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!

Розвинення технологій енергозбереження та створення відповідної продукції є пріоритетним в діяльності Державного підприємства «Інженерний центр «Сушка»» Інституту технічної теплофізики Національної академії наук України (ДП «ІЦ «Сушка»» ІТТФ НАН України).

Так, на замовлення відділу тепломасопереносу в теплотехнологіях Інституту технічної теплофізики НАН України підприємством була виготовлена партія товстоплівкових нагрівальних елементів, що стали основою для розроблення сучасної сушильної камери. На відміну від існуючих аналогів, така сушильна установка дозволяє скоротити питомі енергетичні витрати в технологічному процесі в середньому на 15 % із збереженням органолептичних якостей кінцевого продукту. Така співпраця поміж організаціями є прикладом успішного впровадження товстоплівкових нагрівальних елементів у харчовій галузі промисловості з досягненням покращених показників виробництва.

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

Будемо раді подальшій співпраці!

Зміст журналу
«КЕРАМІКА: наука і життя» № 2(47), 2020

Технології

В.В. Цигода, В.Я. Петровський
Застосування матеріалів на основі Si_3N_4 у складі композитів
для конструювання високотемпературних термоелектричних генераторів 7

О.Ю. Білоусов, В.А. Свідерський, О.В. Миронюк
Вплив різновидів шамоту на структуру та властивості пористої кераміки 15

Л.П. Черняк, А. Сорока
Комп'ютерний розрахунок мінералогічного складу сировини 21

С.А. Князєв
Особливості структуроутворення поверхневих шарів з високим
вмістом бору на сталі 15Х11МФ в умовах пічного і індукційного нагріву 26

Contents of the journal
«CERAMICS: science and life» № 2(47), 2020

Technologies

V.V. Tsygoda, V.Ya. Petrovskiy
The use of materials based on Si_3N_4 in the composition
of composites for the design of high-temperature thermoelectric generators 7

O.Ur. Bilousov, V.A. Sviderskyy, O.V. Myronuk
Influence of different types of fireclay
on a structure and properties of porous ceramics 15

L.P. Chernyak, A. Soroka
Computer calculation of the mineralogical composition of raw materials 21

S.A. Knyazev
Features of structure formation of surface layers with high content
of boron on steel 15X11MF in the conditions of furnace and induction heating 26

The use of materials based on Si_3N_4 in the composition of composites for the design of high-temperature thermoelectric generators

V.V. Tsygoda (ORCID 0000-0001-6997-6384), V.Ya. Petrovskiy (ORCID 0000-0002-5323-7824)

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Science of Ukraine, 3, Krzhyzhanovsky St., Kyiv, 03142, Ukraine
Tel.: +380631362936
E-mail: tsygoda@gmail.com

Article info: received 05.03.2020, revised 10.03.2020, accepted 23.05.2020

Tsygoda, V.V., Petrovskiy, V.Ya. (2020) The use of materials based on Si_3N_4 in the composition of composites for the design of high-temperature thermoelectric generators 2(47), DOI: 10.26909/csl.2.2020.1

The possibility of reducing the thermal conductivity of silicon nitride as a basis of high-temperature electrical converters was investigated in the thesis. Also, the values of thermoelectric figure of merit and efficiency of thermoelectric current generator for the case of refractory oxygen-free composites were simulated. During the study, the dependence between the m coefficient, which determines the maximum possible efficiency of the thermoelectric generator and the ZT thermoelectric figure of merit, was determined. It was shown that the coefficient of thermal conductivity of the studied materials ranges from 1,2 to $4 \cdot 10^6$ m^2/s and is characterized by a negative temperature coefficient over the entire temperature range. It was found that the thermal conductivity of Si_3N_4-based materials varies from 2,1 to 5,1 W/(m·K) depending on the type of sintering activator. The use of Al_2O_3 as an activator makes it possible to obtain a 25 % lower thermal conductivity value comparing to materials with the addition of MgO. For the first time, it was proved that currently it is not possible to achieve an efficiency of 0,5 η_T in Si_3N_4-based materials used as a composite basis for high-temperature thermoelectric generators development.

Key words: binder thermal conductivity of silicon nitride, high-temperature electrical converters.

Застосування матеріалів на основі Si_3N_4 у складі композитів для конструювання високотемпературних термоелектричних генераторів

В.В. Цигода, В.Я. Петровський

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Київ, Україна

У роботі досліджено можливість зниження теплопровідності нітриду кремнію, як основи високотемпературних електричних перетворювачів. Також проведено моделювання значень термоелектричної добротності та ККД термоелектричного генератора струму для випадку застосування тугоплавких безкисневих композитів. У ході дослідження виведено залежність коефіцієнту m, який визначає максимально можливе значення ККД термоелектричного генератора від термоелектричної добротності ZT. Показано, що коефіцієнт температуропровідності досліджуваних матеріалів становить від 1,2 до $4 \cdot 10^6$ $м^2/с$ і характеризується від'ємним температурним коефіцієнтом у всьому температурному діапазоні. Встановлено, що теплопровідність матеріалів на основі Si_3N_4 змінюється у межах від 2,1 до 5,1 Вт/(м·К) у залежності від типу активатора спікання. Застосування Al_2O_3 у якості активатора дає можливість отримати менші значення теплопровідності на 25 % у порівнянні з матеріалами з добавкою MgO. Вперше доведено, що у матеріалах на основі Si_3N_4 як основи композитів для конструювання високотемпературних термоелектричних генераторів на даний момент не можливо досягнути значення ККД у 0,5 η_T.

Вступ

Ефективні та недорогі системи збору теплової енергії необхідні для вирішення проблеми світової енергетичної кризи [1, 2, 3]. Геотермальне генерування енергії [4], генератор потужності, працюючий на основі ефекту Зеєбека [5], окислювально-відновлювальні термоелементи з холодними та гарячими контактами [6] можуть розглядатися як основні методи перетворення теплової енергії в електричну.

Термоелектричні функціональні пристрої при використанні одних і тих же фізичних засад за рахунок розробки певних технологічних аспектів можуть бути виконані у двох пристроях: генератори термоЕРС (при високому внутрішньому опорі та високому значенні коефіцієнту Зеєбека) – термоелектричні сенсори, та генератори струму (при оптимальній величині внутрішнього опору та помірно високій ТД) – термоелектричні генератори [7, 8].

На даний час широко відомі термоелектричні матеріали для роботи у діапазоні температур від кімнатної до 400 ºС. Найбільш широко використовуються тверді розчини на основі Bi_2Te_3. Ефективність термоелектричних перетворювачів у таких матеріалах досягає 7 - 8 %. Bi_2Te_3 є базовим матеріалом для використання у термоелектричних генераторах, що використовують відходи тепла промисловості, двигунів транспортних засобів, теплоту згорання органічних палив та інші.

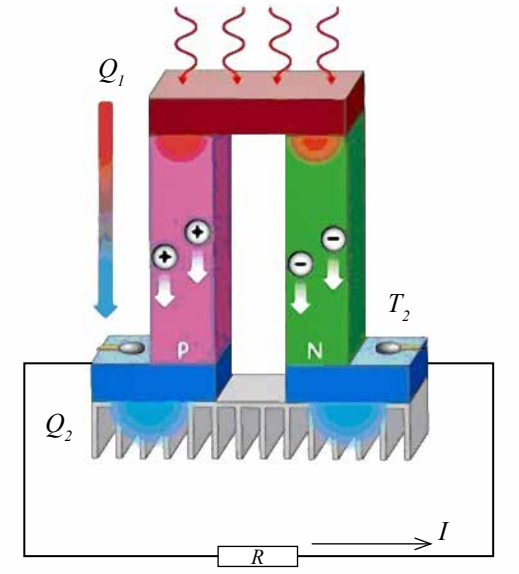


Рис. 1. Схема термогенеруючого функціонального елементу [9]

Для перспективи застосування термоелектричних генераторів у високотемпературних установках літальних та космічних апаратів цього не достатньо. У цій же галузі існує важлива проблема – контроль температури газового середовища термореактивних двигунів літальних апаратів. Термоелектричний сенсор повинен бути стійким до ерозійного винесення, витримувати температури до 1100 - 1300 ºС і термічні перепади температур гаряча-холодна сторона до 850 ºС [10]. Сьогодні контроль температури газового середовища літальних апаратів – проблема, що не має ефективного рішення.

Існують інші процеси з агресивним середовищем, що потребують контролю температури [11], а саме:

- підвищення ефективності нафтових і газових свердловин (технології закінчення свердловин);
- забезпечення безпечного робочого стану промислових індукційних плавильних печей;
- контроль температури при хімічних процесах.

Інтенсивний розвиток технологій мікрохвильового спікання, сушіння, плавлення потребує ефективних сенсорів інтенсивності мікрохвильового поля в робочій зоні для оперативного управління процесами фазоутворення, структуроутворення та інше [12, 13]. Сьогодні вкрай мало пропозицій таких сенсорів [14, 15], а оскільки частина таких процесів відбувається при високих температурах або в агресивному середовищі, то це ще поглиблює проблему.

Відомо, що ефективність застосування термоелектричного перетворення залежить від двох факторів: максимально можливого перепаду температур гарячої та холодної поверхонь та величини термоелектричної добротності матеріалів термоелектродів [16, 17]. Саме в цьому напрямку зосереджено дослідження та інновації в галузі термоелектричних матеріалів [18, 19, 20].

Ефективність перетворення термоелектричних матеріалів пов’язана із величиною термоелектричної добротності, що обчислюється за формулою [21]

$$ZT = S^2\sigma T/\lambda = (S^2T)/(\lambda\rho), \qquad (1)$$

де S – коефіцієнт Зеєбека, В/К; σ – електропровідність, см·м; λ – теплопровідність, Вт/(м·К); ρ – питомий електричний опір, Ом·м.

У роботі [22] показано, що максимальному ККД термоелектричного генератора відповідає відношення (2)

$$m_{max} = M = \sqrt{\frac{T_2}{T_1} + \frac{1}{2}ZT}. \qquad (2)$$

Очевидно, що при ZT >> 1, максимум ККД досягається при m = M >> 1, що не відповідає максимальній потужності, і є невигідним з точки зору питомих показників електрогенератора в цілому. З точки зору електротехніки, для всіх джерел струму, електрична потужність, що віддається зовнішньому навантаженню досягає максимуму при m = 1. При цьому зовнішнє навантаження використовує 50 % всієї потужності, що виробляється.

При значеннях m, що істотно відмінні від одиниці, по-перше, спадає електротехнічна ефективність, а по-друге спадає потужність. Із відношення (2) виходить, що при ZT >> 1 і m = M >> 1 ККД тер-

моелемента прагне до ККД циклу Карно η_T, при ZT >> 1 і m = 1 він досягає тільки 0,5 η_T. Ця обставина, можливо в майбутньому, буде представляти певну проблему використання термоелектричних генераторів. Для сьогоднішніх термоелектричних матеріалів граничні значення ZT ≈ 2, і відмінність M від одиниці невелика.

На рис. 2 показаний взаємозв'язок складових термоелектричної добротності від концентрації носіїв. Як видно, максимальна добротність параболічно залежить від концентрації носіїв. Збільшення концентрації носіїв приводить до зменшення величини термоелектрорушійної сили, росту електропровідності та теплопровідності, особливо електронної складової останньої.

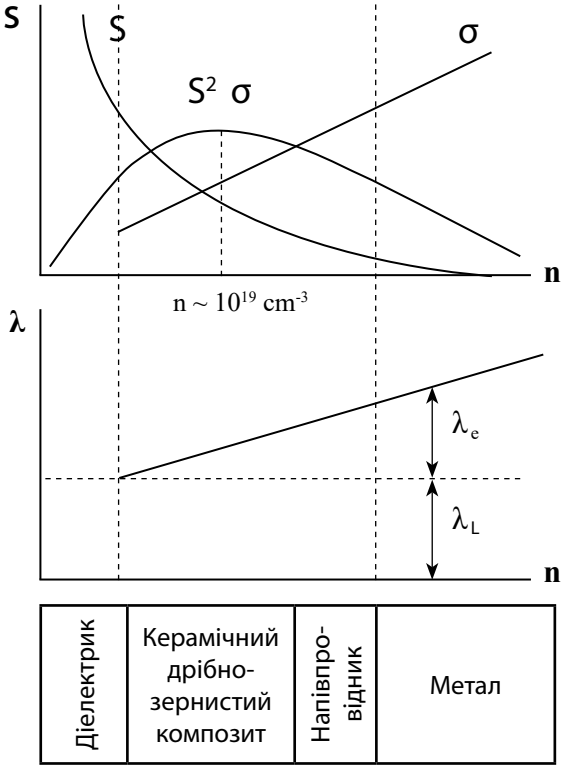


Рис. 2. Залежність складових термоелектричної добротності від концентрації носіїв заряду

Як видно з рис. 2, ефективність термоперетворювачів зникаюче мала для діелектриків і металів, але досягає максимального значення у напівпровідниковій області концентрації носіїв (n = 10^{18} – 10^{20} см$^{-3}$). Як показав Іоффе, ефективність термоперетворювачів прямо пропорційна масі і рухливості носіїв і обернено пропорційна теплопровідності матеріалу

$$Z = m^{3/2}u/\lambda, \qquad (3)$$

де m – ефективна маса; u – рухливість носіїв.

Оптимальної концентрації можна досягнути, розробляючи дрібнозернисті кластерні (перколяційні) багатокомпонентні композити, які будуть мати помірну електропровідність (відносно високий питомий опір) зі слабкою температурною залежністю (позитивним ТКО) і низьким значенням теплопровідності за рахунок інтенсифікації розсіювання фононів на дрібнозернистій структурі [23], при цьому розсіяння основних носіїв заряду буде відносно слабким. Саме це є одним з найбільш перспективних напрямків, в якому сьогодні сконцентровані дослідження та інновації в області термоелектричних матеріалів.

Ефективними також можуть виявитись високотемпературні термоелектричні перетворювачі нового покоління на базі тугоплавких безкисневих композитів, про що ще в 1965 році зазначали відомі вітчизняні науковці Г.В. Самсонов та П.С. Кислий [24]. Однак, технічно ефективного вирішення тоді не було знайдено. Розвиток функціональних елементів шаруватого типу на основі матриці з нітриду кремнію та резистивного функціонального шару з дрібнозернистого композиту нітрид кремнію-нітрид титану [25, 26] привів до встановлення того факту, що при певних умовах високотемпературного ущільнення формується перколяційний кластер, здатний генерувати термоелектричну напругу, і викликати процеси руху зарядів під впливом локального градієнту температур, здатних утворювати явище позитивного ТКО резистивного шару.

Метою даної роботи є дослідження можливості зниження теплопровідності нітриду кремнію, моделювання значень термоелектричної добротності та ККД термоелектричного генератора струму на базі тугоплавких безкисневих композитів.

Матеріали та методи досліджень

Для виготовлення заготовок був використаний промисловий порошок нітриду кремнію β-Si_3N_4 (Бакинського заводу порошкової металургії, Азербайджан), у якості активуючих ущільнювачів і спікання добавок використовувалися MgO та Al_2O_3.

Гомогенізація і подрібнення шихти здійснювалися в планетарному млині типу Fritsch (барабан і кулі Si_3N_4) протягом 40 хв. в етиловому спирті. Сирі заготовки шарів після формувань мали щільність 54 - 74 % від теоретичної залежно від способу отримання стрічок. Схема складання заготовок показана на рис. 3.

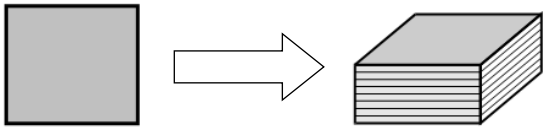


Рис. 3. Схема складання заготовок у вироби

Щільність повністю консолідованого матеріалу Si_3N_4+MgO та Si_3N_4+Al_2O_3 становить відповідно 3,23 кг/м^3 та 3,26 кг/м^3. Пористість вимірюваних нами матеріалів становила відповідно 31,6 % та 33,4 %.

Теплопровідність визначали через знаходження температуропровідності методом лазерного спалаху [27], який є одним із найбільш перспективних методів дослідження теплофізичних властивостей речовини [28, 29]. Використана нами експериментальна установка дозволяє виконувати дослідження температуропровідності металів та діелектриків як на повітрі, так і в іншому, оптично прозорому для лазерного випромінювання середовищі. До основних переваг даної установки слід віднести, в першу чергу, наявність високоякісного вимірювального електронного комплексу, який дозволяє проводити дослідження у діапазоні частот модуляції від одиниць до сотень герц з похибкою 1,5 %. По-друге, використання оптичного квантового генератора ОКГ (ЛГ-48) для створення модуляції температури зразка, завдяки чому процес вимірювання став інваріантним відносно того, знаходиться об'єкт у вакуумі чи в якому-небудь прозорому для випромінювання ОКГ середовищі. Функціональна схема установки показана на рис. 4, де позначені: СФОН – схема формування опорної (модулюючої) напруги, М – модулятор випромінювання ОКГ, З – зразок, Д – датчик, який перетворює тепловий сигнал в електричний, К – підсилювач з системою автоматичного регулювання підсилення (АРП), АСФ – система автоматичного слідкування за фазою сигналу.

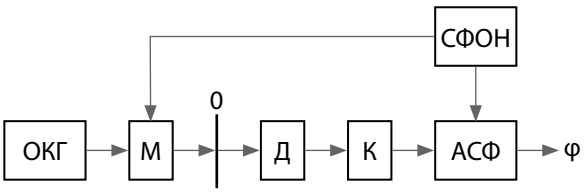


Рис. 4. Функціональна схема установки для вимірювання температуроповідності

Принцип роботи установки полягає у наступному. Модулююче випромінювання ОКГ впливає на одну із поверхонь зразка і утворює в ньому температурну хвилю. Коливання температури другої поверхні зразка перетворюються датчиком в електричний сигнал, який підсилюється до певної величини і обробляється системою АСФ. Інформація про зсув фази коливань температури другої поверхні зразка φ по відношенню до фази модулюючого теплового потоку є основою для розрахунку температуропровідності. Завдяки наявності системи АРП і великому вхідному опору, вимірювальна апаратура може працювати з будь-яким типом датчику. Зокрема, у даній серії експериментів були використані фотодіод та фотоопір, які працюють в інфрачервоній області оптичного спектру.

Модулятор був виконаний механічним. При низьких частотах модуляції таке рішення найбільш просте і надійне.

Повна функціональна і принципова схеми вимірювальної установки детально розглянуті у [30, 31].

Крім того, для дослідження представлених матеріалів була додатково розроблена конструкція комірки для зразка, який призначений для роботи у повітряній атмосфері. Схематична схема комірки наведена на рис. 5. Модулюючий потік випромінювання ОКГ впливає на зразок, закріплений у конічному отворі в основі, яка виготовлена із жаростійкої кераміки. При такій формі отвору, дотик зразку і керамічної основи проходить по лінії, а не по поверхні, завдяки чому теплообмін між зразком і основою стає незначним. До передньої поверхні зразка кріпиться термопара, яка визначає середню температуру. Зміна температури зразка суттєво здійснюється за допомогою дротяного нагрівача Н. Друга поверхня досліджуваного зразка знаходиться у полі візування фотодатчика Д. Канал, по якому випромінювання зразка потрапляє у датчик, зроблений під кутом до оптичної осі ОКГ. Це необхідно для того, щоб у випадку прогорання зразка не відбувалося прямого засвічування фотодатчика потужним випромінюванням лазеру.

Так в рамках методу плоских температурних хвиль коефіцієнт температуропровідності зразка a визначається за формулою

$$a = \frac{\omega L^2}{(1{,}414(\varphi + 2\pi(n-1)) - 1{,}11)^2}, \qquad (4)$$

де ω – це кругова частота коливань температури зразка; L – товщина зразка; φ – вимірюваний зсув фази між коливаннями підведеної до зразка змінної потужності і температурою на протилежній поверхні зразка; n – кількість (ціле число) довжин температурних хвиль, що поміщаються на товщині зразка L.

Для отримання однозначних значень коефіцієнту температуропровідності необхідне знання чотирьох параметрів ω, L, φ і n.

При дослідженні речовин, температуропровідність яких приблизно відома шляхом вибору відповідної товщини зразка, легко отримати значення n = 1. При дослідженні речовин з невідомою температуропровідністю цього зробити практично неможливо. Таким чином, при вимірюваннях температуропровідності речовини при певній частоті модуляції температури ω можлива неоднозначність у визначенні зсуву фази на величину $2\pi n$. Однак, цю

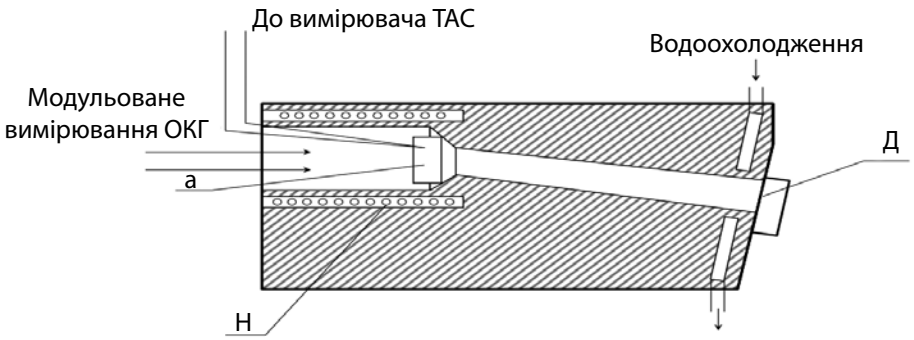


Рис. 5. Конструкція комірки для зразку

неоднозначність можна повністю усунути шляхом зміни коефіцієнту температуропровідності зразка на декількох частотах модуляції ω чи шляхом зміни коефіцієнту температуропровідності на зразках різної товщини, виготовлених із одного й того ж матеріалу, при постійній частоті модуляції ω.

Аналіз можливих похибок, які виникають при вимірюванні коефіцієнтів температуропровідності з допомогою описаної вище установки показав, що похибки вимірювання температуропровідності діелектриків не перевищують 7 - 10 %.

Вимірювання безпосередньо коефіцієнтів теплопровідності речовин при високих температурах є досить складною експериментальною задачею. Це пов'язано з тим, що при високих температурах дуже складно правильно врахувати усі теплові потоки, які пов'язані зі зразками. На сьогоднішній день прямі вимірювання коефіцієнтів теплопровідності при високих температурах виконуються з допомогою різноманітних стаціонарних методів вимірювання [32]. Ці методи потребують значних затрат часу (до декількох годин на 1 експериментальну точку), які спричинені з установкою у вимірювальній камері стаціонарних станів. Тому, такі стаціонарні методи не можуть використовуватися для визначення коефіцієнту теплопровідності речовин, властивості яких можуть змінюватися при тривалих витримках.

Існує інший спосіб визначення коефіцієнту теплопровідності речовин [33]. Як відомо, коефіцієнт теплопровідності λ можна визначити по формулі:

$$\lambda = a \cdot C_p \cdot \gamma \,, \qquad (5)$$

де γ – густина речовини; C_p – питома теплоємність цієї речовини; a – коефіцієнт температуропровідності.

Необхідно експериментальним шляхом визначити a, C_p та γ, тоді підставивши значення у формулу (5) отримаємо значення λ.

Густину γ визначали пікнометричним методом, теплоємність – при кімнатній температурі – методом стаціонарних потоків на промисловій установці ІС-400. Результати відповідних вимірювань наведені у таблиці 1. Слід зазначити достатньо велику величину похибки вимірювання C_p, яка становить 10 - 15 % при підвищених температурах.

При розрахунку теплопровідності враховували, що густина твердих тіл слабо залежить від температури, тому для високих температур можна використовувати дані, які були отримали при кімнатній температурі. Експериментально не змогли виміряти значення теплоємності C_p матеріалів в усьому температурному діапазоні. У зв'язку з цим, температурні зміни теплоємностей ми оцінювали по експериментально встановленій температурній залежності відносної теплоємності [34] і теоретично по відомим довідниковим даним [35, 36] про залежність $C_p(T)$ для основної компоненти суміші з поправками на різноманітні добавки. Враховуючи той факт, що точний склад суміші нам не був відомий, подібний підхід до оцінки теплоємності міг внести суттєву похибку в кінцевий результат.

Таблиця 1.

Масова ізобарна теплоємність C_p і густина досліджуваних матеріалів при кімнатній температурі

Матеріал	$C_p \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К)	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м^3
Si_3N_4 + 5 % об. MgO	0,58	2,21
Si_3N_4 + 5 % об. Al_2O_3	0,66	2,17

Результати та їх обговорення

На рис. 6 показані отримані нами результати досліджень коефіцієнтів температуропровідності *a* для матеріалів Si_3N_4+MgO та Si_3N_4+Al_2O_3.

Усім дослідженим матеріалам присутня монотонна зміна коефіцієнтів температуропровідності, яка полягає у зменшенні значень *a* з підвищенням температури. Показано, що графіт із просоченням Si_3N_4+MgO і Si_3N_4+Al_2O_3 мають малі значення коефіцієнту температуропровідності *a*. Як видно з рис. 6 для цих матеріалів величина температуропровідності не перевищую $4 \cdot 10^6$ м^2/с. Досліджувані матеріали відзначаються високою стабільністю своїх властивостей і стійкістю при високих температурах у повітряній атмосфері.

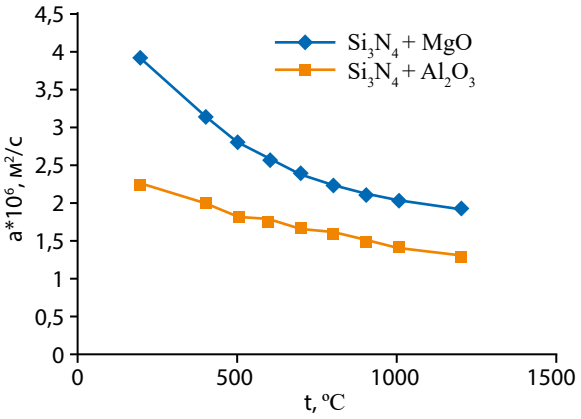


Рис. 6. Коефіцієнт температуропровідності досліджуваних матеріалів

Привертає увагу на той факт, що на отриманих нами кривих $a(T)$ у температурній області, що знаходиться близько 600 °С, починає змінюватися температурний коефіцієнт $\frac{da}{dT}$. До цієї температури спостерігали, що матеріали характеризуються приблизно постійним температурним коефіцієнтом, а далі він, залишається від'ємним, починає зменшуватися по абсолютній величині. Можна припустити, що температурні криві $a(T)$ прямують до деякого насичення. Результати розрахунків теплопровідності наведено на рисунку 7.

Видно, що теплопровідність досліджуваних матеріалів коливається від 2,1 до 5 Вт/(м·К). При цьому як у випадку із коефіцієнтом температуропровідності, ми знову спостерігали нелінійний хід кривих з деяким зменшенням в області високих температур. Не виключено, однак, що нелінійна залежність $\lambda(T)$ у матеріалів пов'язана з неточною оцінкою температурної зміни теплоємності $C_p(T)$. При використанні активатора Al_2O_3 теплопровідність в 1,3 ÷ 1,59 рази менша, ніж із використанням MgO.

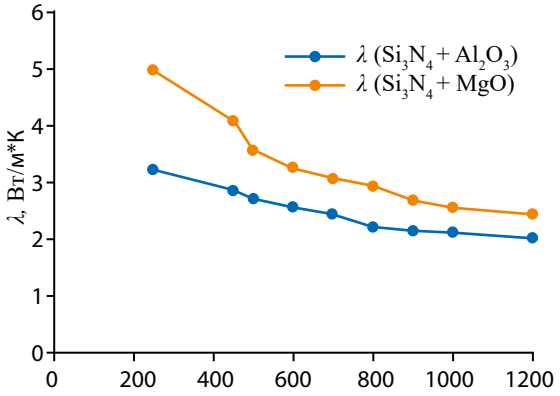


Рис. 7. Теплопровідність досліджуваних матеріалів

На рис. 8 показано моделювання коефіцієнту *m* від термоелектричної добротності для трьох різних значень температури гарячої поверхні. Значення *m* змінювалися від 1,84 до 2,31. Як видно з графіка $m > 1$, при чому зміна T_2 на 400 °С призводить до збільшення *m* у 1,16 раз.

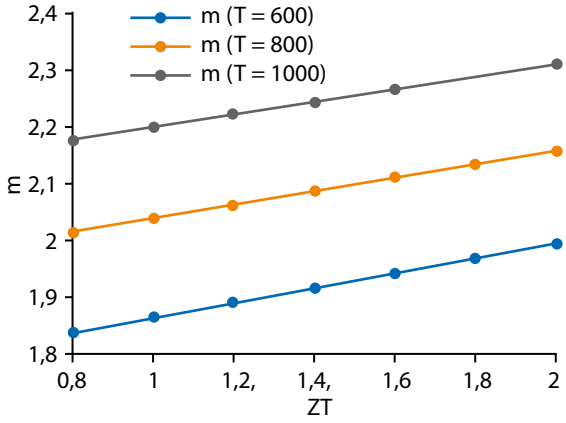


Рис. 8. Залежність коефіцієнту *m* від ZT при трьох різних значеннях T_2 (600 °С, 800 °С, 1000 °С)

Узагальнена залежність *m* від ZT виглядає наступним чином:

$$m = 0{,}1205 \cdot ZT + 1{,}915. \quad (6)$$

Із формули (6) випливає, що у матеріалах на основі Si_3N_4 як основи композитів для конструювання високотемпературних термоелектричних генераторів на даний момент не можливо досягнути значення ККД у $0{,}5\eta_T$. Тому подальші дослідження необхідно зосередити на пошуках методів зменшення теплопровідності тугоплавких безкисневих композитів.

Висновки

1. Коефіцієнт температуропровідності досліджуваних матеріалів становить від 1,2 до $4 \cdot 10^6$ м^2/с і характеризується від'ємним температурним коефіцієнтом у всьому температурному діапазоні.

2. Теплопровідність досліджуваних матеріалів розраховувалася по встановленим даним про температуропровідність, теплоємність та густину. Отримані дані лежать у межах від 2,1 до 5,1 Вт/(м·К). Для досліджуваних матеріалів характерний нелінійний характер залежності коефіцієнту теплопровідності від температури, що можна пояснити похибкою вимірювань. Особливих методів для зменшення теплопровідності із метою підвищення термоелектричної добротності не виявлено.

3. Залежність коефіцієнту *m* від ZT можна описати лінійною функцією m = 0,1205·ZT + 1,915. Зміна температури гарячої сторони на 400 ºС призводить до збільшення *m* у 1,16 раз. У матеріалах на основі Si_3N_4 як основи композитів для конструювання високотемпературних термоелектричних генераторів на даний момент не можливо досягнути значення ККД у 0,5 η_T. Подальші дослідження необхідно зосередити на пошуках методів зменшення теплопровідності тугоплавких безкисневих композитів.

References

1. *X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, K. Sasaki and H. Misawa*, Nat. Nanotechnol. – 2018. – №13. – P. 953 - 958.
2. *F.K. Shaikh and S. Zeadally,* Renewable Sustainable Energy Rev. – 2016. – №55. – P. 1041 - 1054.
3. *A. Myers, R. Hodges and J.S. Jur,* Energy Convers. Manage. – 2017. – №143. – P. 218 - 226.
4. *N.A. Pambudi,* Renewable Sustainable Energy Rev. – 2018. – №81. – P. 2893 - 2901.
5. *M. Hamid Elsheikh, D.A. Shnawah, M.F. M. Sabri, S B.M. Said, M. Haji Hassan, M.B. Ali Bashir and M. Mohamad*, Renewable Sustainable Energy Rev. – 2014. – №30. – P. 337 - 355.
6. *Y. Fukuzumi, K. Amaha, W. Kobayashi, H. Niwa and Y. Mortitomo,* Energy Technol. – 2018. – №6. – P. 1865 - 1870.
7. *Sweta Bhansali,* Thermoelectric properties of oxides and related materials. Doctoral thesis in Physics (Materials Sciences), Universitat Autonoma de Barcelona. – 2016. – 113 p.
8. *Petr Levinsky,* Synthesis, Characterization and Optimization of New Thermoelectric Materials. Materials. Université de Lorraine; Czech Technical University in Prague. – 2018. – 176 p.
9. *Li, J. F., et. al*. High-performance nanostructured thermoelectric materials. Npg Asia Materials – 2010. – №2(4). – P. 152 - 158.
10. *Полежаев, Ю.В., Фролов, Г.А.* Тепловое разрушение материалов. – Киев: Из-во ИПМ НАНУ. – 2005. − 288 с. ISBN 966-96446-1-5.
11. *Шелемба, И.С., Кузнецов, А.Г., Бабин, С.А.* Оптоволоконные измерительные системы Ползуновский альманах. – №3, Т. 2. – 2009.
12. *Clark, D.E., Folz, D.C., West, J.K.* Processing materials with microwave energy / Materials Science and Engineerin. – A287 (2000). – P. 153 - 158.
13. *Yasuoka, M., Shirai, T., Nisimura, Y., Nagaoka, T., Watari, K*. Development of an Efficient of Microwave Sintering Process Advances in Science and Technology. – Vol. 45 (2006). – P. 602 - 609.
14. *Анатычук, Л.И., Прибыла, А.В.* Анизотропный термоелемент в режиме генерации тока и ЭДС. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – №5. – 2011. – С. 17 - 19.
15. *Баранский, П.И., Гайдар, Г.П.* Анизотропия термоэлектрических свойств многодолинных полупроводников кубической симметрии под влиянием внешних направленных воздействий. – Термоэлектричество №1. – 2014. – С. 14 - 27.
16. *Wu, N.* Development and Processing of p-type Oxide Thermoelectric Materials. Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark. – 2014. – 129 p.
17. *Martin-Gonzalez, M., O. Caballero-Calero and P. Diaz-Chao,* Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field. Renewable&Sustainable Energy Reviews. – 2013. – №24. – P. 288 - 305.
18. *Tritt, T.M.* Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications. Annual Review of Materials Research, Vol. 41. – 2011. – P. 433 - 448.
19. *Shakouri, A.* Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials. Annual Review of Materials Research. – Vol. 41. – 2011. – P. 399 - 431.
20. *Dresselhaus, M.S., at. al.* Low dimensional thermoelectrics. Proceeding Ict'97-Xvi International Conference on Thermoelectrics. – 1997. – P. 12 - 20.
21. *A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen,* Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, Energy & Environmental Science 2 (2009). – P. 559 - 588.
22. *Хвесюк, В.И., Останко, Д.А., Скрябин, А.С., Цыганков, П.А., Челмодеев, Р.И., Чирков, А.Ю.* Предельная эффективность термоэлектрического преобразования теплоты в высокотемпературных энергоустановках. Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. – 2016. – №03. – С. 81 - 105.

23. *Харламов, В.Ф.* Термоэлектрическая добротность материалов, состоящих из частиц полупроводника или метала. ЖЭТФ. – 2013. – Т. 144, вып. 1(7). – С. 97 - 103.
24. *Самсонов, Г.В., Кислий, П.С.* Высокотемпературные неметаллические термопары и наконечники. – Наукова думка. – 1965. – 175 с.
25. *Petrovsky, V.Ya., Rak, Z.S.* Densification, microstructure and properties of electroconductive Si3N4 – TaN composites. Part I: Densification and microstructure J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – 21. – P. 219 - 235.
26. *Petrovsky, V.* Electrical properties of multicomponent CMM in correlation with their microstructure. – Ceramics International 34 (2008). – P. 1165 - 1171.
27. *Филиппов, Л.П.* Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. – М.: МГУ. – 1967.
28. *Филиппов, П.И.* Приложение теории теплопроводности к теплофизическим измерениям. – Новосибирск: Наука СО. – 1973. – 62 с.
29. *Зиновьев, В.Е., Коршунов, И.Г.* Температуропроводность и теплопроводность переходных металлов при высоких температурах. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – М., 1978. – №1. – 16 с.
30. *Ивлиев, А.Д., Зиновьев, В.Е.* ПТЭ. – 1973. – №1. – С. 101 - 104.
31. *M.J. Laubitz, D.L. McElroy.* Metrologia. – Vol 7, №1. – 1971. – P. 1 - 15.
32. *Ивлиев, А.Д., Зиновьев, В.Е*. Измерение температуропроводности и теплоемкости методом температурных волн с ипользованием ОКТ и следящего амплитудно-фазового приемника. – ТВТ, 1980, Т. 16. – С. 532 - 539.
33. *Чиркин, В.С.* Теплофизические свойства материалов ядерной техники. – М., Атомиздат. – 1968. – 484 с.
34. Таблицы физических величин. Справочник ред. И.К. Кикоин. – М., Атомиздат. – 1976. – 1005 с.

Influence of different types of fireclay on a structure and properties of porous ceramics

O.Ur. Bilousov, V.A. Sviderskyy (ORCID 0000-0002-2246-3896), O.V. Myronuk

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", aven. Peremogy, 37, Bldg. 21, Kyiv, 03056, Ukraine
Tel.: +380505462755, +380677776242, +380679360063
E-mail: belousov-oleg@ukr.net, xtkm@kpi.ua, airshape@ukr.net

Article info: received 16.03.2020, revised 31.03.2020, accepted 23.05.2020

Bilousov, O.Ur., Sviderskyy, V.A., Myronuk, O.V. (2020) Influence of different types of fireclay on a structure and properties of porous ceramics 2(47), DOI: 10.26909/csl.2.2020.2

The results of research of porous materials on the basis of products of ceramic production – fireclay as a fractionating filler are given. The features of formation of structure of material at the use of fireclay with different chemical and mineralogical compositions in the conditions of speed baking are shown.

Porous ceramics for filtration and aeration is obtained by a technology based on the regulation of porosity parameters by the use of fireclay of a certain granulometric composition and special binders.

However, the granulometric composition of fireclay is a necessary but not sufficient factor to optimize the properties of porous filter ceramics. Along with the granulometry of fireclay, its chemical and mineralogical composition and surface energy must be taken into account. It depends in turn on the technological properties and the firing parameters of the original clay raw material.

This paper presents the results of a study of porous materials based on ceramic products – fireclay as a fractionated filler. The chemical and mineralogical composition of fireclay made of poly-mineral clay at maximum firing temperature of 950 ºC and of refractory clay at firing at 1320 ºC was analyzed.

The energy state of the surface of the fireclay particles was determined with the wetting by polar and non-polar liquids (water and benzene respectively). The differences in the specific effective surface area, lyophilicity and filtration coefficients was determined.

The peculiarities of the formation of the pore structure of ceramics obtained using the specified samples of fireclay in the conditions of high-speed firing in the roller oven are shown. Significant differences in the formation of open and closed pores were observed, the predominant specific proportion of open pores in the material using polymineral clay.

The possibility of properties regulation of the pore structure and the energy state of the surface of the filter material when applying a mixture of fireclay varieties was experimentally confirmed.

Key words: porous ceramics, fireclay, chemical composition, phase composition, lyophilicity, baking, porosity.

Вплив різновидів шамоту на структуру та властивості пористої кераміки

О.Ю. Білоусов, В.А. Свідерський, О.В. Миронюк

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

Подані результати дослідження пористих матеріалів на основі продуктів керамічного виробництва – шамоту як фракціонованого наповнювача. Показано особливості утворення пористої структури матеріалу при використанні шамоту різного хіміко-мінералогічного складу в умовах швидкісного випалу.

Вступ

Пористі фільтрувальні матеріали та системи застосовуються в різних областях науки, техніки, промисловості, медицини, а також у сільському господарстві. Вони стали вагомим фактором вирішення питань технології, ресурсозбереження, охорони довкілля та забезпечення життєвої діяльності [1, 2]. При цьому

розширення сфер застосування пов'язане з необхідністю підвищення показників властивостей та експлуатаційної надійності шляхом оптимізації технології виробництва. Базовим елементом технології є вихідні сировинні матеріали, вибір яких потребує поглиблення уявлень про фізико-хімічний склад та властивості.

Практичне розповсюдження в системах фільтрування отримали керамічні пористі вироби [3, 4]. В зв'язку з цим виконано ряд розробок по розширенню асортименту виробів відповідно до напрямків умов їх експлуатації [3 - 9].

Кераміку із пористістю 37 - 42 % для фільтрації та аерації отримують по технології, що базується на регулюванні параметрів пористості шляхом використання шамоту певного гранулометричного складу та спеціальних зв'язуючих. Вироби формують методами напівсухого пресування або трамбування, сушать та випалюють при максимальній температурі 1150 - 1200 ºС.

Набув розповсюдження спосіб виготовлення пористих керамічних виробів із суміші шамоту або кварцового піску (84,0 - 85,5 мас. %) із зв'язуючими на основі розчинного скла (14,5 - 16,0 мас. %) шляхом формування, сушки та випалу.

Суть способу полягає в використанні наповнювача із заданою гранулометрією зерен, що після об'ємного розподілу при формуванні утворюють пори необхідного розміру. При цьому саме характеристики пористості відносять до основних факторів, що визначають фільтраційні властивості матеріалу [10 - 12].

Разом з тим, з сучасних позицій хімії поверхні та фізичної хімії силікатів [13,14] очевидно, що ефективність використання пористої фільтрувальної кераміки має залежати не лише від оптимізації гранулометрії шамоту та загальної пористості виробів, але й від міри розвитку відкритих пор та властивостей поверхні, в тому числі ліофільності, матеріалів, які застосовують як наповнювач. В цьому напрямку виконано подану роботу.

Матеріали та методи досліджень

Об'єктами дослідження стали пористі керамічні вироби для фільтрування, очищення рідин і газів, виготовлені на основі різновидів шамоту ТОВ «Лубенський цегельний завод (Полтавська область) та ПАТ «Часівоярський вогнетривкий комбінат» (Донецька область). Обраний для дослідження шамот відрізняється вихідною сировиною та технологічними параметрами виробництва:

- лубенський шамот (проба Л) є продуктом подрібнення керамічної цегли, виготовленої з легкоплавкої полімінеральної глини та випаленої у кільцевій печі при максимальній температурі 950 ºС;
- часівоярський шамот (проба Ч1) є спеціальним продуктом випалу вогнетривкої глини місцевого родовища на максимальну температуру 1320 ºС.

Досліджувані вихідні матеріали суттєво відрізняються за хіміко-мінералогічним складом та фізико-хімічними властивостями.

За хімічним складом проба Л лубенського шамоту значно відрізняється від часівоярського Ч1 по вмісту діоксину кремнію, оксиду алюмінію при кількісному співвідношенні SiO_2:Al_2O (6,1 проти 1,8), більшим вмістом Fe_2O_3, лужноземельних оксидів (9,50 проти 1,14 %), лужних оксидів (2,98 проти 2,56 %) та за сумою RO + R_2O (табл. 1).

Результати та їх обговорення

Результати рентгенофазового аналізу, проведеного з використанням дифрактометру ДРОН-3М, дозволили виявити особливості мінералогічного складу досліджуваних матеріалів. Очевидно, що структурні особливості досліджуваних проб визначаються відмінностями кристалічних фаз, їх кількісного співвідношення та ступенем розвитку склофази (рис. 1, 2).

Таблиця 1.

Хімічний склад шамоту

Код проби	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	в.п.п.
Л	66,93	10,90	3,04	0,62	7,96	1,54	0,97	1,96	4,50
Ч1	59,53	33,74	1,10	1,03	0,47	0,67	0,69	1,89	0,29

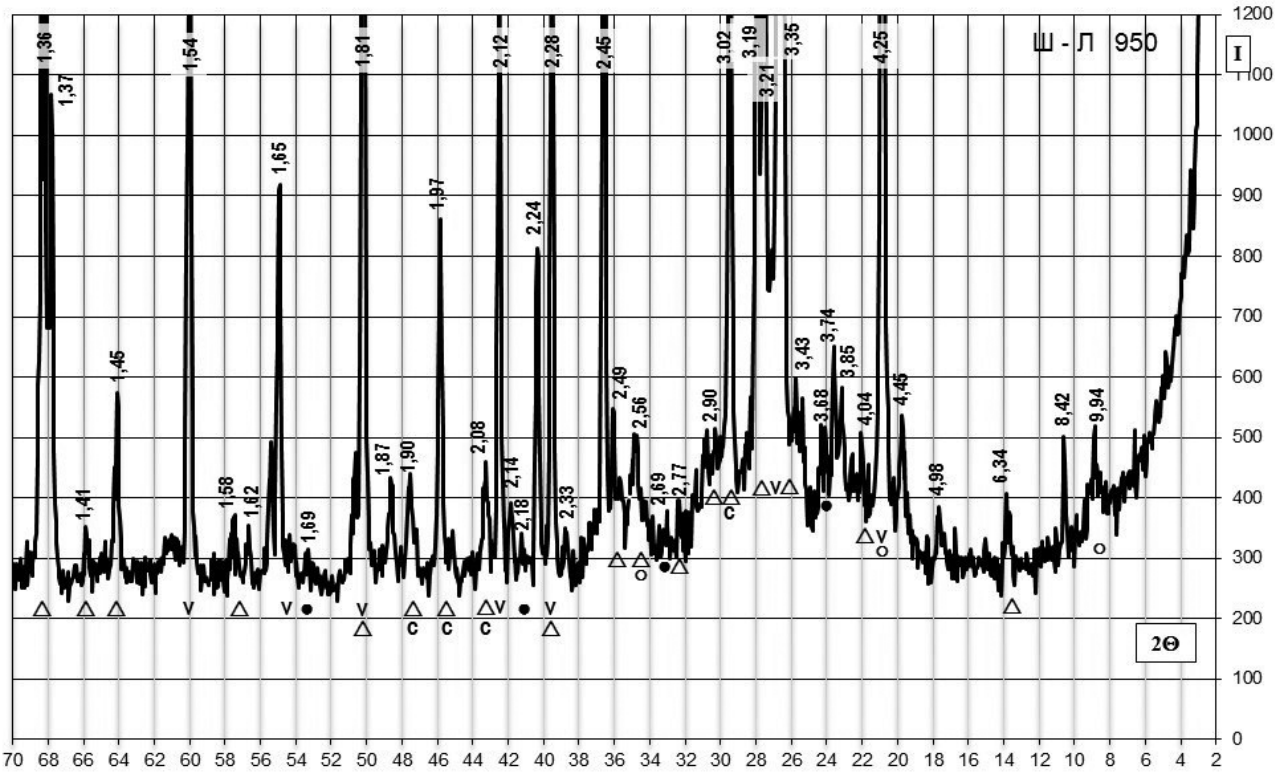


Рис. 1. Дифрактограма проби лубенського шамоту
Позначення: v – кварц, Δ – польовий шпат, о – гідрослюда, ● – гематит, х – кальцит

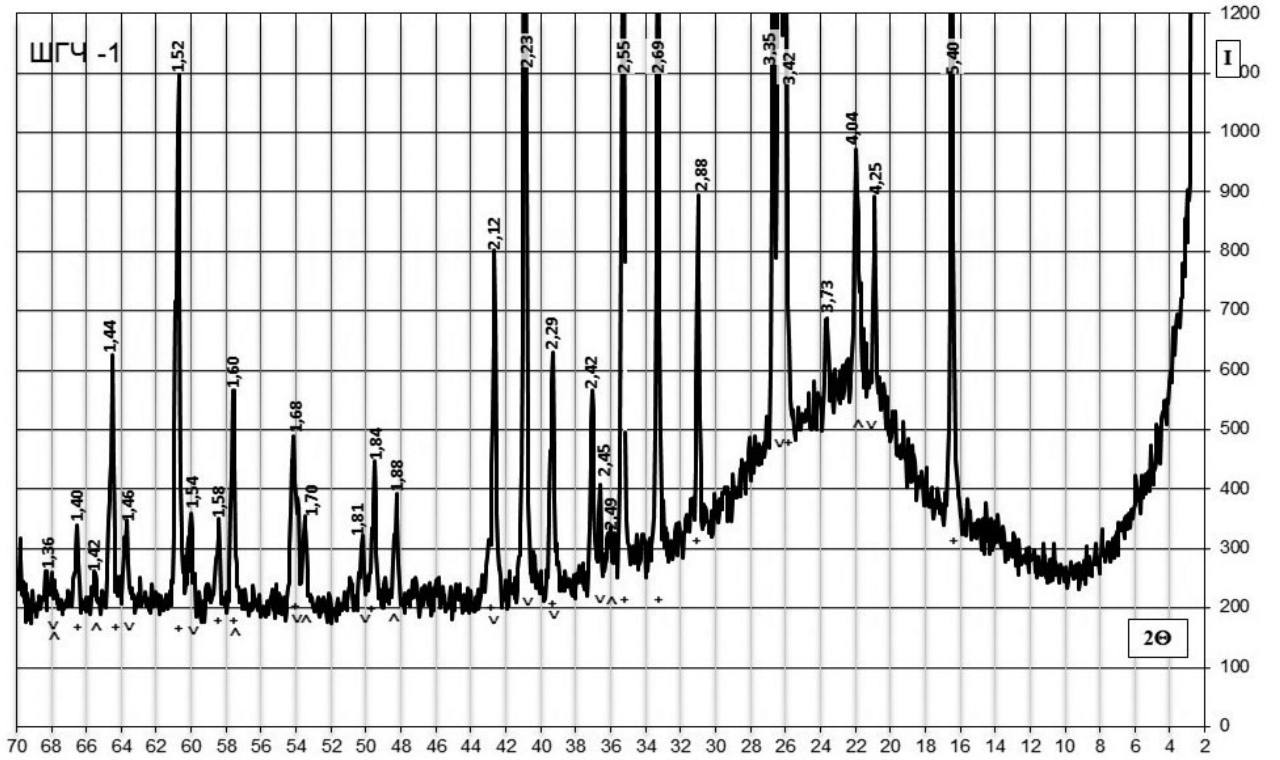


Рис. 2. Дифрактограма проби шамоту Ч1
Позначення: ∨ – кварц, ∧ – кристобаліт, + – муліт

Так, проба Л лубенського шамоту, виготовленого із полімінеральної легкоплавкої глини при випалі на 950 ºС, характеризується розвиненими кристалічними фазами кварцу та різновидів польового шпату, наявністю кальциту, гематиту, залишків гідрослюди.

Проба часівоярського шамоту значно відрізняється від лубенського наявністю кристалічної фази муліту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ та кристобаліту.

Енергетичний стан поверхні та ліофільність шамоту.

З огляду на агрегатний стан речовин при фільтрації в системах газо- і водоочищення можна виділити два типа поверхонь розділу фаз: *газ - тверде тіло* (Г-Тв) *та рідина - тверде тіло* (Р-Тв), В цьому зв'язку у дослідженнях були використані методи оцінки енергетичного стану поверхні частинок шамоту по змочуванню при натіканні [15].

Характерною особливістю вказаного методу є можливість оцінити одночасно ступінь змочування частинок полярними і неполярними рідинами (відповідно вода і бензол), коефіцієнт фільтрації і питому ефективну поверхню.

За отриманими експериментальними даними (табл. 2) стосовно змочування водою проба Л лубенського шамоту характеризується меншим показником Вн у порівнянні з ЧІ: 0,65 проти 0,82.

Неполярними рідинами (бензол) досліджувані проби шамоту змочуються суттєво гірше, ніж водою. При цьому проба Л дещо перевищує Ч1 за показником $Вн^1 = 0,47$ проти 0,43.

Відповідно за значеннями коефіцієнту ліофільності проба Л лубенського шамоту перевищує Ч1 – 0,72 проти 0,52.

Показники коефіцієнту фільтрації полярних і неполярних рідин для досліджуваних проб суттєво різняться. Проба Л лубенського шамоту поступається Ч1 за коефіцієнтом фільтрації по воді – $1,52 \cdot 10^{-6}$ проти $2,30 \cdot 10^{-6}$ $см^3 \cdot с/г$, але перевищує по бензолу – $1,05 \cdot 10^{-6}$ проти $0,72 \cdot 10^{-6}$ $см^3 \cdot с/г$.

За показниками ефективної питомої поверхні по воді та по бензолу проба Л лубенського шамоту дещо поступається Ч1, що становить відповідно 9,0 та 5,4 $м^2/г$ проти 11,1 та 6,6 $м^2/г$.

Пориста структура кераміки після швидкісного випалу.

При виготовленні зразків пористої кераміки на основі шамоту дотримувались технологічного регламенту інституту «НИИстройкерамика» щодо гранулометрії наповнювача (табл. 3) та складу маси: 85 % шамоту, 15 % зв'язуючого (рідке скло).

Зразки кераміки для випробувань формували на гідравлічному пресі, сушили та випалювали в промисловій роликовій печі за швидкісним режимом: протягом 55 хв. при максимальній температурі 1125 ºС.

Результати випробувань свідчать, що відповідно до вказаних вище відмінностей хімічного складу проба лубенського шамоту відрізняється від Ч1 більшою мірою спікання за показниками водопоглинання (9,2 проти 10,6 %) та уявної густини (2,01 проти 1,91 $г/см^3$). При цьому визначаються суттєві відмінності у характеристиках пористої структури кераміки (табл. 4).

Очевидно, що проба Л на відміну від Ч1 при значно меншій загальній пористості (19,3 % проти 30,3 %) характеризується високою питомою часткою відкритих пор – 95,5 проти 67,1 %, що важливо для практичного використання в системах фільтрації та рідино- і газоочищення. В свою чергу проба Ч1 відзначається більшим розвитком закритих пор – 10,0 проти 0,9 %.

Вказані відмінності у складі та формуванні пористої структури кераміки вказують на доцільність використання сумішей різновидів шамоту. Підтвердженням цього стали результати випробувань проби Х на основі суміші часівоярського і лубенського шамоту. Отриманий при цьому позитивний ефект проявляється у збільшенні відкритої

Таблиця 2.

Властивості поверхні шамоту

Код проби	Змочування при натіканні Коефіцієнт фільтрації, $К \cdot 10^{-6}$ $см^3 \cdot с/г$		Питома ефективна поверхня, $м^2/г$		Умовний tg δ
	вода	бензол	вода	бензол	
Л	$\frac{0,65}{1,52}$	$\frac{0,47}{1,05}$	9,00	5,45	0,018
Ч1	$\frac{0,82}{2,30}$	$\frac{0,43}{0,72}$	11,08	6,62	0,030

пористості кераміки – 23,2 проти 18,4 і 20,3 % для проб Л і Ч1, у підвищенні питомої частки відкритих пор до 86,3 проти 67,1 % для Ч1.

Висновки

1. Досліджене у відомих роботах регулювання гранулометричного складу шамоту є необхідним, але недостатнім фактором оптимізації характеристик пористої фільтрувальної кераміки. Поряд із гранулометрією шамоту мають враховуватись його хіміко-мінералогічний склад та енергетичний стан поверхні, що в свою чергу залежать від особливостей виготовлення: та параметрів випалу вихідної глинистої сировини.

2. При однаковій гранулометрії досліджувані проби шамоту суттєво відрізняються за енергетичним станом поверхні та хіміко-мінералогічним складом. Як наслідок, більший вміст оксидів заліза, лужноземельних і лужних оксидів шамоту на основі суміші полімінеральної легкоплавкої глини обумовлюють підвищення реакційної здатності при випалі, інтенсифікацію спікання в містах контактів частинок наповнювача із відповідним зменшенням загальної пористості. Проте при цьому переважаючою є питома частка відкритих пор, що важливо для якості фільтрувальних виробів.

3. Отримані результати досліджень вказують на доцільність врахування особливостей різновидів шамоту та використання їх сумішей для регулювання характеристик пористості, ступеню ліофільності, коефіцієнта фільтрації кераміки відповідно до експлуатаційного призначення в системах рідино- і газоочищення.

References

1. *Кузнецов, Л.К., Габитов, А.И.* Технология фильтрования в физико-химических процессах водоподготовки. Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 84 - 92.

2. *Зуборев, А.И., Старосто, Р.С.* Перспективы применения новых фильтрующих материалов в технологиях предупреждения и ликвидации. Пожежна безпека: теорія і практика. – 2013. – №15. – С. 80 - 86.

Таблиця 3.

Гранулометричний склад шамоту

Код проби		Вміст фракцій шамоту (мм), %				
		3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2
Л		10	20	25,0	25,0	20
Ч1		10	20	25,0	25,0	20
Х	Ч1	5	10	12,5	12,5	10
	Л	5	10	12,5	12,5	10

Таблиця 4.

Характеристики пористої кераміки на основі шамоту після швидкісного випалу на 1125 ºС

Код проби	Водопоглинання w, %	Уявна густина, ρ, г/см^3	Істинна густина, γ, г/см^3	Пористість, %			
				відкрита Пв	закрита Пз	загальна П	питома частка відкритих пор, ΔПв
Л	9,2	2,01	2,49	18,42	0,86	19,28	95,5
Ч1	10,6	1,91	2,74	20,31	9,98	30,29	67,1
Х	12,3	1,90	2,60	23,24	3,68	26,92	86,3

3. *Смирнова, К.А.* Пористая керамика для фильтрации и аэрации. – М.: Стройиздат. – 1968. – 172 с.
4. *E.C. Hammel, O.L.-R. Ighodaro, O.I. Okoli.* Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – Is. 10, Part A. – P. 15351 - 15370.
5. *Родина, Т.И., Трунов. П.Г.* Фильтрующая керамика для очистки промышленных серных кислот. Труды института НИИстройкерамика. – 1968. – Вып. 29. – С. 99 - 108.
6. *Фарсиянц, С.Ю., Опалейчук, Л.С., Романова, В.И.* Новые виды фильтрующих изделий Стекло и керамика. – 1989. – № 8. – С. 17 - 18.
7. *Khemakhem Sabeur, R. Ben Amar, R. BenHassen, A. Larbot, M. Medhioub, A. BenSalah, L.* Cot. New ceramic membranes for tangential waste-water filtration Desalination. – 2004. – Vol. 167. – P. 19 - 22.
8. *Zhigang Zhou, Jinxie Chen.* A new material design method on porous ceramics in chemical sensors Sensors and Actuators B: Chemical. – 1993. – Vol. 13. – Is. 1-3. – P. 132 - 134.
9. *Белоусов, О.Ю.* Пористая керамика для систем водоочистки. Строительные материалы и изделия. – 2007. – № 1(42). – С.27 - 28.
10. *Смирнова, К.А.* Факторы, определяющие основные свойства пористых материалов для фильтрации и аэрации. Труды института НИИстройкерамика. – 1968. – Вып. 29. – С. 108 - 120.
11. *Черепанов, Б.С., Давидович, Д.И., Фарсиянц, С.Ю.* Взаимосвязь структуры и свойств пористой керамики. ВНИИЭСМ. Керамическая промышленность. – 1986. – Вып. 1. – С. 2 - 4.
12. *Yoshio Sakka, Fengqiu Tang, Hiroshi Fudouzi, Tetsuo Uchikoshi*. Fabrication of Porous Ceramics with Controlled Pore Size by Colloidal. Processing Science and Technology of Advanced Materials. – 2005. – No 6 (8). – P. 915 - 920.
13. *Куковский, Е.Г.* Роль поверхности глинистых минералов во взаимодействии с дисперсионной средой. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – К.: Наукова думка. – 1968. – С. 14 - 19.
14. *Свідерський, В.А., Сальник, В.Г., Черняк, Л.П.* Фізико-хімічні властивості поверхні каолінів і каолінітвмісних глин та їх водних дисперсій. – К.: Знання. – 2012. – 166 с.
15. *Пащенко, А.А., Крупа, А.А., Свидерский, В.А.* К вопросу определения гидрофобности пористых дисперсных материалов. Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1974. – №10. – С. 913 - 916.

Computer calculation of the mineralogical composition of raw materials

L.P. Chernyak[1] (ORCID 000-0001-8479-0545), A. Soroka[2]

[1] - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", av. Peremogy, 37, Bldg. 21, Kyiv, 03056, Ukraine
Tel.: +380672985775
E-mail: lpchernyak@ukr.net
[2] - Nulogx Inc., Toronto, Canada
Tel: +16479816993
E-mail: a-soroka@hotmail.com

Article info: received 29.02.2020, revised 23.05.2020, accepted 04.06.2020

Chernyak, L.P., Soroka, A. (2020) Computer calculation of the mineralogical composition of raw materials 2(47), DOI: 10.26909/csl.2.2020.3

The possibility of making of mineral astringent material of the low temperature «Mineral» computer program to determine the quantitative content of rock-forming minerals of silicate raw materials as factor in structure formation in technological processes of production and to achieve the specified properties of materials and products are shown. The results of calculations of the mineralogical composition of carbonate and clay raw materials are presented.

Varieties of raw materials used in the chemical technology of silicates are a set of certain rock-forming minerals of known chemical composition. Determination of the quantitative content of rock-forming minerals of raw materials is possible by calculations based on the initial data of chemical and qualitative mineralogical compositions.

The creation of a mathematical apparatus for processing the results of research and computer technology has increased the efficiency and efficiency of determining the quantitative content of rock-forming minerals. However, the constant increase in the number of varieties of potential raw materials makes it appropriate to improve the method of determining the quantitative mineralogical composition using computer calculations and modern software, in the direction of which the work is performed.

Determining the quantitative mineralogical composition of raw materials using the computer program "Mineral" is appropriate to optimize the charge composition of masses and technological parameters of silicate production, including ceramics, glass and binders.

The created program "Mineral" should be used by specialists of the building materials industry, production, research and design organizations working in the field of chemical technology of silicates, teachers and students of higher educational institutions.

Key words: mineral astringent, scope, mixture raw material, composition, burning.

Комп'ютерний розрахунок мінералогічного складу сировини

Л.П. Черняк[1], А. Сорока[2]

[1] - Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", Київ, Україна
[2] - Nulogx Inc., Торонто, Канада

Показана можливість використання нової комп'ютерної програми «Мінерал» для визначення кількісного вмісту породоутворюючих мінералів силікатної сировини як фактора структуроутворення в технологічних процесах виробництва та досягнення заданих показників властивостей матеріалів і виробів. Наведено результати розрахунків мінералогічного складу карбонатної та глинистої сировини.

Вступ

Технологія виробництва силікатних матеріалів пов'язана з використанням великої кількості сировини природного та техногенного походження з різним хіміко-мінералогічним складом [1, 2].

Мінералогічний склад вихідної сировини є важливим фактором структуроутворення дисперсних

систем і матеріалів на їх основі у технологічних процесах виробництва, досягнення заданих фізико-технічних і експлуатаційних характеристик кінцевої продукції [3 - 8]. При цьому від якісного складу породоутворюючих мінералів та їх кількісного співвідношення у сировині залежать показники реологічних, структурно-механічних і технологічних властивостей водних систем (шламу, шлікерних і пластичних мас), сушильні властивості, ступінь спікання та особливості фазових перетворень при випалі.

Інструментальні методи аналізу (мікроскопія, термічний, рентгенофазовий) головним чином використовуються для визначення якісного мінералогічного складу сировини та порівняння вмісту окремих мінералів в пробах, зокрема шляхом зіставлення інтенсивності та площі характерних ендотермічних ефектів і дифракційних піків [9 - 12]. Проте для достатньо точної класифікації сировини необхідно проводити кількісне визначення вмісту кожного з породоутворюючих мінералів [13].

Створення математичного апарату обробки результатів досліджень та обчислювальної техніки дозволили підвищити ефективність та оперативність визначення кількісного вмісту породоутворюючих мінералів [14, 15]. Разом з тим постійне збільшення числа різновидів потенційної сировини обумовлює доцільність вдосконалення методики визначення кількісного мінералогічного складу із використанням комп'ютерних розрахунків і сучасного програмного забезпечення [16 - 18], в напрямку чого виконана подана робота.

Різновиди сировини, що використовуються у хімічній технології силікатів, являють собою сукупність певних породоутворюючих мінералів відомого хімічного складу. Визначення кількісного вмісту породоутворюючих мінералів сировини можливо шляхом розрахунків на основі вихідних даних хімічного та якісного мінералогічного складів.

Мета дослідження. Суть поставленої задачі зводиться до наступного:

- відомий хімічний склад певної сировини;
- відомий якісний мінералогічний склад даної сировини;
- відомий хімічний склад породоутворюючих мінералів;
- маємо визначити кількісний вміст (%) породоутворюючих мінералів у даній сировині.

Матеріали та методи досліджень

Першим етапом роботи є визначення хімічного складу досліджуваної сировини. При цьому, на відміну від деяких інших відомих методів розрахунків, не вимагається визначати методом хімічного аналізу кількість вільного кварцу.

Наступним етапом роботи є аналіз якісного мінералогічного складу сировини методами рентгенівського, термічного та мікроскопічного досліджень.

Розв'язання поставленої задачі здійснюється програмою «Мінерал». Програма написана на мові програмування C#. Вона може виконуватися на будь-якому ПК під управлінням операційної системи Windows.

При цьому математична постановка та алгоритм рішення задачі виглядають наступним чином.

Вихідна інформація.

Маємо матрицю *MH* (*m* рядів на *n* стовпців) хімічного складу мінералів. В рядах матриці наведено мінерали, у стовпцях – хімічні сполуки, що входять до складу цих мінералів.

Визначено перелік породоутворюючих мінералів досліджуваної проби (*p* елементів, $p <= \min(m, n)$).

Відомий вектор хімічного складу проби сировини *AH* (*n* елементів).

Вимагається визначити вектор *X* процентного вмісту породоутворюючих мінералів у досліджуваній пробі сировини.

Алгоритм розв'язання.

Завдання розбивається на ряд окремих завдань, в кожному з яких вирішується система лінійних рівнянь. Матрицею системи в кожному з таких проміжних завдань є вирізка із матриці *MH p* стовпців (*p* – число породоутворюючих мінералів). Очевидно, що число таких проміжних завдань дорівнює числу поєднань із *n* по *p*.

Подальше рішення зводиться до наступного:

- фіксується послідовність *p* чисел k_i ($i \in [1, p]$), що представляють номери рядків в матриці для визначених породоутворюючих мінералів;
- обирається послідовність *p* різних чисел l_i таких, що $l_i \in [1, n]$, $i \in [1, p]$;
- формується матриця $M_{i,j} = MH_{l_i k_j}$, ($i \in [1, p]$), $j \in [1, p]$ рангу *p* з елементів основної матриці *MH*;
- формується вектор $A_i = AH_{l_i}$ ($i \in [1, p]$) з елементів основного вектора *AH*;
- розв'язується система лінійних рівнянь із матрицею M_{ij} ($i \in [1, p]$, $j \in [1, p]$) та вектором правої частини A_i ($i \in [1, p]$);
- результат рішення чергової проміжної системи x запам'ятовується.

Програма та вихідні дані для розрахунків знаходяться в директорії C:\Mineral. Ім'я програми – Mineral.exe. Вхідні дані розміщуються у файлі Components.csv (рис. 1). Він може бути сформований і відкоректований будь-яким текстовим редактором або із застосуванням Excel.

Введення вихідної інформації для розрахунку починається з назви проби (окно Name). Наступною дією є заповнення даних щодо якісного мінералогічного та хімічного складів проби (рис. 2, 3).

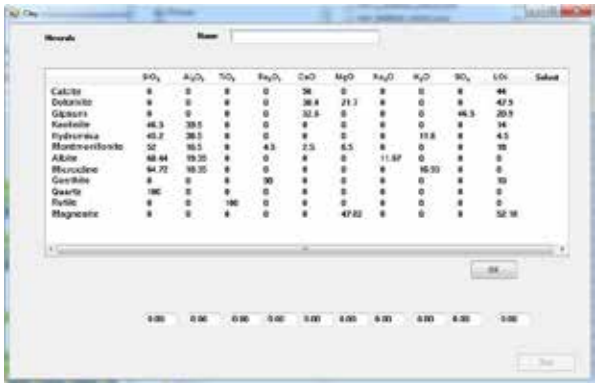


Рис 1. Вихідне вікно на екрані комп'ютера

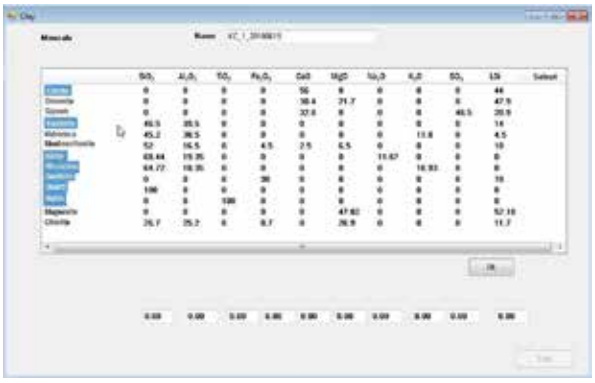


Рис 2. Якісний мінералогічний склад проби вказано

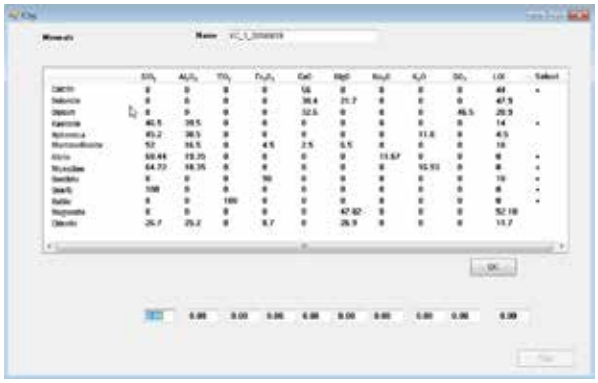


Рис 3. Програма готова до проведення розрахунку



Рис 4. Завершення розрахунку кількісного мінералогічного складу

Результати та їх обговорення

Натиск кнопки <Start> ініціює початок розрахунку, отримуються один або кілька коректних рішень, обчислюється їх середній вектор, результат представляється в правій колонці і на екран виводиться повідомлення про успішне завершення (рис. 4).

Приклади комп'ютерних розрахунків складу сировини.

Практичним підтвердженням ефективності використання створеної програми «Мінерал» стало визначення кількісного мінералогічного складу силікатної сировини різного генезису, прикладом чого є групи карбонатних і глинистих матеріалів родовищ України (табл.1, 2).

Визначено, що точність результатів комп'ютерних розрахунків залежить виключно від величини похибки вихідних даних по хімічному складу дослі-

Таблиця 1.

Мінералогічний склад карбонатної сировини

Сировина	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %				
	кальцит	доломіт	кварц	каолініт	гідроксиди заліза
Крейда	97,62	1,15	0,48	0,63	0,14
Вапняк	93,02	2,40	3,06	0,15	1,17
Черепашник	81,30	13,46	1,84	3,19	0,54
Мергель	73,33	3,13	10,01	14,30	1,90

Таблиця 2.

Мінералогічний склад глинистої сировини

Сировина	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %								
	каоліни	гідро-слюда	монтмри-лоніт	кварц	кальцит	польовий шпат		гідроксиди заліза	рутил
						альбіт	мікроклін		
Глина кривинська	2,97	22,88	31,38	31,16	4,55	2,57	-	4,62	0,79
Веско-Гранитик	53,29	17,29	-	22,24	-	3,60	-	1,09	1,39
Каолін КО-1	94,23	-	-	2,31	-	-	-	0,76	1,00
Каолін КС-1	85,19	3,98	-	2,03	-	5,57	-	0,36	1,26
Каолін КССК	36,60	-	-	35,48	0,55	5,14	20,91	0,36	0,33

джуваної сировини та діагностики породоутворюючих мінералів.

При цьому наявність таких похибок виявляється при відсутності результатів розрахунку або при їх очевидній не відповідності введеним даним хімічного чи інструментальних методів аналізу.

Висновки

Визначення кількісного мінералогічного складу сировинних матеріалів із застосуванням створеної комп'ютерної програми «Мінерал» доцільне для оптимізації шихтових складів мас і технологічних параметрів силікатних виробництв, в тому числі кераміки, скла та в'яжучих речовин.

Створена програма «Мінерал» має бути використана фахівцями промисловості будівельних матеріалів, виробничих, науково-дослідних і проектних організацій, що працюють в галузі хімічної технології силікатів, викладачами та студентами вищих навчальних закладів.

References

1. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов Удачкин И.Б., Пащенко А.А., Черняк Л.П., Захарченко П.В., Семидидько А.С., Мясникова Е.А. – К.: Будівельник. – 1988. – 104 с.
2. *W E Worrall,* Ceramic Raw Materials, 2nd Edition. Pergamon Press. – 1982. – 116 p.
3. *Christopher W. Sinton.* Raw Materials for Glass and Ceramics: Sources, Processes, and Quality Control, 1st Edition. Wiley. – 2006. – 368 p.
4. *D. Đukić, D. Lazić, D. Drljača, M. Imamović.* Characterization of raw materials and final product in the cement production. Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina. – 2018. – № 51. – P. 47 - 52.
5. *Ничипоренко, С.П., Круглицкий, Н.Н., Панасевич, А.А., Хилько, В.В.* Физико-химическая механика дисперсных минералов / под общ. ред. С.П. Ничипоренко. – Киев: Наукова думка. – 1974. – 246 с.
6. *Черняк, Л.П., Гонтмахер, В.Е.* Минералогический состав и спекание глинистых систем. Стекло и керамика. – 1980. – № 5. – С. 22 - 23.
7. *R. Géber et al.,* Optimization of the Mixing Ratio of Two Different Clays Used for Ceramic Roof Tiles. Materials Science Forum. – 2010. – Vol. 659. – P. 477 - 482.
8. *Черняк, Л.П.* Мінералогічний склад і напрямки застосування глинистої сировини Зб. Матеріали V міжнародної науково-технічної конференції «Композиційні матеріали». – Київ: НТУУ «КПІ». – 2010. – С. 30 - 33.
9. *Быстриков, А.С.* К вопросу о количественном определении кварца на дифрактометре УРС-50И. Труды института НИИстройкерамика. – 1963. – Вып. 21. – С. 133 - 139.
10. *Соколов, В.Н.* Количественный анализ микроструктуры горных пород по их изображениям в растровом электронном микроскопе. Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 8. – С. 72 - 78.
11. *S. Kaufhold, M. Hein, R. Dohrmann, K. Ufer* Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy. Vibrational Spectroscopy. – 2012. – Vol. 59. – P. 29 - 39.
12. *E. Zeelmaekers, M. Honty, A. Derkowski and others* Qualitative and quantitative mineralogical composition

of the Rupelian Boom Clay in Belgium. Clay Minerals, Journal of Fine Particle Science. – 2015. – Vol. 50. – Is. 2. – P. 249 - 272.
13. ДСТУ Б В.2.7-60-97. Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація. – К.: Держкоммістобудування України. – 1997. – 12 с.
14. *Черняк, Л.П., Нестеренко, И.П., Сорока, А.С.* Определение минералогического состава глинистого сырья с помощью ЭВМ. Стекло и керамика. – 1979. – № 3. – С. 17 - 19.
15. *Розен, О.М., Аббсов, А.А.* Количественный минеральный состав осадочных пород: расчет по петрохимическим данным, анализ достоверности результатов (компьютерная программа MINLITH). Литология и полезные ископаемые. – 2003. – № 3. – С. 299 - 312.
16. *Роберт У. Себеста.* Основные концепции языков программирования. Concepts of Programming Languages. Пер. с англ. 5-е изд. – М.: Вильямс. – 2001. – 672 с.
17. *Черпаков, И.В.* Основы программирования. Учебник и практикум. – М.: Изд-во Юрайт. – 2016. – 219 с.
18. *David Thomas, Andrew Hunt.* The Pragmatic Programmer. Addison-Wesley. – 2019. – 320 p.

Features of structure formation of surface layers with high content of boron on steel 15X11MF in the conditions of furnace and induction heating

S.A. Knyazev (ORCID 0000-0001-6422-3658)

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 2, Kirpichova St., Kharkiv, 61002, Ukraine
Tel.: +380501608736
E-mail: obmeninfoserg@ukr.net

Article info: received 22.06.2020, revised 26.06.2020, accepted 30.06.2020

Knyazev, S.A. (2020) Features of structure formation of surface layers with high content of boron on steel 15X11MF in the conditions of furnace and induction heating 2(47), DOI: 10.26909/csl.2.2020.4

The results of obtaining borated layers on 15H11MF high-alloy steel under equilibrium and non-equilibrium heating conditions are presented. Equilibrium conditions were achieved by slow furnace heating (with a heating rate of 0.1 °C/s), non-equilibrium – by induction heating (with a heating rate of 100 °C/s). The heating was controlled by measuring the thermoelectric power by a thermocouple welded to the surface of the sample by electric contact welding. The signal from the thermocouple was digitized by the ADC and transmitted to a computer where, at high speed, an array of data of temperature-time dependence of the process was formed. Furnace heating was carried out in a laboratory electric furnace at 1130 °C ± 5 °C, 1150 °C ± 5 °C and 1160 °C ± 5 °C. Induction heating was carried out to temperatures of 1180 °C ± 20 °C, 1200 °C ± 20 °C, 1220 °C ± 20 °C. The possibility of significant reduction of the treatment process from 3 hours to 2 minutes due to the intensifying action in non-equilibrium conditions of structure formation is shown. Boron saturation came from the paste. Saturating paste consisted of 60 % boron carbide, 30 % NaF, 10 % CaF_2. The method of metallographic research shows not only the morphological differences of the obtained surface layers, but also established the predominant mechanism of boron diffusion into high-alloy martensitic steel. During furnace heating (1150 °C), a solid boron with a thickness of up to 50 μm and a hardness of 15100 MPa is formed. At a depth of up to 150 μm, grain boundary diffusion is noticeable, which obviously dominates in the processes of boron saturation of high-alloy steels. At temperatures of 1160 °C and furnace heating under a solid layer of boride with a thickness of 110 μm, a two-phase zone is formed, which consists of boride and a solid solution with a thickness of 70 μm. This layer is more defective. Induction heating with boron saturation forms a thick (up to 200 μm) layer of coarse boride crystallites (18900 – 9270 MPa) with an eutectic structure (6440 MPa), which becomes coarser with increasing temperature from 1180 to 1220 °C. The ability to obtain solid hardened layers in a short treatment time makes boron saturation from pastes a more attractive alternative among other chemical-heat treatment technologies.

Key words: boriding, induction heating, borides, eutectic, microhardness, metallography.

Особливості структуроутворення поверхневих шарів з високим вмістом бору на сталі 15Х11МФ в умовах пічного і індукційного нагріву

С.А. Князєв

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

Представлені результати по отриманню борованих шарів на високолегованій сталі 15Х11МФ при рівноважних і нерівноважних умовах нагріву. Рівноважні умови досягались шляхом повільного пічного нагріву, нерівноважні – шляхом індукційного нагріву. Показана можливість суттєвого скорочення процесу обробки за рахунок інтенсифікуючої дії нерівноважних умов структуроутворення. Методом металографічного дослідження показано не тільки морфологічні різниці отриманих поверхневих шарів, але і встановлено переважний механізм дифундування бору у високолеговану сталь мартенситного класу.

Вступ

Отримання суцільних твердих шарів на порівняно в'язкій матриці є привабливим способом підвищення функціональних властивостей конструкційних матеріалів [1]. Борування з паст дозволяє отримати у локальній області зносостійкий шар боридів, який разом з пластичною матрицею, формує високий комплекс властивостей. Дифузійний характер отриманих шарів загалом забезпечує (хоча і не завжди) високу адгезійну міцність [2]. Відомі способи борування з порошків, як правило, передбачають досить тривалий час витримки від 3 до 6 годин, при чому для легованих сталей тривалість процесу збільшують. Застосування рідкого електролізного та безелектролізного, газового борування дозволяє скоротити тривалість процесу при рівних температурах на 1 годину. Однак перелічені способи потребують спеціального устаткування. Окремою проблемою для технології борування є крихкість. Як правило сформовані товсті шари мають послідовну двофазну будову: на поверхні борид FeB, глибше борид Fe_2B, ще глибше твердий розчин бору в залізі. При утворенні порівняно незначних контактних навантажень, на поверхні такого шару, відбувається сколювання твердого, але крихкого шару бориду FeB з погіршенням стану поверхні і трансляцією мікротріщини у глибші шари. Тому кращім варіантом є утворення однофазного боридного шару, який складається тільки з бориду Fe_2B. Такий шар можна утворити шляхом підбору суміші, що насичує. З одного боку, суміш повинна бути досить активною, щоб забезпечити достатню кількість бору і сформувати товстий шар, з іншого – генерація і підвід атомів бору повинні бути такими, щоб дати час атомам, що продифундували, заглибитись у метал до моменту, коли концентраційні умови не будуть сприятливими для формування щільного, суцільного бориду FeB [1, 3]. Підбір суміші, що насичує, скорочення часу насичення за рахунок підвищення температури процесу та швидкісний нагрів дозволяє вирішити це питання.

У практиці борування об'єктом обробки частіше виступає конструкційна низьковуглецева сталь. Однак для спеціального обладнання все частіше використовують більш складні за вмістом сталі. Однією з таких сталей є сталь мартенситного класу 15Х11МФ. Її з успіхом використовують для виготовлення лопаток парових турбін потужних теплових електростанцій, насосів глибинного обладнання тощо. Тобто для виготовлення деталей, які сприймають ерозійне та кавітаційне зношування під дією технологічного середовища. Тому незважаючи на високі механічні характеристики даної сталі підвищення поверхневої стійкості до різних видів зношування є завжди актуальним питанням.

Метою дослідження було експериментальне отримання суцільного борованого шару на високолегованій сталі мартенситного класу, за порівняно короткий проміжок часу, зі встановленням морфологічних відмінностей борованих шарів отриманих при печному та індукційному боруванні.

Матеріали та методи досліджень

Борування здійснювалось у лабораторній селітовій електропечі при 1130 ºС, 1150 ºС та 1160 ºС протягом 3-ох годин з повільним нагрівом (~ 0,1 Cº/с), що імітувало рівноважні умови формування дифузійного шару. Для здійснення швидкісного нагріву (нерівноважні умови формування) застосовувався індукційний нагрів генератором ВЧГ 60-3/0,44 з прямим мідним індуктором для нагріву вузьких плоских ділянок поверхні. Нагрів контролювався шляхом виміру ТЕРС термопарою, привареною до поверхні зразка електроконтактним зварюванням. Сигнал з термопари оцифровувався АЦП і передавався на комп'ютер, де з високою швидкістю формувався масив даних температурно-часової залежності процесу. Нагрів здійснювався до температур 1180 ºС, 1200 ºС, 1220 ºС ± 20 ºС. Швидкість нагріву становила ≈ 300 Cº/с. Нагрів тривав 12 секунд з витримкою при заданій температурі приблизно 3 секунди. Нагрів повторювався 3 рази з приблизним часом 11, 10, 9 секунд. Таким чином, загальна тривалість термічної дії становила не більше 2-х хвилин. Охолодження на перших стадіях здійснювалось за рахунок тепловідводу углиб металу, з прогрівом зразка – на повітрі.

Насичуюча паста складалась з 60 % карбіду бору, 30 % NaF, 10 % CaF_2. Зв'язуючою речовиною для пасти при печному боруванні слугував клей типу КМЦ. При боруванні з індукційним нагрівом використовувалось рідке скло.

Контроль отриманого шару здійснювався металографічно на поперечних шліфах за допомогою мікроскопа ZEISS AXIO Vert.A1. На борованих шарах та окремих структурних складових проведено вимір мікротвердості на приладі ПМТ-3 з навантаженнями 50 і 200 грамів.

Результати та їх обговорення

На всіх зразках отримано суцільний борований шар, який контролювався металографічно. На рис. 1 представлено мікрофотографії борованих шарів, отриманих при 1130 ºС і 1150 ºС протягом 3-ох годин. Структура боридного шару не має ознак вираженої текстурованості, яка характерна для борованого шару вуглецевих та низьколегованих сталей [3, 4]. Формування більш ізотропного борованого

шару очевидно пов'язано з великим вмістом хрому у кристалічній решітці твердого розчину, викривлення якої, порушує направленість росту окремих боридних зародків. Наявність точкових «псевдо ізольованих» заокруглених боридів на границі суцільного боридного шару і переходу до матричної структури, говорить про випадкове порушення направленості росту боридів, яке починається на більш дефектних ділянках (границях аустенітного зерна).

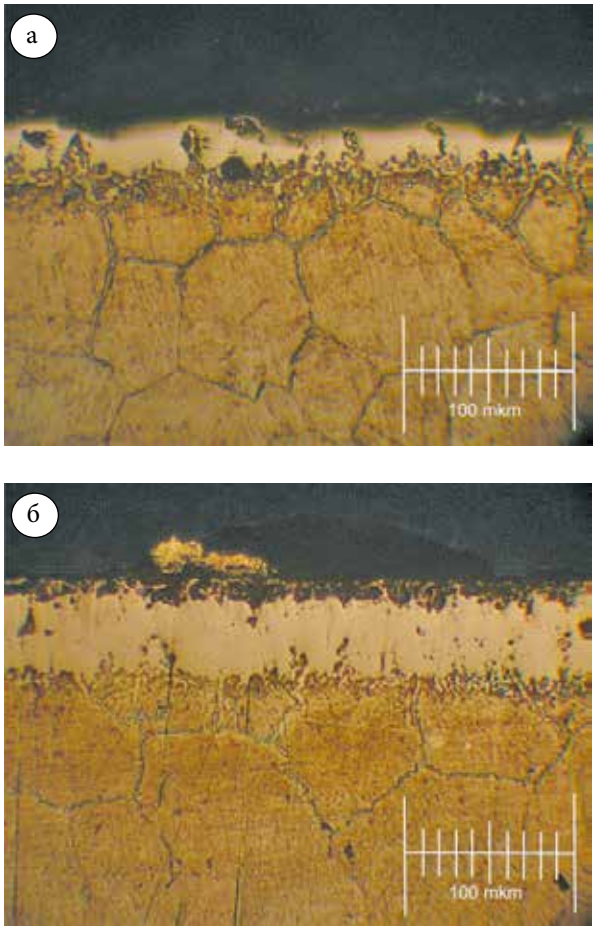


Рис. 1. Боровані шари, отримані при температурах 1130 ºС (а) і 1150 ºС (б) в умовах печного нагріву

Глибокі проростки боридів, по границям колишніх аустенітних зерен, виходять глибоко за межі основного боридного шару і сприяють підвищеній адгезійній міцності. Такі проростки свідчать про те, що для сталі мартенситного класу 15Х11МФ переважає зернограничная дифузія, яка, вочевидь, має місце у приповерхневих шарах на початкових стадіях дифузійного насичення. Домінування такого механізму пояснюється порівняно великим атомним радіусом бору по відношенню до заліза серед інших металоїдів [5], що ускладнює проникнення бору у кристалічну решітку твердого розчину. Тому вигідною термодинамічною альтернативою для дифузії бору залишаються багатокутові границі (границі зерен).

Формуванню боридів на границях зерен сприяє поверхнева активність бору і його мала розчинність [6]. Вже при малих концентраціях (соті долі відсотків бору) починають формуватися металографічно помітні боридні зародки. Товщина проростів по мірі заглиблення від поверхні зразка зменшується, що свідчить про можливість поступового захоплення боридами приграничних зерених мікрооб'ємів, за рахунок наявності в них підвищеної щільності дислокацій (в порівнянні з серединою зерна). Тому доцільним виглядає припущення про прискорення дифузії бору і на субструктурному рівні.

Вимір мікротвердості у суцільному борованому шарі свідчить про формування бориду типу Fe_2B з мікротвердістю $H_{0,2}$ 15100 МПа. Підвищені температури і вдало підібрана насичуюча паста дозволили у порівняно короткий час (3 години) отримати суцільний борований шар товщиною 50 мкм, а дифузія бору по границям зерен металографічно помітна на глибину 150 мкм.

При здійсненні борування при температурі 1160 ºС описані вище процеси формування шару зберігаються. Відмінним є формування більш вираженої перехідної зони з «псевдо ізольованими» боридами і відсутністю проростів. Такі особливості викликані дефіцитністю бору у глибинних дифузійних шарах. Нажаль, встановлення розподілу бору є значною науково-технічною проблемою [7], однак, наявність рівноважної діаграми і відомі уявлення про структуроутворення боридних шарів [3], дозволяють встановити фазово-структурний стан зон борування, які контрастують на мікрофотографії (рис. 2). Товщина суцільного борованого шару складає 110 мкм. Сам шар є достатньо пористим (вочевидь внаслідок великої активності середовища, що насичує). Мікротвердість становить $H_{0,2}$ 14700 МПа. Перехідна зона, яка складається з α-Fe (B) та боридів Fe_2B, знаходиться під шаром суцільних боридів і має товщину 70 мкм. Підвищена протравленість твердорозчиної складової, свідчить про насиченість цієї зони легованими елементами, які частково відтіснились фронтом дифузійного потоку бору та вуглецю з поверхні, де формувався суцільний боридний шар. Такий борований шар, хоч і має велику товщину, але в порівнянні з попередніми є більш дефектним, що робить його схильним до сколювання.

Найбільший інтерес представляють структури борованих шарів, отриманих при індукційному нагріві (рис. 3).

При різних температурах сформовано суцільний борований шар. Температури підібрані таким

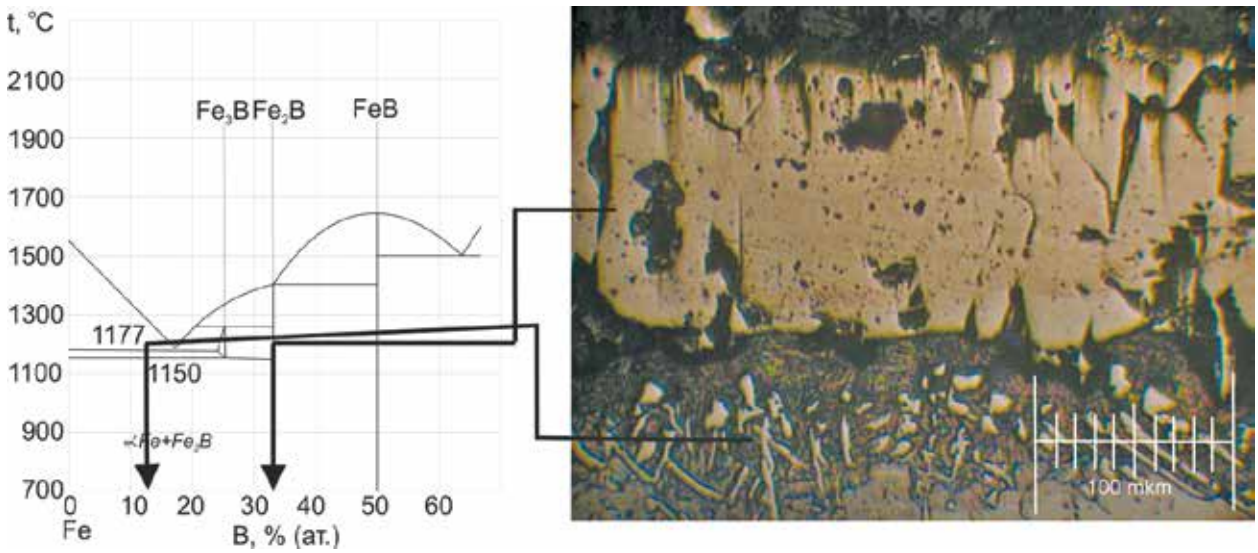


Рис. 2. Борований шар отриманий при температурі 1160 ºС з прив'язкою до діаграми стану Fe-B

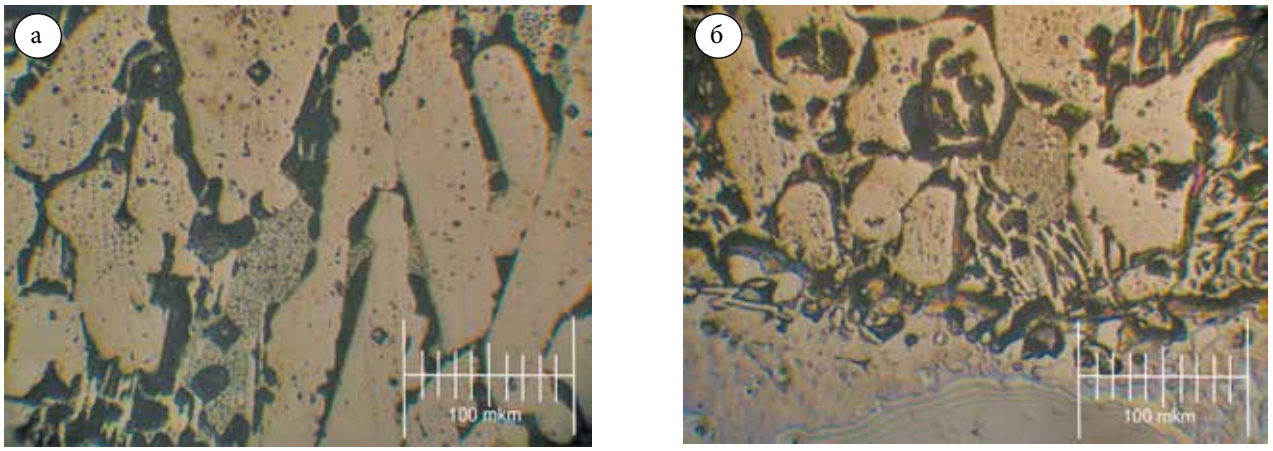


Рис. 3. Боридні шари, що сформувались під час швидкісного індукційного нагріву, при температурі 1180 ºС (а) та 1200 ºС (б)

чином, щоб з урахуванням перегріву, які можуть дати швидкісні процеси перетворення структури, допустити мінімальне оплавлення. Тому, температура 1180 ºС при швидкісному нагріві, повинна бути еквівалентом температури структуроутворення при 1160 ºС в умовах рівноважного пічного нагріву. Незважаючи на це, на всіх зразках борованих з індукційним нагрівом, в тій чи іншій мірі, присутня евтектична структура (рис. 3 і 4). При повільному нагріві структура під основним борованим шаром встигає розпастися на дві структурні складові: твердий розчин α -Fe (B) і боридні включення (рис. 2). Ці структури формувалися в рівноважних умовах при повільному нагріві згідно рівноважної діаграми Fe-B. Однак при швидкісному індукційному нагріві двофазний підшар відсутній (рис. 3, 4). На поверхні сформувалися концентраційні умови для утворення бориду Fe_2B, а в глибині шару сформувались структури евтектичного типу, які внаслідок короткочасності процесу, не встигли розпастись на окремі структурні складові.

Мікротвердість боридних кристалітів коливається у межах $H_{0,05}$ 18900 - 9270 МПа (точки 1, 2 на рис. 3(а)). Евтектичні ділянки мають мікротвердість на рівні $H_{0,05}$ 6440 МПа.

Зі збільшенням температури нагріву збільшується кількість евтектичної складової. На рис. 4 показана груба евтектика, яка сформувалася в кінці дифузного шару внаслідок збільшення температури нагріву до 1220 ºС. Внаслідок цього погіршується якість поверхні, помітно збільшується пористість. Великі товщини сформованих шарів (150 - 200 мкм),

свідчать про високі інтенсифікуючи властивості швидкісного індукційного нагріву. Такі товщини покриття дають певний запас на поверхневу фінішну обробку для поліпшення якості поверхні.

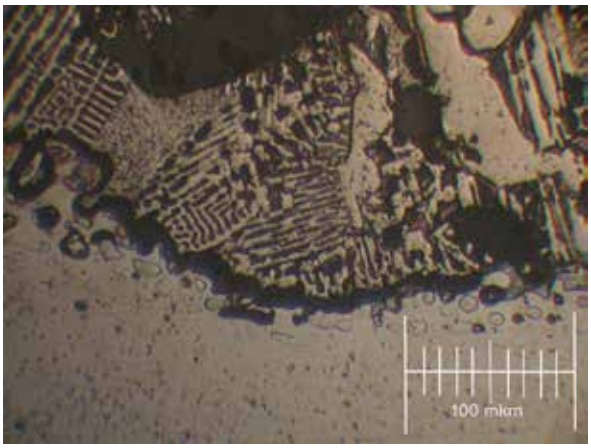


Рис. 4. Боридний шар, що сформувався при швидкісному індукційному нагріві, при температурі 1220 ºС з грубою евтектичною структурою

Очевидним є той факт, що при обраній тривалості нагріву недоцільно підвищувати температуру нагріву понад 1180 ºС. Перевищення цієї температури протягом нагріву сприяє утворенню грубої і менш зносостійкої евтектики.

Висновки

Можливість отримання твердих зміцнених шарів за короткий час обробки робить борування з паст привабливішою альтернативою серед інших технологій хіміко - термічної обробки. В результаті металографічних досліджень, показано морфологічні особливості борованих шарів, отриманих при різних швидкостях нагріву. В рівноважних умовах протягом 3-ох годин при 1150 ºС формується якісний суцільний безголковий боридний шар товщиною до 50 мкм і мікротвердістю більше ніж 15000 МПа, з домінуючим механізмом міжзереної дифузії. При нерівноважних умовах швидкісного нагріву формуються шари дещо гіршої якості на глибину до 200 мкм з грубими боридними включеннями і деякою кількістю евтектики. Для зменшення негативних структурних проявів при швидкісному нагріві (300 ºС/с) необхідно обмежуватись верхнім значенням температури 1180 ºС. Формування великих за товщиною борованих шарів, свідчить про значну інтенсифікуючу дію швидкісного індукційного нагріву.

References

1. *Kulka, M.* Current Trends in Boriding. Techniques. – 2019. – P. 282.
2. *Masumoto, H., Asada, A., Hasuyama, H, Nishio, K, Kato, M, Mukae, S.* Diffusion bonding of tantalum and stainless. Welding International. – 1997. – P. 110 - 120.
3. *Глухов, В.П.* Боридные покрытия на железе и сталях. – К.: Наукова Думка. – 1970. – 208 с.
4. *Погрібний, М.А., Князєв, С.А.* Борування конструкційних сталей з використанням насичуючих паст, Металознавство та обробка металів № 1. – 2011. – С. 33 - 38.
5. *Кришталь, М.А.* Диффузионные процессы в железных сплавах. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. – 1963. – 278 с.
6. *Винаров, С.М.* Бор, кальций, ниобий и цирконий в чугуне и стали. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. – 1961. – 459 с.
7. *Mikhailov, I.F., Baturin, A.A., Mikhailov, A.I., Knyazev, S.A.* Light element depth distribution by the intensity ratio of incoherent and coherent scattering. X-Ray Spectrometry. – 2019. – P. 1 - 7.

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 №7 від 01.07.2020 р.
Підписано до друку 06.07.2020 р.