню термохімічних реакцій горіння органічної складової маси, що пришвидшує прогрів напівфабрикату і дозволяє інтенсифікувати процес випалу.

*Метою даної роботи* було визначення ефективності використання різних окисників як інтенсифікаторів вигоряння органічної частини паливовмісних мас для виробництва стінової кераміки.

**Матеріали та методи досліджень**

При проведенні експериментальних досліджень як глинисту сировину було використано легкотопкий пилуватий суглинок, що відноситься до родовища, яке експлуатується підприємством з виробництва рядової цегли (ПАП «Дзвін», Тернопільська обл.). Суглинок характеризується помірною пластичністю, але за числом пластичності (9,0) набли-

жається до малопластичних порід, що вказує на доцільність застосування технології напівсухого пресування напівфабрикатів. Суглинок спікається до водопоглинання 9,3 % за температури 950 ºС з отриманням керамічних зразків з межею міцності при стиску 20 МПа.

Як вуглецьвмісну сировину було використано відходи флотаційного збагачення кам'яного вугілля (м. Кам'янське, Дніпропетровська область), які відносяться до першого класу радіаційної безпеки і можуть використовуватися без обмежень. За елементним складом відходи є високовуглецевими (вміст вуглецю 29 %) і мають температурний інтервал вигоряння вуглецю 500 - 1000 ºС. За показниками випалювальних властивостей відходи практично не спікаються, з їх використанням в чистому вигляді за температури 920 ºС отримано зразки з водопоглинанням 67,6 % і механічною міцністю при стиску 2,9 МПа.

Як окисники були використані неорганічні солі $NaNO_3$, $KNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $NH_4NO_3$, $K_2Cr_2O_7$, що використовувались у вигляді розчинів і вводилися в масу з водою зачинення. Експериментальні зразки виготовлялись за наступною методикою. Відходи збагачення вугілля і суглинок висушували до повітряно-сухого стану і подрібнювали до повного проходження крізь сита № 05 і № 2 відповідно. При отриманні шихт компоненти змішувалися у сухому вигляді, а потім порошок зачиняли розчином солі-окисника до формувальної вологості 9 %. Зразки отримували способом напівсухого пресування у вигляді кубів та паралелепіпедів. Для випалу зразків використовувалась лабораторна муфельна піч СНОЛ 45/1300.

Дослідження відходів вуглезбагачення на предмет їхньої радіаційної безпеки проводилися з використанням гамма-спектрометричного аналізу на сцинтиляційному гамма-спектрометрі СЕГ-001 «АКП0С» (ГОСТ 30108-94). Клас радіаційної безпеки вуглевідходів встановлювали за класифікацією ДБН В.1.4-1.01-97 [6]. Речовинний склад відходів (вміст вуглецю, водню, кисню та сірки) визначали за методикою, що передбачає спалювання порошку в струмені кисню за температури 1250 ºС ( ГОСТ 2408.1-95).

Мінеральний склад відходів вуглезбагачення визначався методом рентгенофазового аналізу з використанням дифрактометру ДРОН-3М з CuKα - випромінюванням та нікелевим фільтром. Термічний аналіз відходів проводили з використанням синхронного термічного аналізатора STA 409 PC.

Дослідження технологічних властивостей суглинку, відходів та продуктів випалу шихт проводили з використанням методів випробувань, визначених ГОСТ 21216-93.

**Результати та їх обговорення**

Аналіз хімічних властивостей застосованих в роботі неорганічних солей [7, 8] показав, що при нагріванні вони розкладаються з утворенням відповідних оксидів та інших речовин, серед яких з точки зору вигоряння органічної частини мас важливими є так звані «агенти-окисники» (поняття застосовано авторами). Під агентами-окисниками маються на увазі $O_2$, $N_2O$, $NO_2$, які дають так званий «ефективний кисень» ([O]), що безпосередньо бере участь у реакціях згоряння.За своєю «окислювальною дією», під якою розуміється кількість утвореного [O], солі розташовуються в наступний ряд по мірі зменшення цієї дії: $Fe(NO_3)_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow NaNO_3 \rightarrow KNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$. Солі мають різні механізми утворення ефективного кисню та різні температурні інтервали розкладу з найнижчою температурою початку розкладу для $Fe(NO_3)_3$ (125 ºС) і найвищою для $K_2Cr_2O_7$ (600 ºС).

Виходячи з елементного складу відходів, горючими компонентами в них є вуглець С (29 %), водень Н (2,5 %), сірка S (0,5 %), які можуть згоряти з утворенням газів $CO\uparrow$, $CO_2\uparrow$, $SO_2\uparrow$, $H_2O\uparrow$. Для спрощення приймемо, що при згорянні вуглецю перебігатимуть такі взаємодії

$$C + [O] \rightarrow CO\uparrow$$

$$C + 2[O] \rightarrow CO_2\uparrow$$

Щодо інших горючих компонентів (Н і S) розглядалися реакції їх окиснення до $H_2O\uparrow$ та $SO_2\uparrow$.

Для забезпечення ефективного вигоряння паливної складової мас окисники мають бути введені у кількості, необхідній і достатній для окиснення горючих компонентів. За хімічними розрахунками кількість окисника, необхідного для згоряння горючих компонентів до газової суміші $CO\uparrow + H_2O\uparrow + SO_2\uparrow$ або $CO_2\uparrow + H_2O\uparrow + SO_2\uparrow$, є досить великою. Наприклад, для $NaNO_3$ для окиснення 1 г вуглецю до $CO\uparrow$ або $CO_2\uparrow$ необхідно взяти відповідно 2,8 г та 5,7 г солі. Але в реальних умовах при випалі в газовому середовищі печі міститься якась кількість кисню, що дозволяє зменшити й кількість введеного окисника до певного рівня.

В лабораторних умовах такий рівень визначили експериментально на зразках чистих вуглевідходів, в які додавали $NaNO_3$ в кількості від 3 % до 15 % від теоретичної, необхідної для повного вигоряння вуглецю з відходів. Після випалу зразків за температури 920 ºС аналізували зовнішній вигляд зразків і візуально площу «чорної серцевини» в їх перетині, яка непрямо свідчить про кількість незгорілого вуглецю. Було встановлено, що всі зразки мають «чор-

ну серцевину», при цьому площа цього дефекту по мірі зростання кількості окисника або не зменшується, або навіть збільшується (рис. 1).



3 % від кількості, необхідної для повного згоряння вуглецю



15 % від кількості, необхідної для повного згоряння вуглецю

Рис. 1. Поверхня і перетин зразків випалених вуглевідходів з добавкою $NaNO_3$

Це може бути пов'язано з тим, що натрієва селітра з температурою топлення 306,5 ºС чинить певну флюсуючу дію на матеріал, зокрема на його поверхню, тому що частково кристали солі при сушці зразків виходять саме на їх поверхню. Таке припущення підтверджується тим, що поверхня зразків, на яких висоли утворилися в більшій кількості, є більш спеченою. Утворений щільний верхній шар зразка перешкоджає дифузії газів, а плавлення кристалів солі, зменшує кількість ефективного кисню, необхідного для вигоряння вуглецю. Виходячи із зовнішнього вигляду зразків випалених вуглевідходів, а також характеру впливу натрієвої селітри на процес вигоряння органіки, оптимальною кількістю цього окисника можна вважати 3 % від теоретичної кількості.

Після встановлення оптимальної кількості добавки цього окисника був проведений розрахунок кількості так званого «еквівалентного кисню» ([$O^{екв}$]). Під цим розуміється кисень, який теоретично виділиться при термічному розкладі $NaNO_3$, взятої в кількості 3 % від необхідної для повного вигоряння вуглецю до CO↑. Маючи значення еквівалентного кисню для $NaNO_3$, за допомогою розробленої авторами методики хімічних розрахунків, були визначені кількості інших солей, які забезпечать таку ж саму кількість «еквівалентного кисню», необхідного для протікання реакцій окиснення вуглецю в безкисневому середовищі (табл. 1).

Для визначення впливу окисників на випалювальні властивості паливовмісних мас було розглянуто комбінацію суглинку (85 мас. %) з вуглевідходами (15 мас. %). При цьому вміст вуглецю в масі становив 4,2 %, що при використанні природного газу забезпечує 80 % його економії [9]. Окисники додавалися в масу понад 100 % по сухій вазі в кількості, яка забезпечує задану кількість еквівалентного кисню [$O^{екв}$] (табл. 1). Після випалу за температури 950 ºС (ізотермічна витримка 1 година) були

Таблиця 1.

Кількість окисників, необхідних для згоряння горючих компонентів вуглевідходів з утворенням газової суміші CO↑ + $H_2O$↑ + $SO_2$↑

| Вид окисника | Кількість молей ефективного кисню [O] при розкладі окисника | Питома витрата окисника (г/г відходів) | Питома витрата окисника, що забезпечує задану кількість еквівалентного кисню [$O^{екв}$], г/г відходів |
|---|---|---|---|
| $NaNO_3$ | 2,5 | 1,257 | 0,038 |
| $KNO_3$ | 2,5 | 1,495 | 0,045 |
| $Ca(NO_3)_2$ | 5,0 | 1,213 | 0,036 |
| $NH_4NO_3$ | 1,0 | 2,958 | 0,089 |
| $Fe(NO_3)_3$ | 7,5 | 1,192 | 0,036 |
| $K_2Cr_2O_7$ | 3,0 | 3,626 | 0,109 |

визначені основні властивості керамічних зразків, наведені в табл. 2.

З даних табл. 2 можна побачити, що механічна міцність зразків є значно нижче міцності чистого випаленого суглинку (20 МПа), що пояснюється значним газовиділенням при випалі зразка до початку вигоряння вуглецю (500 ºС).

В той же час у порівнянні з масою без добавки окисника механічна міцність зразків з їх використанням помітно вище. При цьому використання окисників в більшості випадків приводить до утворення тріщин під час випалу. Найбільша кількість тріщин спостерігається для зразків з окисниками, які починають розкладатися з виділенням газів за відносно високих температур: $Ca(NO_3)_2$ (560 ºС), $NaNO_3$ (380 ºС), $KNO_3$ (400 ºС). За нашими припущеннями тріщиноутворення має місце за таких причин. Окисники, що розкладаються за відносно низьких температур, забезпечують більшу кількість агентів-окисників в масі.

Накопичені агенти-окисники сприяють вигорянню вуглецю і видаленню якоїсь кількості газів крізь ще не спечений, а отже й більш газопроникний черепок, що зберігає його цілісність. При використанні означених вище «високотемпературних» окисників утворення й накопичення агентів-окисників відбувається за температур, більш близьких до температур початку спікання кераміки. При цьому окиснення вуглецю відбувається на фоні утворення спеченої поверхні зразків, що накопичує гази всередині матеріалу, підвищує їх тиск і приводить до розриву зразків.

Серед досліджених солей оптимальною слід вважати $NH_4NO_3$ як таку, що повністю видаляється зі зразка, не утворює твердого залишку, який би знижував газопроникність матеріалу, мінімізує тріщиноутворення і забезпечує максимальну механічну міцність матеріалів при їх прийнятному зовнішньому вигляді (табл. 2).

Для розширення номенклатури використовуваних солей і покращення механічної міцності матеріалів, було розглянуто комбінації окисників, які, за нашими припущеннями, дозволили б створити у випалюваному матеріалі окислювальне середовище у більш широкому температурному інтервалі. Це посприяло б більш рівномірному протіканню процесу вигоряння вуглецю, що має покращити показники міцності.

Для перевірки цієї гіпотези було розглянуто дві комбінації окисників, які містили 80 % $NH_4NO_3$ і 20 % $NaNO_3$ або $Ca(NO_3)_2$. Загальна кількість комбінованого окисника відповідала 3 % від теоретично необхідної для окиснення вуглецю до CO↑. Результати аналізу міцності керамічних зразків з комбінованими окисниками у порівнянні з попередніми зразками (табл. 2), які отримані в таких самих умовах випалу, наведені на рис. 2.

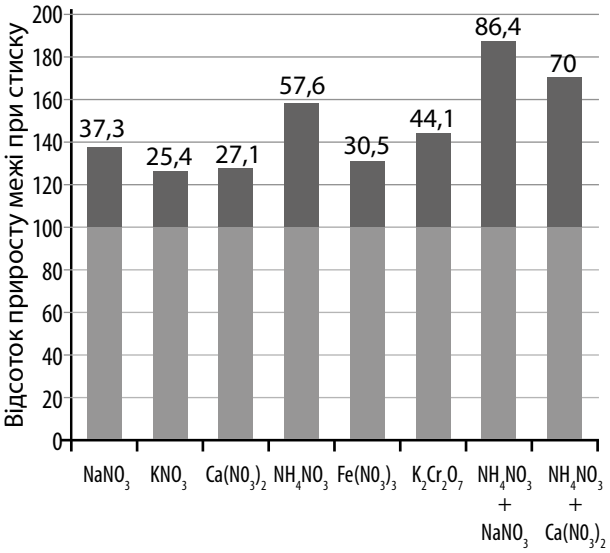



Рис. 2. Приріст механічної міцності керамічних зразків з різними окисниками

Таблиця 2.

Властивості керамічних зразків, отриманих з паливовмісної маси з добавками окисників

| Окисник | Межа міцності при стиску, МПа | Водопоглинання, % | Морозостійкість, цикли |
|---|---|---|---|
| $NaNO_3$ | 8,1 | 25,3 | 15 |
| $KNO_3$ | 7,4 | 22,7 | 15 |
| $Ca(NO_3)_2$ | 7,5 | 22,3 | 15 |
| $NH_4NO_3$ | 9,3 | 23,5 | 15 |
| $Fe(NO_3)_3$ | 7,7 | 23,4 | 15 |
| $K_2Cr_2O_7$ | 8,5 | 22,4 | 15 |
| Без добавки | 5,9 | 23,9 | 15 |

З рисунку можна побачити, що по відношенню до міцності матеріалів без окисників, яка прийнята за 100 %, найбільший приріст міцності забезпечують саме комбіновані окисники (в найбільшій мірі $NH_4NO_3$+$NaNO_3$). Отже, висунута гіпотеза про розширення температурного інтервалу виділення кисню і більш рівномірне протікання процесу окиснення горючого компоненту мас при використанні комбінованих окисників знаходить своє підтвердження.

Очевидно, що більш рівномірне газовиділення і прогрівання матеріалу знижує термічні напруги, які виникають за причини неоднорідності температурного поля по перетину зразків, що в цілому приводить до їх зміцнення.

**Висновки**

На прикладі високовуглецевих відходів флотаційного збагачення вугілля досліджено ефективність застосування спеціальних окисників для покращення вигоряння горючого компонента вуглевідходів. Розглянуто ряд неорганічних солей, які слугують донорами кисню при випалі за рахунок утворення агентів-окисників ($O_2$, $NO_2$, $N_2O$) при їх термічному розкладі. Розрахунковим шляхом визначено, що по мірі зменшення кількості утворюваного ефективного кисню солі розташовуються в такий ряд: $Fe(NO_3)_3$ → $Ca(NO_3)_2$ → $K_2Cr_2O_7$ → $NaNO_3$ → $KNO_3$ → $NH_4NO_3$.

Експериментальним шляхом з використанням чистих вуглевідходів і натрієвої селітри визначена оптимальна кількість окисника (3 % від теоретично необхідної для вигоряння вуглецю до CO↑), яка дозволяє отримувати бездефектні зразки з максимально можливим ступенем вигоряння органічної частини.

Досліджено вплив добавок різних окисників та окремих їх комбінацій на властивості керамічних матеріалів, отриманих на основі композиції легкотопкого суглинку (85 %) і високовуглецевих відходів флотаційного збагачення вугілля (15 %) як паливно-мінеральної добавки. Встановлено, що використання окисників приводить до покращення вигоряння вуглецевого компоненту мас і позитивно позначається на зовнішньому вигляді і механічних властивостях керамічних зразків. Найбільш ефективними виявилися комплексні добавки $NH_4NO_3$+$Ca(NO_3)_2$ і $NH_4NO_3$+$NaNO_3$, що пояснюється створенням окислювального середовища у більш широкому температурному інтервалі при випалі. З використанням комплексних добавок отримано керамічні зразки з водопоглинанням 22 % і межею міцності при стиску 10 МПа і 11 МПа відповідно, що відповідає вимогам стандарту ДСТУ Б В.2.7-61:2008 на рядову цеглу марки М100.

**References**

1. *Agrafiotis, C.* Energy saving technologies in the European ceramic sector: A systematic review / C. Agrafiotis, T.D. Tsoutsos Applied Thermal Engineering. – 2001. – No 21 (12). – P. 1231 - 1249.
2. Офіційний сайт Державної служби статистики України [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://www.ukrstat.gov.ua/.
3. Офіційний сайт компанії Beralmar Technologic [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://www.beralmar.com/en.
4. Энергетика: история, настоящее и будущее [Бондаренко В.И., Варламов Г.Б., Вольчин И.А. и др.]. – К.: ООО «Редакция «Энергетика: история, настоящее и будущее». – 2011. – 264 с.
5. *Федоренко, О.Ю.* Кам'яно-керамічні матеріали з відходів вугільної промисловості / О.Ю. Федоренко, С.М. Миколаєнко, Л.В. Руденко. Керамика: наука и жизнь. – 2011. – № 2 (12). – С. 10 - 23.
6. Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Регламентовані радіаційні параметри. Допустимі рівні: ДБН В.1.4-1.01-97 – [Чинний від 01.01.1998]. – К.: Держкоммістобудування України. – 1997. – 12 с. – (Державні будівельні норми України).
7. Химия. Справочное руководство [H. Keune, M. Augustin and other]; перевод с нем. Ф.Г. Гаврюченкова, М.И. Курочкиной и др. – Л.: Издательство «Химия». – 1975. – 554 с.
8. *Карякин, Ю.В.* Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, А.А. Ангелов. – К.: Издательство «Химия». – 1974. – 406 с.
9. *Цовма, В.В.* Фасадні керамічні матеріали на основі сировини техногенного походження: дис. канд. техн. наук: 05.17.11. Цовма Віталій Віталійович. – Харків. – 2014. – 205 с.

# Temperatural conductivity of diluted water solutions graphen and nanostructures of graphen nanoparticles

O.M. Fesenko[1], V.V. Korskanov[1] (0000-0001-8204-5728), V.B. Dolgoshey[2] (0000-0002-0147-3534), E.S. Kifuk[1], P.P. Pogoreckiy[1]

*[1] - Institute of physics of NAS of Ukraine, av. Nauki 46, Kyiv, 03028, Ukraine*
*Tel.: +380445251220*
*E-mail: korskanov_valera@i.ua, fesenko@iop.kiev.ua*

*[2] - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", av. Peremogy, Bldg. 19, Kyiv, 03056, Ukraine*
*Tel.: +380931234802*
*E-mail: vdolgoshey@ukr.net*

*Article info: received 24.02.2020, revised 03.03.2020, accepted 23.03.2020*

*Fesenko, O.M., Korskanov, V.V., Dolgoshey, V.B., Kifuk, E.S., Pogoreckiy, P.P. (2020) Temperatural conductivity of diluted water solutions graphen and nanostructures of graphen nanoparticles 1(46), DOI: 10.26909/csl.1.2020.4*

The purpose of this work was to study the specific thermal conductivity of aqueous graphene dispersions and the diluted aqueous solution of nanostructures based on graphene and Au nanoparticles, as well as to determine the temperature and concentration dependences of the specific thermal conductivity of these aqueous dispersions.

The objects of study were aqueous dispersions of graphene and nanostructures based on graphene and Au nanoparticles. Graphene has characteristic dimensions of the order of 150 - 200 nm in the plane. The Au nanoparticles also have an average size of about 50 nm and a star-like shape. In dry nanocomposites, graphene is oriented parallel to the substrate plane, and nanostars are evenly distributed on the sample surface.

The specific volumetric thermal conductivity values of aqueous graphene dispersions and aqueous solutions of graphene-based nanoparticles and Au nanoparticles were obtained in the temperature range from 30 ºC to 60 ºC. A slight increase in the specific thermal conductivity was found with increasing temperature. The absolute values *a/v* of aqueous graphene dispersions are 1,6 times higher than in three-component systems. The concentration dependences of the thermal conductivity of the two systems studied are linear. It is determined that the values of the specific thermal conductivity of dry graphene nanofillers are 1,62 times higher than the thermal conductivity of a mixture of graphene and Au nanoparticles.

Key words: aqueous graphene dispersions, nanostructures, thermal conductivity.

# Температуропровідність розбавлених водних розчинів графену та наноструктур графен-наночастинки золота

О.М. Фесенко[1], В.В. Корсканов[1], В.Б. Долгошей[2], Є.С. Кифюк[1], П.П. Погорецький[1]

*[1] - Інститут фізики НАН України, Київ, Україна*
*[2] - Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, Україна*

У температурному інтервалі від 30 ºС до 60 ºС визначено питому об'ємну температуропровідність водних дисперсій графену та водних розчинів наноструктур на основі графену та наночастинок Au. Виявлено, незначне збільшення питомої температуропровідності при підвищенні температури. Абсолютні величини *a/v* водних дисперсій графену у 1,6 рази вищі, ніж у трьохкомпонентних системах. Шляхом лінійної екстраполяції розраховані величини питомої температуропровідності сухих нанофлейків графену та суміші графену і наночастинок Au.

**Вступ**

Основними теплофізичними параметрами, які характеризують процеси теплопереносу у речовинах є теплопровідність, теплоємність та температуропровідність. Для наноматеріалів, в умовах дуже обмеженого власного внутрішнього об'єму ці властивості набувають особливого значення, оскільки вони відображають інтенсивність передачі тепла (теплопровідність), процеси накопичення тепла (теплоємність) та швидкість дифузії температурних полів (температуропровідність).

Температуропровідність є однією з фізичних величин, що характеризують процеси теплопереносу і відображає динаміку зміни температури у речовині. Високе значення температуропровідності приводить до виникнення внутрішніх напруг при нагріванні, або охолодженні і, як результат, до формування крихкої структури, оскільки швидкість власних структурних перебудов (обернена до часу структурної релаксації) буде меншою ніж швидкість зміни температури. Низька температуропровідність, навпаки, – приводить до формування більш гомогенної та міцної структури, оскільки у цьому разі швидкість внутрішніх перебудов вища ніж швидкість зміни температури. Саме тому однією з пріоритетних задач матеріалознавства є розробка та формування матеріалів з регульованою температуропровідністю. Це обумовило зростаючий останнім часом інтерес до розробки та запровадження прямих експериментальний методів вимірювання температуропровідності нанокомпозитів. Вимірювання температуропровідності нанооб'єктів вимагає залучення безконтактних (оптичних) методів визначення температури [1 - 11].

В умовах стаціонарного теплового потоку коефіцієнт теплопровідності $a$ (тут і далі у системі СІ) чисельно можна розрахувати за формулою [6]

$$a = \lambda \cdot v/C_p, = \lambda /(C_p \cdot \rho),\ м^2/с, \qquad (1)$$

де $\lambda$ – теплопровідність, Вт/(м·К); $v$ – питомий об'єм, $м^3/кг$; $C_p$ – питома теплоємність, Дж/(кг·К); $\rho$ – густина речовини, $кг/м^3$.

З практичної точки зору важливою є інформація не про коефіцієнт температуропровідності, оскільки він для багатокомпонентних систем для різних напрямків теплового потоку може різнитися (анізотропія температуропровідності), а величина питомої температуропровідності $a/v$, тобто приведеної до одиниці питомого об'єму, як усереднена по всім напрямках і яку можна розрахувати по відомим значеннями теплопровідності та питомої теплоємності за формулою

$$a/v = \lambda/C_p. \qquad (2)$$

Ця величина відображає швидкість зміни температури в цілому по об'єму матеріалу.

Нещодавно нами були отримані експериментальні дані по теплоємності та теплопровідності водних дисперсій графену та наноструктур на основі графену, та водних розчинів наноструктур на основі графену та наночастинок Au [12]. Було виявлено, що при підвищенні вмісту нанонаповнювача в процесі випаровування води зростає і теплопровідність і теплоємність цих нанокомпозитів. Але питання поведінки температуропровідності цих нанокомпозитів зі зміною складу та температури нанокомпозитів (НК) досі залишилося відкритим.

Саме тому метою даної роботи було вивчення питомої температуропровідності водних дисперсій графену та розбавленого водного розчину наноструктур на основі графену та наночастинок Au, а також визначення температурних та концентраційних залежностей питомої температуропровідності.

**Матеріали та методи досліджень**

Об'єктами досліджень слугували водні дисперсії графену та наноструктури на основі графену та наночастинок Au. Графен має характеристичні розміри порядку 150 - 200 нм у площині. Наночастинки Au мають середній розмір близько 50 нм та зіркоподібну форму. У сухих нанокомпозитах графен орієнтований паралельно площині підкладки, а наностари рівномірно розподілені на поверхні зразка.

Водні дисперсії графену отримували шляхом додавання 1 мг графенового порошку до 500 мл дистильованої води та подальшого ультразвукового диспергування протягом 5 хвилин. Отриманий таким чином розчин (співвідношення компонентів вода/нанонаповнювач $w$ = 0,002 мас. частини) поміщали у вимірювальну калориметричну циліндричну комірку діаметром 8 мм і висотою 30 мм. Для приготування метал-графенових наноструктур до 0,2 мас. % водного розчину графену додавали 20 мкл розчину наночастинок Au і завантажували у вимірювальну комірку. Далі вимірювали тепловий потік через зразок при нагріванні у режимі постійного теплового потоку. Для адекватності подальшого порівняння результатів всі зразки досліджувались при ідентичних умовах – однаковому температурному інтервалі і тепловому потоці через зразки.

Дослідження теплоємності та теплопровідності у температурному інтервалі від 30 ºС до 60 ºС проводили за допомогою калориметричного модуля, принцип роботи якого детально було описано в [13].

**Результати та їх обговорення**

На рис. 1 приведені температурні залежності теплоємності і теплопровідності, а також розраховані за формулою (2) значення питомої температуропровідності.

Аналізуючи представлені на рис. 1 результати слід зазначити, що абсолютні значення питомої теплоємності водних розчинів нанокомпозитів нижчі ніж питома теплоємність води (рис. 1а). На нашу думку, водним дисперсіям нанокомпозитів відразу після ультрадиспергування властива значна гете-

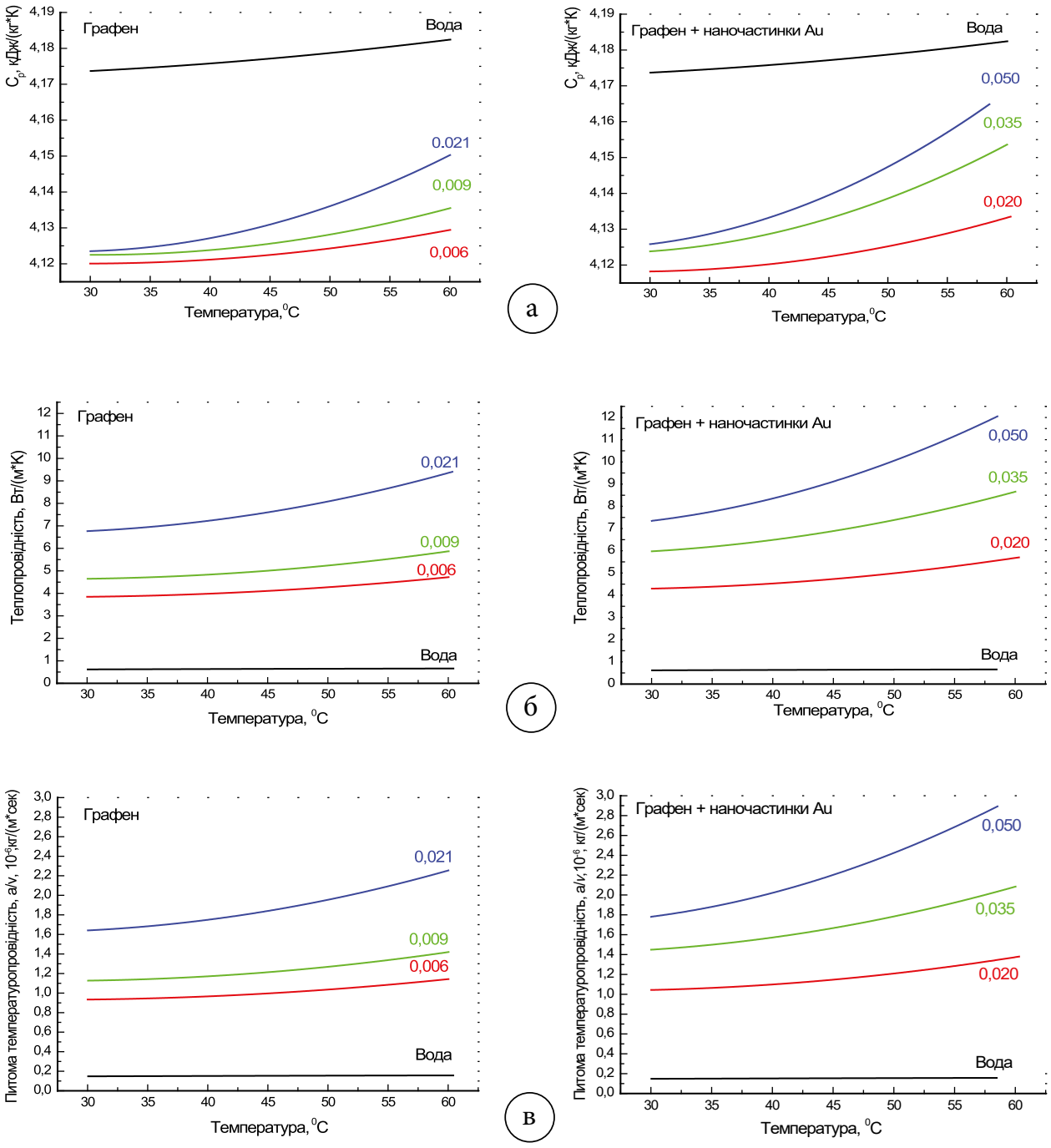



Рис. 1. Температурні залежності питомої теплоємності (а), теплопровідності (б) та питомої температуропровідності (в)

рогенність густини, яка обумовлює великі теплові втрати в результаті розсіювання теплових фононів на флуктуаціях густини та супутнє зниження питомої теплоємності. По мірі видалення води та збільшення концентрації нанонаповнювача відбувається його само агрегація. Оскільки зовнішня поверхня агрегатів із нанонаповнювача менша ніж сумарна поверхня диспергованих наночастинок того ж складу, то ці процеси супроводжуються зменшенням загальної гетерогенності зразків та падінням рівня розсіювання теплових фононів, що приводить до підвищення питомої теплоємності. Тобто збільшується частка акумульованого тепла по відношенню до розсіяного.

Теплопровідність водних розчинів, навпаки, вища ніж теплопровідність води (рис. 1б). Це пов'язано з тим, що власна теплопровідність нанонаповнювачів набагато вища ніж у води [14, 15]. Тому зі збільшенням вмісту нанонаповнювача теплопровідність нанокомпозитів зростає. Аналогічно себе поводить і питома температуропровідність, яку було розраховано за формулою (2). Треба також відмітити, що при однаковому масовому вмісті нанонапованювача (при $w$ = 0,02) питома температуропровідність водних розчинів графену в середньому у 1,6 рази вища ніж питома температуропровідність наноструктур на основі графену і наночастинок Au (рис. 1в). На нашу думку це пов'язано з кращою впорядкованістю водних розчинів графену у порівнянні з водними розчинами нанокомпозитів на основі графену і наночастинок Au. Тобто за рахунок кращої впорядкованості вирівнювання температурних полів у водних дисперсіях графену відбувається швидше ніж у трьохкомпонентних системах.

На рис. 2 представлені концентраційні залежності питомої температуропровідності водних розчинів обох складів при різних температурах. Слід відзначити, що кути нахилу *da/dw* для водних розчинів графену вищі наноструктур на основі графену і наночастинок Au. Це значить, що при додаванні графену до його водної диспеперсії відчутніше підвищує питому температуропровідність, ніж додавання тієї ж кількості графену і наночастинок Au однакової кількості нанонаповнювачів до їх водного розчину. Причому кути нахилу *da/dw* з температурою зростають (рис. 2б). Враховуючи лінійну концентраційну залежність питомої температуропровідності для обох типів водних розчинів була проведена екстраполяція $a/v$ до $w$ = 1,0 (тобто – до сухих нанокомпозитів). Виявилось, що питома температуропровідність сухих нанокомпозитів графену у середньому у 1,62 рази вища ніж температуропровідність наноструктур на основі графену і наночастинок Au (рис. 3).

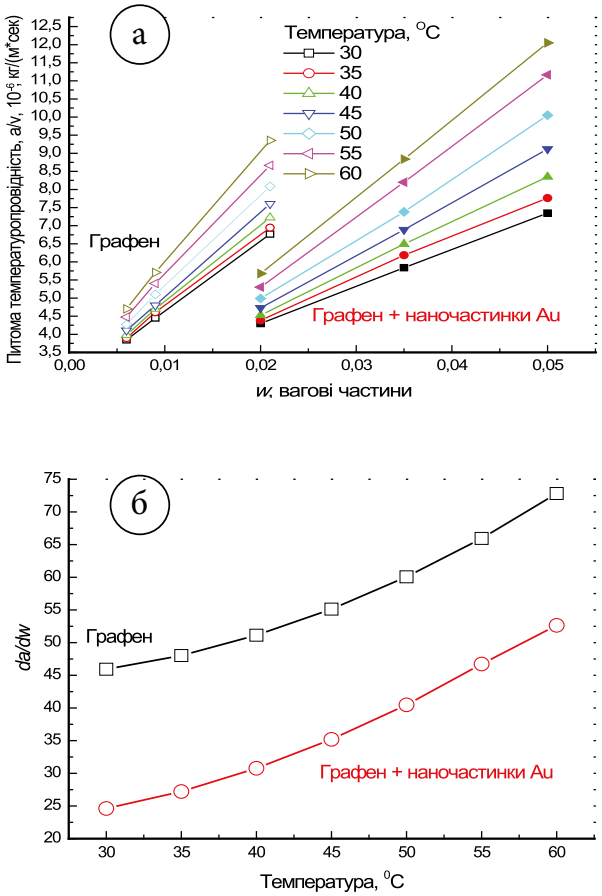



Рис. 2. Концентраційні залежності питомої температуропровідності водних розчинів графену та наноструктур на основі графену і наночастинок Au (а). Температурна залежність кута нахилу *da/dw* (б)

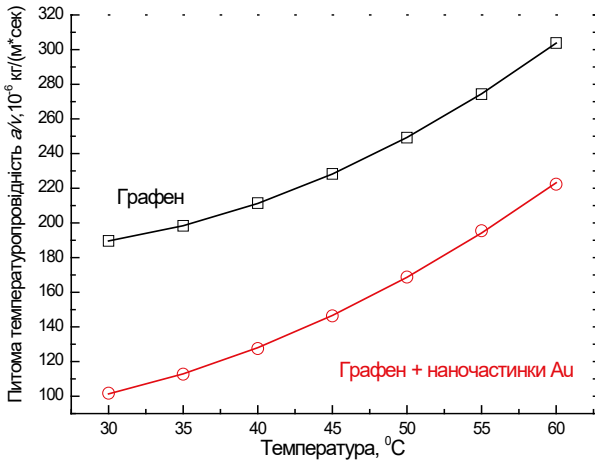



Рис. 3. Розраховані величини питомої температуропровідності сухих нанокомпозитів

**Висновки**

Отримані величини питомої об'ємної температуропровідності водних дисперсій графену та водних розчинів наноструктур на основі графену та наночастинок Au в температурному інтервалі від 30 ºС до 60 ºС. Виявлено незначне збільшення питомої температуропровідності при підвищенні температури. Абсолютні величини *a/v* водних дисперсій графену у 1,6 рази вищі, ніж у трьохкомпонентних системах. Концентраційні залежності температуропровідності обох досліджених систем носять лінійний характер.

Визначено, що величини питомої температуропровідності сухих нанофлейків графену в 1,62 рази вищі ніж температуропровідність суміші графену і наночастинок Au.

**References**


1. *Naseem, H, Murthy, H.* (2019) A simple thermal diffusivity measurement technique for polymers and particulate composites. International Journal of Heat and Mass Transfer 137. – P. 968 - 978. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.20.
2. *Carr, EJ.* (2019) Rear-surface integral method for calculating thermal diffusivity from laser flash experiments. Chemical Engineering Science 199. – P. 546 - 551. https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.01.014.
3. *Addepalli, S, Zhao, Y, Roy, R, Galhenege, W, Colle, M, Yu, J, Ucur, A.* (2019) Non-destructive evaluation of localised heat damage occurring in carbon composites using thermography and thermal diffusivity measurement.Measurement 131. – P. 706 - 713. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.09.040.
4. *Soltaninejad, S, Husin, MS, Sadrolhosseini, AR, Zamiri, R, Zakaria, A, Moksin, MM, Gharibshahi, E.* (2013) Thermal diffusivity measurement of Au nanofluids of very low concentration by using photoflash technique. Measurement 46 (10). – P. 4321 - 4327. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2013.07.043.
5. *Dongmei, B, Huanxin, C, Shanjian, L, Limei, Sh.* (2017) Measurement of thermal diffusivity/thermal contact resistance using laser photothermal method at cryogenic temperatures. Applied Thermal Engineering 111. – P. 768 - 775. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.188.
6. *Kalyanavalli, V, Abilasha Ramadhas, TK, Sastikumar, D.* (2019) Determination of Thermal Diffusivity of Basalt Fiber Reinforced Epoxy Composite using Infrared Thermography.Measurement 134. – P. 673 - 678. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.11.004.
7. *Genna, S, Ucciardello, N.* (2019) A thermographic technique for in-plane thermal diffusivity measurement of electroplated coatings. Optics and Laser Technology 113. – P. 338 - 344. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.11.004.
8. *Giri, L., Tuli, S, Sharma, M, , Bugnon, Ph, Berger, H, & Magrez, A.* (2014). Thermal diffusivity measurements of templated nanocomposite using infrared thermography. Materials Letters 115. – P. 106 - 108. doi:10.1016/j.matlet.2013.10.042.
9. *Li, Q., Takahashi, K., Zhang, X.* (2019) Frequency-domain Raman method to measure thermal diffusivity of one-dimensional microfibers and nanowires. International Journal of Heat and Mass Transfer 134. – P. 539 - 546. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.01.057.
10. *Shahil, K.M., Balandin, A.* (2012) Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Application in thermal interfase materials // Solid State Communications 152. – P. 1331 - 1340. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.04.034.
11. *Chu, K., Wang, X., Li, Y. et al* (2018) Thermal properties of graphene/metal composites with aligned graphene. Materials and Design 140. – P. 85 - 94. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.048.
12. *Фесенко, О.М., Корсканов, В.В., Цебрієнко, Т.В., Будник, О.П., Долгошей, В.Б.* (2019) Вплив наночастинок золота на теплопровідність водних розчинів графену // Кераміка: наука і життя, 45(4). – С. 14 - 20. https://doi.org/10.26909/csl.4.2019.1.
13. *Корсканов, В.В., Карпова, И.Л., Рухайло, М.В. та ін.* **(**2016) Калориметрический модуль для исследования теплофизических свойств композиционных материалов **//** Керамика: наука и жизнь 32 (3). – С. 5 - 15.
14. Плотность золота, его теплоемкость и теплопроводность [Інтернет] [оновлено 2019 грудня 10; цитовано 2019 грудня 10]. Доступно: http://thermalinfo.ru/svojstva-materialov/metally-i-splavy/plotnost-zolota-ego-teploemkost-i-teploprovodnost.
15. *Li, Q., Ma, W., Zhang, X.* (2016) Laser flash Raman spectroscopy method for characterizing thermal diffusivity of supported 2D nanomaterials. International Journal of Heat and Mass Transfer. 95. – P. 956 - 963.

## Вимоги до оформлення статей в міжнародному науково-виробничому журналі «КЕРАМІКА: наука і життя»

**Тематична спрямованість журналу:** стан і проблеми сучасних науки і виробництва в області розроблення, виготовлення і впровадження енергоощадних інноваційних технологій при виробництві керамічних виробів.

Всі матеріали статей, для подальшої роботи з ними, повинні подаватися до редакції обов'язково в друкованому та електронному ідентичних виглядах.

Статті, що публікуються в спеціалізованому журналі, повинні містити наступні елементи **українською та англійською мовами**:

- Назва статті (без використання абревіатур)
- Автор(и): І.П. Прізвище, особистий номер ORCID власного профілю
- Повні офіційні назви організації(й), міст(а), країн(и), що представляють автор(и)
- Резюме
- Посилання
- Текст статті, в якому слід дотримуватися приблизної структури:
  - **Вступ**
    (постановка проблеми в загальному вигляді, її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями, аналіз останніх досліджень і публікацій, в яких започатковане розв'язання даної проблеми, і на яких базується автор)
  - **Мета роботи**
    (постановка завдання, виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, якій присвячується означена стаття)
  - **Матеріали та методи**
  - **Результати та їх обговорення**
    (Основний матеріал дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів)
  - **Підсумки (або висновки)**
  - **Перспективи подальших досліджень**
  - **Перелік посилань (літературні джерела)**

Розмір рукопису не повинен перевищувати 20 сторінок матеріалів формату А4 (210х297 мм). У це входять: основний текст, формули, таблиці, рисунки і підписи до них, перелік посилань.

Наполегливо рекомендується використовувати для оформлення матеріалів текстові редактори MS Word (розширення файлів *.doc, *.docx) для Windows будь-якої версії, шрифт Times New Roman розміром 12 пт, полуторний інтервал поміж рядками тексту з полями: верхнє, нижнє і праворуч - 1,5 см, ліворуч - 2,5 см.

При використанні одиниць вимірювання необхідно дотримуватися Міжнародної системи одиниць вимірювань (СІ). Формули повинні бути відділені від основного тексту та пронумеровані праворуч від них в круглих дужках. Латинські символи повинні друкуватися курсивом, грецькі прямими.

Для подачі до редакції оригінал тексту рукопису повинен бути надрукований на лазерному або струменевому принтерах з роздільною здатністю не нижче 600 dpi з одного боку аркуша на якісному білому папері формату А4 в наступному вигляді:

**На першій сторінці статті:**

1. **Назва статті** (по середині сторінки).
2. **І.П. Прізвище(а) автора(ів)** статті, номер(и) ORCID, назва(и) організації(й), в якій(их) виконані дослідження або роботи, Назва статті – українською та англійською мовами.
3. **Резюме українською та англійською (не меньше 1800 друкованих символів) мовами.** Автори несуть відповідальність за відповідність та якість перекладу. Резюме повинні бути лаконічними.

Всі **позначення і скорочення**, за необхідністю, виносяться з тексту в **список позначень**. Позначення розташовуються в алфавітному порядку: спочатку латинські, потім грецькі, верхні і нижні символи та індекси. При використанні в тексті скорочених назв необхідно надати їх розшифровку в списку.

**Рисунки**. У статті можуть бути представлені **не більше 10 рисунків (фото)**, що включають рисунки з позначеннями «а», «б» і т.д. Всі рисунки повинні мати порядковий номер і посилання на них в тексті. Якість рисунків повинна забезпечувати можливість їхнього поліграфічного відтворення без додаткової обробки. Фізична розподільча здатність рисунка в файлі рукопису при цьому має бути не нижче 300 ppi. Всі позначення на рисунках супроводжуються поясненнями в тексті або в підписах до малюнків.

**Таблиці**. Кожна таблиця повинна бути чітко розграфлена, мати порядковий номер, на який попередньо надається посилання в тексті.

**Перелік посилань** (літературні джерела) наводиться в кінці тексту. Їх список складається в порядку згадування цитованого джерела в тексті. У матеріалах статті посилання вказуються в прямих дужках після згадуваних запозичених даних.

Кожне джерело слід оформляти згідно діючого ДСТУ 8302:2015 «Інформація та документація. Бібліографічне посилання. Загальні положення та правила складання». Бібліографічні посилання потрібно вказувати транслітерацією латинськими символами.

До рукопису додаються:

- **оригінал акта експертизи** про можливість опублікування статті в пресі для громадян України, що завірений круглою печаткою організації, де проводилася експертиза;
- **зовнішня рецензія** про актуальність роботи і відповідність її тематичній спрямованості журналу з обов'язковим зазначенням наукового ступеня і вченого звання рецензента, що завірена печаткою організації, яку представляє рецензент;
- **відомості про авторів** (Прізвище Ім'я По-батькові, ORCID, науковий ступінь, вчене звання, посада, організація, **адреса, контактні телефони та e-mail**).

Матеріали рукопису з усіма додатками можуть бути надіслані поштою, e-mail або доставлені особисто автором за адресою до редакції.

Редакція залишає за собою право проводити скорочення і несуттєві редакційні правки статей. Орієнтовний термін публікації статті встановлює відповідальний секретар редакції.

**Відповідальний секретар:** д.т.н., с.н.с. Недбайло Олександр Миколайович.
**Адреса редакції:** вул. Булаховського, 2, корпус 2, м. Київ, 03164, ДП «ІЦ «Сушка»», Україна.
**Тел.** +380444240279, тел./факс +380444243283.
**E-mail:** icsushka@gmail.com

## Requirements for registration of articles in international scientific and industrial journal «CERAMICS: Science and Life»

**Thematic orientation of journal:** state and problems of modern science and industry in the development, manufacturing and introduction of energy-saving innovative technologies in the production of ceramic products.

All material items, for further work with them, must be submitted to the editors necessarily identical print and electronic forms.

Articles published in the specialized journal should contain the **following elements in the Ukrainian and English:**

- Title of the article (without use of abbreviations)
- Author(s): Initials and Surname, ORCID
- Full official name of the organization(s), town(s), country(ies), which the author(s)
- Abstract (Summary)
- References
- Text of the article, which should follow the structure of an example:
  - **Introduction**
    (Statement of the problem in general and its connection with important scientific or practical tasks, analysis of recent research and publications in which a solution of this problem, and which is based on the author)
  - **Objective**
    (Formulation of the problem, highlighting unsolved aspects of the problem, which is devoted to this article)
  - **Materials & methods**
  - **Results & discussion**
    (The basic material of research with full justification of scientific results)
  - **The Conclusions (or outputs)**
  - **List of references (literary sources)**
  - **Prospects for further research**

Manuscripts should not exceed 20 A4 pages of material (210x297 mm). This includes: the main text, formulas, tables, figures and captions, list of references.

It is strongly recommended to use for decoration materials text editors MS Word (file extension *.doc, *.docx) for Windows any version, Times New Roman font size 12 pt, half spacing between lines of text with fields: haute, bottom and right – 1,5 cm, left – 2,5 cm.

When using units must adhere to international system of units (SI). Formula should be separated from the main text and are numbered from the right in parentheses. Latin characters to be printed in italics, the Greek lines.

To submit to the editor the original manuscript of the text to be printed on a laser or inkjet printers is not less than 600 dpi with a resolution of one side of the sheet on white paper A4 format, as follows:

On the first page of the article:

1. **Title of the article** (in the middle of the page).
2. **Name(s) & Surname(s)** the author(s) of article, ORCIDs, *name(s), organization(s)* that performed the study or work.

3. **Abstract in Ukrainian and English (not less than 1800 printed characters).** Authors are responsible for the adequacy and quality of the translation. Summary should be concise.

**All symbols and abbreviations**, if necessary, are removed from the text to the list of designations. Symbols are arranged in alphabetical order: first in Latin, then Greek, the upper and lower symbols and indices. When using abbreviations in the text must provide their decryption listed.

**Figures**. The article may be submitted **up to 10 figures (photos)**, including fragment with the notation «a», «b», etc. All figures must be numbered and references to them in the text. Graphics quality should be capable of printing reproduction without additional processing. The physical resolution of the picture in the file of the manuscript is not less than 300 ppi. All symbols in figures accompanied by an explanation in the text or in the figure captions.

**Tables.** Each table should be clearly, have the serial number, which previously referred to in the text.

The list of **references** (literature sources) is provided at the end of the text. The list drawn up in order of mention in the text of the quoted source. The materials of the article links are indicated in square brackets after mentioning the borrowed data.

Each source should be submitted according to the current State Standard Ukraine 8302:2015. Bibliographic references should be indicated by transliteration in English letters.

The manuscript included:

- **the original of the examination** of the possibility of the publication of articles in the press for the citizens of Ukraine certified by the round seal of the organization where the examination was carried out;
- **external review** of the relevance of the work and relevance to the thematic focus of the journal with the obligatory indication of the scientific degrees and academic status of the reviewer, the seal of the organization that represents the reviewer;
- **information about the authors** (Full name, ORCID, science degree, academic rank, position, organization, address, **contact phone numbers and e-mail**).

Materials manuscript with all applications can be sent by mail, e-mail or personally delivered by the author at the editorial office.

The editors reserve the right to make cuts and changes insignificant editorial articles. The approximate date of publication of article sets the executive secretary of the editorial board.

**Executive Secretary:** Sc.D., Senior Scientist Alexander Nedbailo.
**Editorial address:** The SE «EC «Drying», Bulakhovskogo str., 2, Bldg. 2, Kiyv, 03164, Ukraine.
**Tel.** +380444240279, Tel./Fax +380444243283.
**E-mail:** icsushka@gmail.com

Міжнародний науково-виробничий журнал
**«КЕРАМІКА: наука і життя»**
Зміст випуску затверджений на засіданні вченої ради ІТТФ НАН України.
Протокол №4 від 12.02.2020 р.
Підписано до друку 16.02.2020 р.