Международный научно-производственный журнал

КЕРАМИКА:
наука и жизнь

КИЕВ 2015

Международный научно-производственный журнал

«Керамика: наука и жизнь»

Основан в 2007 году

Проблематика:
технологии, оборудование, материалы, тепломассообменные процессы и аппараты, теория и практика сушки, энергоэффективность, экология, контрольно-измерительные приборы, автоматизация производства

Периодичность издания:
4 раза в год

Свидетельство о государственной регистрации:
КВ №13065-1949Р от 13.08.2007 года
Журнал внесен в перечень научных специализированных изданий Украины, в которых могут публиковаться результаты диссертационных работ на соискание научных степеней доктора и кандидата наук (приложение к постановлению президиума ВАК Украины от 21.05.2008 года № 1-05/5, утверждено приказом Министерства образования и науки Украины от 29.12.2014 года № 1528)

Языки издания:
украинский, русский, английский

Учредители:
Институт технической теплофизики НАН Украины,
Государственное предприятие «Инженерный центр «Сушка»» Института технической теплофизики НАН Украины,
ООО «Ассоциация керамики»

Главный редактор:
академик НАН Украины Долинский Анатолий Андреевич

Заместитель главного редактора:
к.т.н., профессор Рева Владимир Иванович

Ответственный редактор:
д.т.н., с.н.с. Ободович Александр Николаевич

Ответственный секретарь:
к.т.н., с.н.с. Недбайло Александр Николаевич

Выпускающий редактор:
Кобинская Елена Викторовна

Члены редакционной коллегии:
чл.-кор. НАН Украины Снежкин Ю.Ф., д.т.н., профессор Гоц В.И., д.т.н., профессор Черняк Л.П., д.т.н., профессор Опекунов В.В., д.т.н., профессор Петровский В.Я., к.т.н., профессор Захарченко П.В., к.т.н., с.н.с. Чайка А.И., к.т.н. Тельников Е.Я., Свертока В.А., Рева О.Н.

Верстка и дизайн
Гончар Наталья Вадимовна

Адрес редакции:
ГП «ИЦ «Сушка»» ИТТФ НАН Украины,
ул. Булаховского, 2, Киев, 03164, Украина,
тел. (044) 4240279, т/ф (044) 4243283,
e-mail: icsushka@gmail.com
ceramic-journal.in.ua

Тираж – 150 экземпляров
Издательство ПП «Укрпринтком», оф. 36, корп. 3,
ул. Щорса, 15, г. Киев, Украина

Содержание журнала «Керамика: наука и жизнь» № 2(27), 2015

Тепломассообменные процессы

Орішкевич С.О., Собченко Г.О.
МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМООБРОБКИ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ В ІНЕРТНОМУ ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ.....4

Гапонюк М.М., Собченко В.В.
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОХОЛОДЖЕННЯ ЧАСТИНОК СПУЧЕНОГО СИОЛІТУ.....10

Технологии

Рева В.І.
ПЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ КАОЛІНІВ І ПІЩАНОГО ЗАЛИШКУ З ЙОСИПІВСЬКОГО РОДОВИЩА ДЛЯ КЕРАМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА.....14

Цибенко М.Ю., Дорогань Н.О., Черняк Л.П.
ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ ТА ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ ВИПАЛІ СПОНДИЛОВОЇ ГЛИНИ.....20

Грипас А.С.
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ РЕЗИСТИВНОГО СЛОЯ.....26

Исиленко С.А.
НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ФАЗОЙ И СТРУКТУРНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НАНОРАЗМЕРОВ.....34

Долінський А.А., Шурчкова Ю.О., Дубовкіна І.О.
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВИСОКОЧАСТОТНИХ ГІДРОДИНАМІЧНИХ КОЛИВАНЬ НА ВОДНІ СИСТЕМИ.....38

Захарченко П.В., Рева В.І., Чирич В.З., Чубенко Д.А., Ісиленко С.А., Кошарний І.І.
ОГЛЯД ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВИРОБІВ ДЛЯ СИСТЕМ ВОДОПОСТАЧАННЯ ТА ВОДОВІДВЕДЕННЯ В УКРАЇНІ.....46

Гончар А.Г., Рева В.И., Тельников Е.Я., Марчук А.К.
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ И ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SnO_2-Sb.....55

УДК 66.047-912
Орішкевич С.О.[1], Собченко Г.О.[2]

[1] - Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,

[2] - Інститут газу НАН України, м. Київ.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМООБРОБКИ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ В ІНЕРТНОМУ ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ

У статті розглянуто особливості моделювання процесу термооборобки в інертному псевдозрідженому шарі дрібнодисперсного матеріалу.

В статье рассмотрены особенности моделирования процесса термообработки в инертном псевдоожиженном слое мелкодисперсного материала.

Modeling of the process heat treatment in an inert fluidized bed of fine material is showing in the article.

Застосування технології псевдозрідження для процесів термообробки дрібнодисперсних матеріалів розпочалось ще в середині минулого століття. Для певних видів процесів, таких як термообробка дисперсних матеріалів з розміром менше 1 мм та процесів спучування дрібнодисперсних матеріалів, доцільним є використання технології псевдозрідження в інертному шарі, яка є досить низьковитратною. Необхідним з точки зору реалізації технологічних процесів (проектування апаратного оформлення) є дослідження процесів термообробки дрібнодисперсних матеріалів в інертному псевдозрідженому шарі як шляхом експериментальних досліджень, так і математичним моделюванням. Основні труднощі під час моделювання апаратів з інертним псевдозрідженим шаром пов’язані з тим, що розмір найбільших структур у ньому може досягати десятків міліметрів, тоді як розмір інших - декількох мікронів, тому розрахунок тепло-масообміних процесів ускладнюється. Сучасні математичні моделі дають можливість подолати проблеми, пов’язані зі складністю опису процесів, які відбуваються в апараті, але не дозволяють досягти певної точності. Тому створення математичних моделей для термообробки дрібнодисперсних матеріалів у псевдозрідженому інертному шарі є актуальною задачею.

Моделюванні інертного псевдозрідженого шару можна розглядати як окремий випадок псевдозрідженого шару. Основними моделями для опису руху частинок

дрібнодисперсної фази в псевдозрідженому шарі є моделі ідеального змішування, кліткова і дифузійні моделі [1].

Для паралельно з'єднаних кліток однакового розміру, і за відсутності зворотного потоку, щільність розподілу часток дрібнодисперсного матеріалу за часом перебування в апараті визначається за залежністю

$$\varphi(\tau) = \frac{\tau^{n_я - 1} \exp(-\tau / (\bar{\tau} / n_я))}{(n_я - 1)!(\bar{\tau} n_я)^{n_я})}.$$

Для моделювання гідродинамічної картини псевдозрідженого шару використовують однопараметричні і двопараметричні дифузійні моделі [1, 2, 3]. Для апаратів з циліндричним корпусом використовують радіальну двопараметричну модель. При використанні однопараметричної дифузійної моделі приймається гідродинамічний режим для частинок матеріалу в вертикальному напрямку - ідеальне перемішування, а в горизонтальному напрямку спрямований рух із середньою швидкістю v_l при наявності дифузійного перемішування часток.

Коефіцієнт дифузії дрібнодисперсного матеріалу можна розрахувати за рівнянням дисперсії часу перебування його в апараті, записаному в безрозмірних координатах [4]

$$\sigma^2 = 2\left(\frac{D_l}{v_l L} - \frac{(D_l)^2}{(v_l L)^2}\left(1 - \exp\left(-\frac{v_l L}{D_l}\right)\right)\right).$$

Для випадків, коли $\mathrm{Pe} = v_l L / D_l > 10$ можна користуватися спрощеною залежністю [2, 4],

$$\sigma^2 = 2\frac{D_l}{v_l L}.$$

Ефективність використання однопараметричної дифузійної моделі для опису гідродинамічної картини псевдозрідженого шару була підтверджена результатами експериментальних досліджень [3, 5].

Крім розглянутих одно- і двопараметричних діфузійних моделей, для опису гідродинамічної обстановки в апараті процесу термообробки дрібнодисперсних матеріалів у псевдозрідженому шарі існують статистичні моделі.

Для моделювання руху газового потоку в інертному псевдозрідженому шарі можуть бути прийняті як модель ідеального змішування, так і модель ідеального витіснення, також можна використовувати перехідну модель (однопараметричну дифузійну).

Для опису гідродинамічного режиму руху дрібнодисперсного матеріалу в інертному псевдозрідженому шарі найбільш прийнятні дифузійні і статистичні моделі, для моделювання гідродинаміки газового потоку - дифузійна модель.

При моделюванні кінетики процесу сушіння в інертному псевдозрідженому шарі дрібнодисперсних матеріалів не враховується градієнт температур і вологовмісту за об'ємом частинки [1, 6, 7]. Для періоду прогріву пропонується не враховувати зміну вологовмісту і обмежитися тільки розглядом теплового балансу [1, 7, 8, 9].

Для першого періоду сушіння швидкість процесу знаходять з рівняння для розрахунку коефіцієнта теплообміну [1, 6, 8, 10]

$$v_{vl1} = \frac{K(t_c - t)}{r}.$$

У період постійної швидкості сушіння кінетичні параметри процесу є функціями температури і вологовмісту матеріалу.

В якості розрахункової залежності для визначення швидкості процесу сушіння можна використовувати лінійну апроксимаційну залежність, отриману за значеннями поточного вологовмісту матеріалу (наближений метод Шервуда-Ликова) [1, 6, 8, 10]

$$v_{vl} = \frac{u - u_p}{u_{kr} - u_p} v_{vl1}.$$

При значній кривизні графічної залежності швидкості сушки від вологовмісту застосовується ступенева апроксимація для розрахунку кінетичних характеристик процесу [11].

$$v_{vl} = \frac{(u - u_p)^m}{u_{kr} - u_p} v_{vl1},$$

яка при значенні $m = 1$ ідентична методу Шервуда-Ликова.

Можливе уявлення кінетичних характеристик процесу сушки апроксимаційні залежністю вологовмісту матеріалу в часі [1]

$$u = u_0 - \frac{\tau}{A + B\tau},$$

де A і B - константи, що залежать від теплофізичних властивостей матеріалу і режиму його сушіння.

Для матеріалів, які не мають достатньо вираженого періоду постійної швидкості сушки, але дають специфічну S-подібну криву процесу запропонована залежність [6, 12, 13]

$$v_{vl} = K_c(u_{0p} - u)(u - u_p),$$

де *Kc* - константа швидкості сушіння; u_{0p} - початковий рівноважний вологовміст після періоду прогріву при температурі мокрого термометра.

На швидкість процесу сушіння у другому періоді істотний вплив має енергія зв'язку вологи з матеріалом [8], визначення якої можна здійснити калориметричним методом [14] або по тиску пари над вільною поверхнею води [8].

Запропоновану математичну модель необхідно дослідити та перевірити.

В Інституті газу НАН України розроблено експериментальне обладнання для дослідження процесу термообробки (спучування) в інертному шарі, яке представлене на рис. 1 [15].

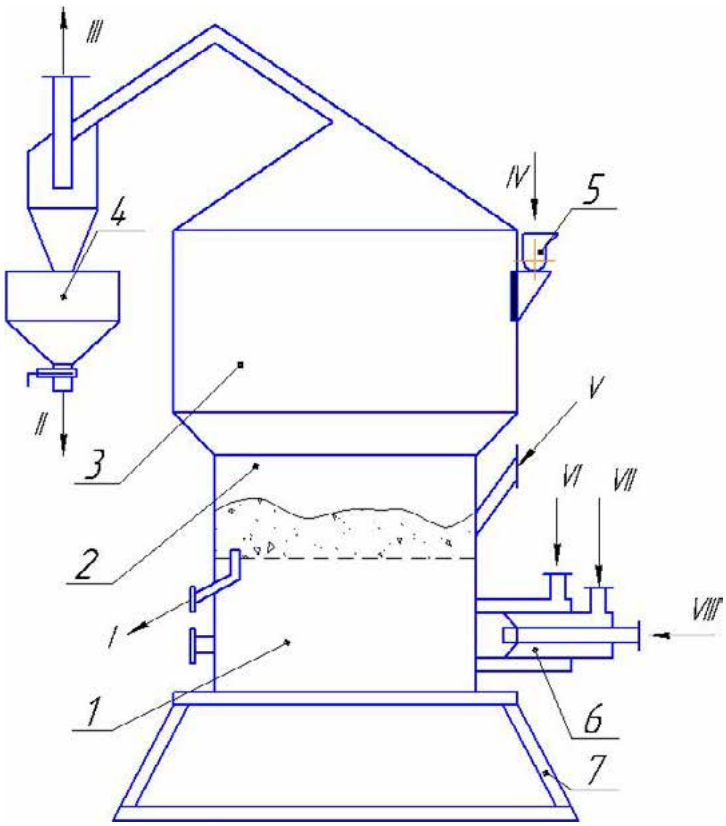


Рис. 1. Схема дослідної установки

1 - 3 топкова, робоча і сепараційна камери апарату з киплячим шаром відповідно; 4 - циклон з бункером готового продукту; 5 - живильник; 6 - газопальний пристрій; 7 - підставка; I - аварійне вивантаження матеріалу киплячого шару; II - готовий продукт; III - гази, що відходять; IV - вихідний матеріал; V - інертний зернистий теплоносій; VI - вторинне повітря; VII - первинне повітря; VIII - природний газ.

Для проведення лабораторних досліджень термообробки дрібнодисперсних матеріалів в інертному псевдозрідженому шарі в Інституті газу НАН України створена дослідна установка, конструкція якої схематично представлена на рис. 1.

Установка являє собою розбірну конструкцію і складається з топкової, робочої і сепараційної камер. Робоча і топкова камери розділені між собою безпровальною газорозподільною решіткою ковпачкового типу. Робоча камера має прямокутну форму з розмірами 0,15х0,4

На одній із торцевих стінок топкової камери розташовані газопальниковий пристрій типу СГ, на протилежній - оглядовий отвір, який є одночасно і люком для ручного розпалювання пальника. Над пальником в стінці сепараційної камери розміщено завантажувальний пристрій, що складається з власного механізму завантаження і мотора редуктора. З протилежного боку від пальника робочої камери розташоване розвантажувальний пристрій, що знаходиться на висоті 250 мм від рівня розподільної решітки.

Гази, що виділяються із сепараційної камери по газоходу, відводяться в циклон типу ЦН-15 для очищення і потім відкидаються в атмосферу. Вловлений в циклоні дрібнодисперсний матеріал збирається в бункері циклону, звідки періодично вивантажуються в якості готового продукту. Установка обладнана приладами контролю витрат природного газу та повітря, а так само температурного режиму.

Як матеріал для досліджень застосовані наступні вузькі фракції перліту з початковою вологістю 1 %: 0,16...0,4 мм (d_e = 0,22 мм) – дрібна фракція; 1,0...1,6мм (d_e = 1,1мм) – середня фракція; 1,6...2,5мм (d_e = 1,7мм) - крупна фракція. Температурний діапазон досліджень 1100 – 1300 ºС. В якості інертного матеріалу використано корунд: d_e = 2,5 мм

Досліди проводились наступним чином. В інертний псевдозріджений шар, при його сталій температурі, вносилась проба досліджуваної фракції перліту, маса котрої істотно відрізнялась в меншу сторону від маси інертного шару; досліджувана проба перліту витримувалась протягом визначеного часу з підтримкою постійної температури шару, до спучування та винесення з шару; за допомогою аналітичних вагів визначена маса проби винесеного спученого перліту.

Порівнявши отримані експериментальні дані з результатами розрахунків математичного моделювання процесу спучування перліту в псевдозрідженому шарі з інертним матеріалом, одержали задовільні дані, що підтверджують можливість використання математичної моделі.

Перелік посилань

1. Фролов В.Ф. Моделирование сушки дисперсных материалов/ В.Ф. Фролов. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.

2. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии/ В.В. Кафаров. – М. : Химия, 1971. – 496 с.

3. Павлов А.С. Оценка режима движения дисперсной фазы в проточном аппарате с виброожиженным слоем/ А.С. Павлов, В.Е Бабенко// Химическая промышленность. – 1982. – №10. – С. 45–46.

4. Кафаров В.В. Математическое моделирование основных процессов химических производств / В.В. Кафаров, М.Б. Глебов. – М. : Высшая школа, 1991. – 400 с.

5. Земскова В.Т. Математическое описание процесса сушки дисперсных материалов в сушилке виброкипящего слоя с направленным перемещением материала / В.Т. Земскова, Н.Н. Барабанов, В.Ф. Фролов// Изв. Вузов.: Химия и химическая технология. – 1984. – Т. 27 – Вып. 1. – С. 104 – 108.

6. Сажин Б.С. Научные основы техники сушки / Б.С. Сажин, В.Б. Сажин. – М. : Наука, 1997. – 448 с.

7. Харин В.М. Кинетика сушки во взвешенном слое/ В.М. Харин, Ю.И. Шишацкий// ТОХТ. – 1995. – Т. 29, №2. – С. 179 – 186.

8. Лыков А.В. Теория сушки / А.В. Лыков. – 2-е изд. – М. : Энергия, 1968. – 471 с.

9. Лыков М.В. Сушка в химической промышленности/ М.В. Лыков. – М. : Химия. 1970. – 432 с.

10. Путилов К.А. Термодинамика / К.А. Путилов. – М. : Наука, 1971. – 376 с.

11. Исследование гидродинамики при сушке полимерных материалов в виброкипящем слое/ В.И. Муштаев, Б.М. Коротков, В.А. Чевиленко и др. // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1973. – №12. – С. 13–14.

12. Фролов В.Ф. Лекции по курсу ПАХТ/ В.Ф. Фролов. – СПб. : Химиздат, 2003. – 608 с.

13. Моделирование и расчёт процесса сушки термолабильных материалов в виброаэрокипящем слое: монография / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин, А.А. Дегтярев, В.С. Орехов. – Тамбов: ГОУ ВПО ТГТУ, 2011. – 80 с. – 50 экз. – ISBN 978-5-8265-0973-9.

14. Хеммингер В. Калориметрия. Теория и практика / В. Хеммингер, Г. Хене. – М. : Химия, 1990. – 176 с.

15. Хвастухин Ю.И. Сушка и дегидратация фосфогипса в слое инертного зернистого теплоносителя/ Хвастухин Ю.И., Когута Н.К., Роман С.Н., Нульман О.Н., Руденко В.В.// Экотехнологии и ресурсосбережение №1, 1998.

УДК 691.332.5

Гапонюк М.М.[1], Собченко В.В.[2]

[1] - Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

[2] - Інститут газу НАН України, м. Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОХОЛОДЖЕННЯ ЧАСТИНОК СПУЧЕНОГО СИОЛІТУ

Представлені дослідження процесу охолодження гранули, отримана залежність температури гранули від часу її перебування у холодильному апараті.

Представлены исследования процесса охлаждения гранулы, получена зависимость температуры гранулы от времени её пребывания в холодильном аппарате.

Granule cooling process analysis are presented; dependence between granular temperature and time spent inside cooling apparatus is obtained.

Вступ

Сьогодні на ринку представлена значна кількість легких заповнювачів, які можуть бути використані для отримання ефективних теплоізоляційних бетонів. Основну увагу приділяють характеристикам готової продукції, серед яких особливо вирізняються вартість, міцність на стиск, негорючість, нетоксичність [1].

Постановка проблеми

Розглянемо технологію виробництва сиопору [2]. У реактор з мішалкою подається в певній пропорції трепел і розчин каустичної соди. При температурі 90°С відбувається варіння, після чого отриманий сиоліт заливають у форми, де він застигає у вигляді масивних блоків. Блоки сиоліту тельфером подаються в глиномішалку. При обертанні її валу ножі, проходячи через щілини в днищі, розбивають сиолітові блоки на великі шматки, які транспортером-дозатором подаються на дробарку із вбудованими в днище гратами з отворами певного розміру (від 5 до 8 мм). Роздроблений сиоліт самоплинно поступає в сушарку-поризатор, де розкидається потоком повітря по робочій зоні сушарки. Спучений сиоліт у вигляді кульок сиопора розміром від 1 до 10 мм, з температурою близько 300°С, через поріг переливання сушарки-поризатора, який служить для підтримки певного рівня псевдозрідженого шару, поступає у вхідну горловину елеватора. Елеватор подає спучений сиоліт в холодильник-класифікатор, де повітрям від вентилятора відбувається його охолодження до температури близько 40°С. Сумісно відбувається

розподіл на три фракції за розміром (великий, середній і дрібний). Причому дрібний і середній продукти виносяться з відпрацьованим повітрям і вловлюються в циклонах з бункерами-накопичувачами. Великий продукт вивантажується через поріг переливання з протилежного від місця завантаження торцевої стінки холодильника-класифікатора в бункер-накопичувач.

Проте, на сьогоднішній час недостатньо розглянуте питання визначення режиму охолодження гранул у холодильному апараті.

Метою статті є дослідження процесу охолодження гранули та виведення залежності між температурою гранули та часом перебування гранули в холодильному апараті.

Моделювання процесу

Фізична модель, використана для розрахунку часу охолодження гранули, описує процес теплообміну в сферичній гранулі.

Приймаємо такі припущення: форма гранули – сферична частинка радіусом $r = d_e/2$, матеріал гранули є однорідним. В початковий момент часу кулю розміщують в середовище з постійною температурою $T_ш < T_{ст}$. Потрібно знайти час, за який $T_{ст}$ досягне $T_ш$. Куля є твердим тілом однакового складу по всьому об'ємі. Відведення тепла здійснюється рівномірно по всій поверхні кулі (рис. 1)

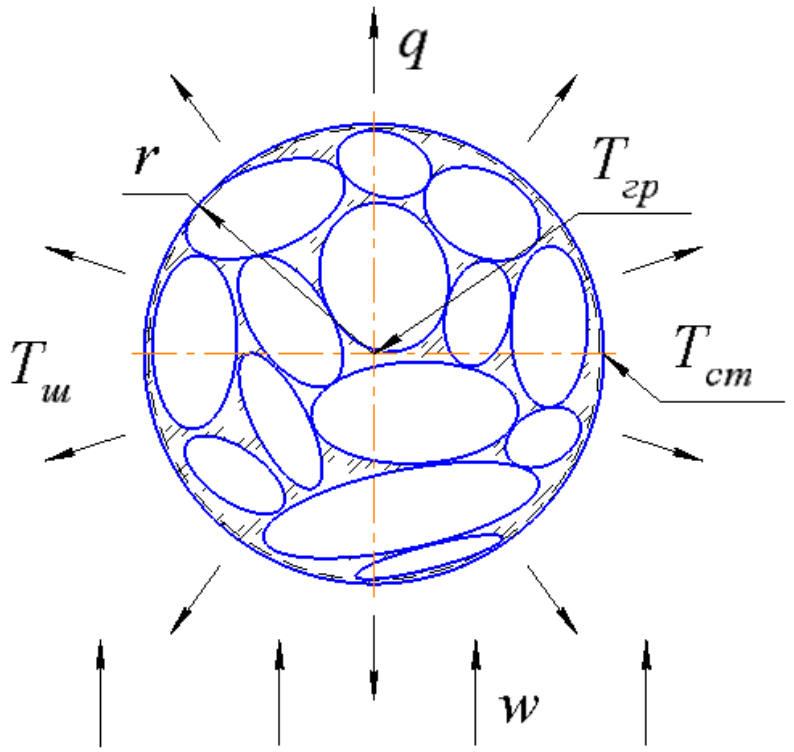


Рис. 1. Схема фізичної моделі процесу охолодження гранули.

За початкове беремо диференційне рівняння теплообміну [3].

$$\frac{\partial T}{\partial \tau}+\frac{\partial T}{\partial x}\omega_x+\frac{\partial T}{\partial y}\omega_y+\frac{\partial T}{\partial z}\omega_z=a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right), \quad (1)$$

де τ – час; t – температура середовища; ω – швидкість.

Так як конвективний теплообмін при передаванні теплоти в гранулі не здійснюється, то конвективну складову ми виключаємо з рівняння:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau}=a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right), \quad (2)$$

а також приймаємо за основну сферичну систему координат, після чого рівняння набуває вигляду:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau}=a\left(\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial T}{\partial r}\right). \quad (3)$$

Початкові умови:

$$T_{cm0}=T_{гр0}, \quad (4)$$

де $T_{гр0}$ – початкова температура гранули.

Граничні умови

$$\frac{\partial T}{\partial r}_{r=R}=T_{гр0} \quad (5)$$

$$\lambda\cdot\frac{\partial T}{\partial r}_{r=R}=\alpha\cdot(T_{гр0}-T_{ш}), \quad (6)$$

де $\frac{\partial T}{\partial r}_{r=R}$ – температура на поверхні гранули.

Вирішуючи систему рівнянь (3 - 6) числовими методами, отримуємо залежність температури гранули від часу її перебування у холодильному апараті (рис. 2).

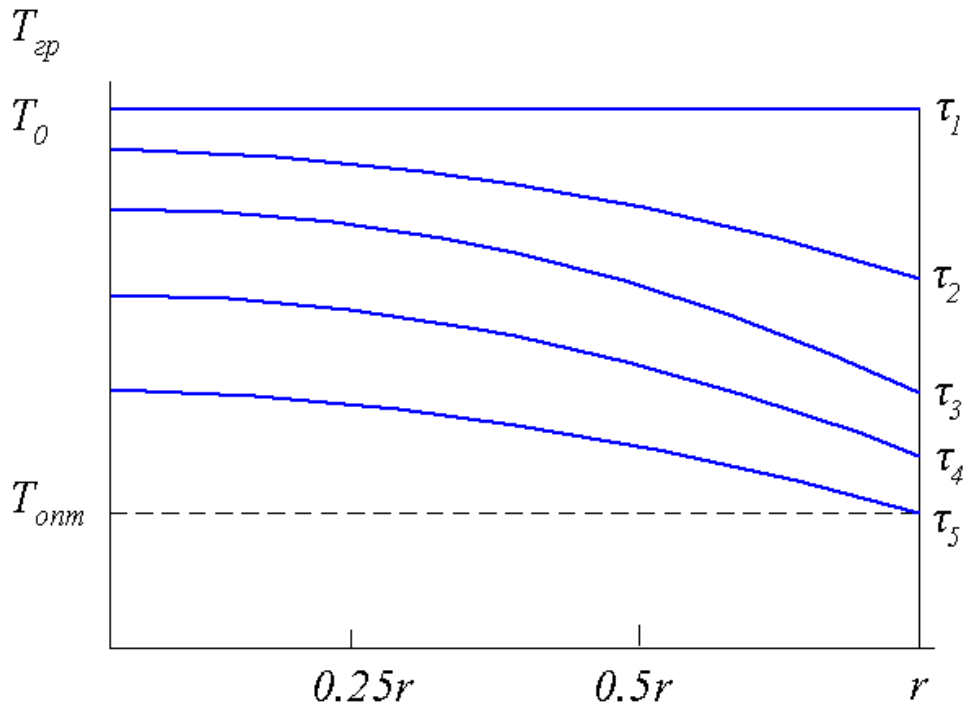


Рис. 2. Залежність температури гранули від часу її перебування у холодильному апараті

Висновки

Побудовані залежності значення температури характеризують нестаціонарний процес охолодження в постановці даної задачі.

Перелік посилань

1. П.В. Кривенко, К.К. Пушкарева, М.О. Кочевих Заповнювачі для бетону. - К.: Наукова думка, 2001. - 400 с.

2. Эйнэ И.А. Новые эффективные строительные материалы и изделия на основе высококремнеземистого кремнистого природного сырья / Будівельні матеріали XXI-го століття; комфорт житла та енергозбереження. Материалы научнотехн. конф. К. – 1998. - С. 108-110.

3. А.В. Лыков Тепло- и массообмен в процессах сушки. – М.: Государственное энергетическое издательство, 1956. – 464 с.

УДК 553.54

Рева В.І.

Державне підприємство «Інженерний центр «Сушка»», м. Київ

ПЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ КАОЛІНІВ І ПІЩАНОГО ЗАЛИШКУ З ЙОСИПІВСЬКОГО РОДОВИЩА ДЛЯ КЕРАМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Розглянуті основні петрологічні особливості незбагачених і збагачених каолінів, жорстви та піщаного залишку Йосипівського родовища. Проведений аналіз можливості використання продуктів збагачення у технологічних процессах різних керамічних виробництв.

Рассмотрены основные физико-химические параметры необогащенных и обогащенных каолинов, щебня и песчаного остатка Йосиповского месторождения. Проведен анализ возможности использования продуктов обогащения в технологических процессах различных керамических производств.

The main physico-chemical parameters of unenriched and enriched kaolin, gravel and send balance Yosipovsky field. The analysis of the possibility of using products of enrichment processes in various ceramic industries.

Вступ

Технологічні властивості лужних каолінів та жорстви Йосипівського родовища і продуктів збагачення вивчались в УкрНДІФП, ВНДІФП, в технологічній лінії Баранівського фарфорового заводу, в УДІМР, а також в НВО "Електрофарфор" протягом 1985 -2013 рр [1, 2]. В роботі [3] систематизовані основні технологічні властивості вихідної сировини вищезгаданого родовища. Дана робота є продовженням досліджень фізико-хімічних параметрів окремих складових кристалічних порід, з яких складається сировина.

Каолін незбагачений та жорства.

Макроскопічні лужні каоліни - це малопластичні глиняні породи сірувато-білого кольору, що містять необкатані зерна напівкаолінізованого шпату, кварцу і слюди. Розмір зерен реліктових мінералів не перевищує 0,5-1 см. В каолінах, утворених по пегматитах, зустрічаються куски кварцу розміром від 10 до 15 см.

Вміст польового шпату і слюди поступово збільшується із глибиною, каоліни стають сірішого кольору, порода менше зв’язана з каолінітом, більш жорств’яна,

поступово переходить в жорству. Петрографічний склад каолінів Йосипівського родовища наводиться в таблиці 1.

Таблиця 1.

Петрографічні особливості каолінів Йосипівського родовища.

Назва	Структура	Текстура	Мінеральний склад, %
каолін лужний	крипточешуйчата, реліктова, зерниста, гранобластова, волокновидна.	масивна, орієнтовано-волокновидна	каолініт - 25-60, гідрослюда - 3-20, кварц- 15-35, мікроклін - 8-20, Мусковіт - 3-10, епідот, плагіоклаз, карбонат, лейкоксен, циркон - поодинокі зерна
каолін нормальний	крипточешуйчата, волокновидна, реліктова, зерниста, струйчаста.	спутано-волокновидна, паралельно-волокновидна	каолініт - 50-80, гідрослюда - 5-15, кварц - 10- 40, мікроклін - до 8 мусковіт, фіброліт, циркон - поодинокі зерна

Хімічний склад кристалічних порід та каолінів Йосипівського родовища і продуктів збагачення, у порівнянні з каолінами Дубрівського родовища [4], наводяться у таблицях 2 та 3.

Каолін незбагачений йосипівський характеризується витриманим високим вмістом оксиду калію при співвідношенні K_2O до Na_2O близько 20. Вміст K_2O поступово закономірно збільшується від 3% в покрівлі покладу каолінів до 6-7 % у підошві і підстилаючій жорстві. Вміст Na_2O складає переважно 0,1-0,3 % і тільки поблизу жорстви інколи досягає 1- 1,5 %.

Вміст оксидів заліза і титану є основними погіршуючими показниками, вони складають в середньому відповідно 0,63 і 0,26 %. Закономірність змінення вмісту цих окислів менш виразна, ніж в окислах лужних металів, менший вміст Fe_2O_3 і TiO_2 відмічається в підошві покладу, незначне поступове збільшення закономірне для покрівлі. Весь поклад каолінів характеризується сприятливими показниками по окислах алюмінію, кальцію, магнію та SO_3.

Таблиця 2.

Хімічний склад кристалічних порід і жорстви Йосипівського родовища

Назва породи	Кількість проб	Хімічний склад від - до / середнє в %							
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
мігматит	5	67,67-4,37 72,21	15,04-7,94 15,85	0,18-2,20 0,96	0,02-0,85 0,37	0,01-0,69 0,35	0,30-0,62 0,46	5,24-7,13 6,17	0,61-3,09 2,21
плагіограніт	2	72,10-2,54 72,32	14,60-5,10 14,85	0,81-1,44 1,12	0,21-0,26 0,23	0,72-0,78 0,75	0,34 0,34	5,71-5,80 5,75	2,28-2,96 2,63
пегматит	1	68,38	18,14	1,37	0,35	0,29	0,37	6,52	2,37
зона дезінтеграції гранітоїдів	19	63,8-78,4 68,54	15,57-1,50 18,12	0,83-2,02 1,45	0,2-0,52 0,34	0,09-0,75 0,46	0,29-1,52 0,63	3,96-6,68 5,77	0,16-2,99 1,62
жорства гранітоїдних порід	25	65,73-7,04 72,35	6,76-20,56 15,88	0,23-2,32 0,81	0,08-0,76 0,27	0,10-0,81 0,27	0,08-0,46 0,28	3,18-6,77 5,89	0,16-2,77 1,20

Таблиця 3.

Показники хімічного складу каолінів і продуктів збагачення

Каоліни	Продукти	Вміст	Компоненти									Стандарт	Сорт, марка
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3+ TiO_2	K_2O	Na_2O	K_2O : Na_2O	CaO		
Йосипівське родовище													
1	каолін-сирець	від	63,8	16,3	0,27	0,0		2,52	0,04	-	0,06	ТУ	НК
		до	74,0	25,5	0,15	0,40		7,19	1,61	-	0,35	ТУ	КШФ
		сер.	69,70	18,64	0,62	0,26		5,50	0,25	22	0,13	ТУ	КШФ
	жорства			17,29	0,64	0,25		6,14	0,49	12	0,14	ТУ	КШФ
	каолін збагачений	від	43,43	30,63	0,40	0,24		2,32	0,03		0,06	21286-82	КФ-1
		до	53,15	36,84	0,53	0,78		5,50	1.23		0,52	21286-82	НК
		сер.	49,85	34.80	1,34	0,51	1,85	3,39	0,16		0,18	21286-82	НК
	піщана фракція	від	70,54	5,24	0,15	0,02		2,93	0,31		0,10	7030-75	КПШК-0,20-3
		до	94,68	12,92	0,93	0,18		9,99	1,54		0,44	7030-75	НК
		сер.	81,60	9,03	0,39	0,07		6,70	0,28		0,09	7030-75	НК
Технологічні проби, вивчені у 1992-1993 роках в УДІМР													
2	сирець		68,57	19,76	0,61	0,26	0,87	5,70	0,29	20	0,09	ТУ	КШФ
	сирець		68,10	20,45	0,50	0,17	0,67	4,81	0,20	24	0,17	ТУ	КШФ
	сирець		66,04	20,61	1,02	0,34	1.36	6,41	0,57	1 1	0,17	ТУ	НК
	жорства		72,15	15,78	0,90	0,24	1,14	6,40	1,64	3,9		ТУ	КШБ
Дубрівське родовище													
3	сирець	середнє	73,0	17,1	0,76	0,16	0,92	4,08	0,50	8	0,35	ТУ-17	КШС
	каолін збагачений	середнє	50,4	33,5	1,29	0,24	1,53				0,22	21286-82	НК
	пісок відсів	середнє	88,5	6,4	0,20	0,02	0,22	4,30	0,55	8	0,10	7030-75	НК

Лужні каоліни Дубрівського родовища використовуються як комплексна сировина фарфорових і електрофарфорових мас, вміст у них лужних металів є цінною польовошпатовою сировиною. Співставлення йосипівських і дубрівських каолінів за вмістом K_2O на користь Йосипівського родовища: K_2O у незбагаченому каоліні на 1,5 % більше, у піску-відсіві - на 2,4 % більше. За ТУ У В.2.7-14.2-05468498-006:2007 "Каолін первинний Йосипівського родовища" йосипівські каоліни та жорства придатні для тонкокерамічного виробництва (середня марка КШФ), дубрівські каоліни тільки для виробництва санітарно-технологічного фарфору (середня марка КІІІС). Це дозволяє стверджувати, що йосипівські каоліни є більш цінною сировиною для керамічної промисловості.

Каолін збагачений.

Хімічний склад збагаченого каоліну наведений у таблиці 3. Співставлення даних хімічних аналізів каоліну-сирцю і продуктів збагачення показує, що окисли заліза, титану, марганцю, магнію і кальцію концентруються переважно в глиняній фракції.

Оцінка хімічних аналізів рядових проб каолінів, відповідно до вимог ГОСТ 21286-82 "Каолін збагачений для керамічних виробів", показує, що тільки 20 % проб відповідає цим вимогам, в т.ч. 3% проб до марки КФ-1, 2% проб до марки КФ-2, 3% проб до марки КФ-3 - разом 8% проб придатні для виробництва виробів фарфору і фаянсу: 8% проб придатні для виробів санітарно-будівельної кераміки, 2% проб - для електротехнічних виробів. Кондиційні каоліни зустрічаються переважно на периферії пласта лужного каоліну в свердловинах №№ 414, 428, 440, 444.

Збагачений йосипівський каолін має низький процент білизни - більше 50% вивчених проб мають показники білизни менше 73%, відносяться до некондиційної сировини. Використання каоліну збагаченого Йосипівського родовища у виготовленні паперу і картону, згідно з ГОСТ 1928-73, неможливе.

Механічна міцність збагачених каолінів на згин в сухому стані вивчена в розрізі свердловини 440. Показники її змінюються від 5,36 до 8,82 кг/см^2. У відповідності з ГОСТ 9169-75 "Сировина глиняна для керамічної промисловості" вивчені каоліни відносяться до групи "з дуже низькою механічною міцністю".

Вогнетривкість вивчена на стадії пошуково-оцінювальних робіт по свердловинах №№ 430-437 та 439-444. Всі проби відзначаються високими вогнетривкими властивостями. Із 103 вивчених проб 85 % відносяться до вогнетривкої сировини, 15 % - до тугоплавкої.

Придатність каоліну збагаченого йосипівського родовища для інших галузей промисловості:

а) каолін для шамотних виробів - 96 проб із 103 вивчених є некондиційними по

показнику вогнетривкості;

б) каолін для парфумерної промисловості. Оцінка проводилась тільки для проб, вивчених по показнику білизни - по 57 пробах: марка II-1 - придатні 2 проби, марка II-2 - 11 проб, марка Н-3 - 18 проб, некондиційні - 23 проби;

в) каолін для хімічної промисловості: марка КАС - 1 проба, марка КАХ-1 - 21 проба, марка КАХ-2 - 61 проба, некондиційні - 206 проб;

Кондиційні каоліни знаходяться в свердловинах №№ 428, 430, 431, 432, 440, 441, 442, 443;

г) каолін збагачений для гумотехнічних і пластмасових виробів, штучних шкір і тканин: марка КРГШ - 10% проб, марка КР - 40 %, марка КРК - 40 %, марка ККТ - 10%.

Дубрівські збагачені каоліни теж не відповідають вимогам ГОСТ 21286-82, але застосовуються Баранівським фарфоровим заводом для приготування фарфорових мас (об'єм 10 % від загальної маси). Піщаний залишок.

Гранулометрично піщаний залишок представлений фракціями менше 5 мм, в яких основну масу складають фракції із середнім розміром менше 1,25 мм.

Мінералогічний склад піщаного залишку характеризується переважанням реліктових мінералів, успадкованих від материнських порід. З них кількісно найбільш значимі кварц і польові шпати, в складі останніх калішпат різко переважає над альбітом.

Кварц і польові шпати розміщені у всіх класах крупності. Зі зменшенням класу крупності зменшується і роль кварцу, тоді як калішпат кількісно переважає у більш мілких класах.

Зерна кварцу безкольорові, прозорі, кутоватої форми, з нерівною кавернозною поверхнею, в заглибленнях якої спостерігаються нагромадження гідрослюдистого матеріалу. Калішпат представлений таблитчастими зернами, прозорими і напівпрозорими, замутненими процесом каолінізації. Альбіт концентрується в дрібних (менше 0,14 мм) фракціях, зерна альбіта зі східчастою поверхнею, інтенсивно пелітизовані. Мусковіт гідратований зустрічається у всіх фракціях, переважає у фракціях менше 0,315 мм.

Акцесорні мінерали по генезису представлені як реліктовими, так і гіпергенними видами. Першу групу складають рутил, сфен, ільменіт, частково лейкоксен, турмалін, циркон. Група гіпергенних мінералів представлена сидеритом, анатазом, лейкоксеном. оксидами заліза. Кількість кожного із акцесорних мінералів не перевищує дольових значень проценту. Гранулометрично вони концентруються в класах крупності менше 0,14 мм.

Хімічний склад піщаного залишку представлений в таблиці 3. Вміст оксидів заліза змінюється в межах 0,15-0,93 %, середнє значення 0,39 %, переважають значення менше 0,5 %. Вміст двооксиду титану визначається низькими значеннями - від перших сотих до

перших десятих часток процента. Для лужних металів характерна різка перевага калію над натрієм. Вміст K_2O змінюється в широких межах - від 2,93 до 9,99 %, в групових пробах від 5,13 до 9,99 %. Співвідношення K_2O: Na_2O складає від 69 до 4,5.

Аналіз хімічних даних і оцінка піщаного залишку, відповідно до вимог ГОСТ 703 1-75 "Пісок кварцовий для тонкої кераміки", показали, що всі вивчені проби є некондиційними. На якість сировини в даному випадку негативно впливає недостатня кількість двооксиду кремнію.

У незбагаченому вигляді піщаний залишок переважної більшості проб не відповідає вимогам ГОСТ 7030-75 "Матеріали польовошпатові і кварц- польовошпатові для тонкої кераміки" по масовій долі суми оксидів лужних металів K_2O і Na_2O не менше 8 % і масовій долі кварцу не більше 30 %.

Висновки

Роботи по застосуванню йосипівських збагачених каолінів у фарфорових і санітарно-технічних масах, проведені УкрНДІФП, показали позитивні результати.

Каолін та жорству Йосипівського родовища доцільно використовувати в незбагаченому вигляді як комплексну сировину.

Піщаний залишок лужних каолінів є цінною сировиною для отримання польовошпатових матеріалів, що встановлено лабораторно-технологічними випробуваннями.

Перелік посилань

1. Борисенков Ф.Ф. Отчет о детальных поисках первичных каолинов для керамических изделий в районе действующих фарфоро-фаянсовых заводов в северо-западной части Украинского щита / Ф.Ф. Борисенков. – 1985. – 84 с.

2. Шепель И.В. Попередня розвідка Йосипівського родовища лужних каолінів у Баранівському районі Житомирської області / И.В. Шепель. – 1993. – 87 с.

3. Рева В.І. Огляд технологічних властивостей сировини з Йосипівського родовища для керамічного виробництва / В.І. Рева // Керамика: наука и жизнь. - №4(25), 2014. – С. 4 – 9.

4. Сметюхов В.Е. Отчет о результатах детальной разведки щелочных каолинов Дубровского месторождения Житомирской области / В.Е. Сметюхов. – 1985. – 121 с.

УДК 553.611

Цибенко М.Ю., Дорогань Н.О., Черняк Л.П.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ ТА ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ ВИПАЛІ СПОНДИЛОВОЇ ГЛИНИ

Наведені результати дослідження складу та властивостей спондилової глини як компоненту сировинної суміші для виготовлення керамічних і в'яжучих матеріалів при низькотемпературному випалі та відзначено особливості фазових перетворень.

Приведены результаты исследования состава и свойств спондиловой глины как компонента сырьевых смесей для изготовления керамических и вяжущих материалов при низкотемпературном обжиге и отмечены особенности фазовых превращений.

Results over of research of composition and properties of spondilous clay as component of raw material mixtures for making of ceramic and astringent materials at the low temperature baking are brought, the features of phase transformations are marked.

Вступ

Глинисті матеріали є невід'ємною складовою сировинних сумішей для виготовлення портландцементного клінкеру [1 - 3]. При цьому головним чином їх розглядають як алюмо- і кремнеземвмісний компонент, необхідний для досягнення заданих характеристик клінкеру при випалі на максимальну температуру понад 1400^{o}C та відповідно – при високих питомих витратах технологічного палива. Оптимізація хіміко-мінералогічного складу сировинної суміші з урахуванням особливостей різновидів глинистого компоненту є фактором інтенсифікації процесу спікання, зменшення температури випалу [4], що стало предметом дослідження у поданій роботі.

Характеристика дослідної сировини

Об'єктами дослідження в даній роботі стали проби спондилової глини, родовища якої розповсюджені у Київській області, у порівнянні з глиною Кривинського родовища Ровенської області, що тривалий час застосовується у виробництві ПАТ «Волинь-цемент» [5, 6].

Проведений аналіз свідчить про суттєві відмінності у хіміко-мінералогічному складі досліджуваної сировини. Очевидно (таблиця 1), що за хімічним складом проба спондилової глини відрізняється від кривинської:

- значно меншим вмістом Al_2O_3 (8,9 проти 15,7 мас.%) при більшому співвідношенні $SiO_2 : Al_2O_3$ (6,0 проти 3,9);
- значно більшим вмістом CaO (14,6 проти 3,3 мас.%) та загальною кількістю лужних і лужноземельних оксидів типу R_2O+RO (19,25 проти 8,37 мас.%);
- меншим вмістом Fe_2O_3 (3,3 проти 5,6 мас.%) та загальною кількістю барвних оксидів Fe_2O_3+ TiO_2 (3,36 проти 6,36 мас.%).

Таблиця 1.

Хімічний склад глини

Глина	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	в.п.п
кривинська	60,96	15,66	5,57	0,79	3,33	2,04	0,16	0,30	2,70	8,48
спондилова	53,62	8,87	3,26	0,10	14,60	2,00	1,26	0,29	2,36	13,72

Згідно з ДСТУ Б В.2.7-60-97, за вмістом Al_2O_3 спондилова глина відноситься до групи кислих, проби кривинська глина – до групи напівкислих. За результатами хімічного, термічного та рентгеноструктурного аналізу проведено розрахунки кількісного мінералогічного складу досліджуваних глин [7]. Встановлено (таблиця 2), що, згідно з ДСТУ Б В.2.7-60-97, за мінералогічним типом обидві глини належить до групи полімінеральних. При цьому спондилова глина відрізняється значно більшим вмістом кальциту та гідрослюди при меншій кількості каолініту, монтморилоніту, польового шпату та гідроксидів заліза (рис. 1).

Таблиця 2.

Мінералогічний склад глини

Глина	Вміст основних породоутворюючих мінералів, %						
	кальцит	каолініт	гідрослюда	монтморилоніт	кварц	польовий шпат	гідроксиди заліза
кривинська	4,5	10,0	11,0	30,0	27,4	10,7	6,0
спондилова	25,0	3,0	17,5	20,0	30,0	2,5	3,5

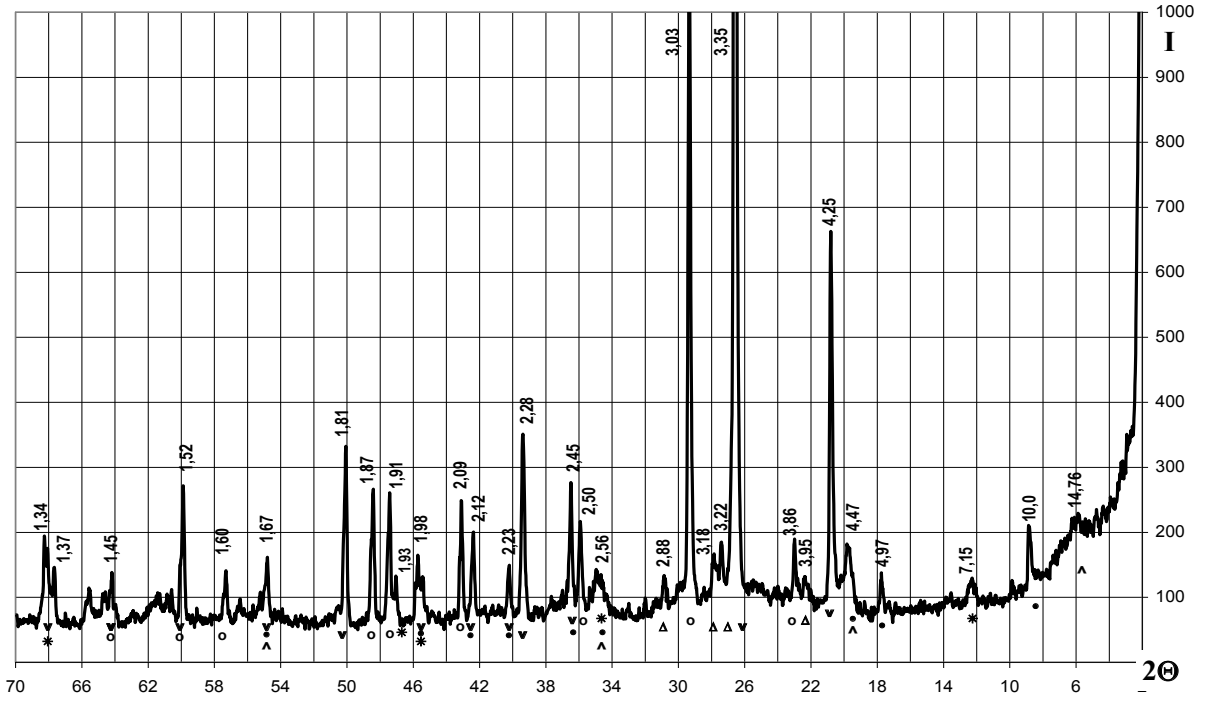


Рис. 1. Дифрактограма проби спондилової глини: v кварц, * каолініт, ● гідрослюда, о кальцит, ^ монтморилоніт, Δ польовий шпат

Спондилова глина за вогнетривкістю 1120 ºС належить до класу легкоплавких і характеризується практичною відсутністю інтервалу спікання (рис. 2): в інтервалі максимальних температур випалу 950-1100 ºС густина і водопоглинання зразків практично не змінюються, а при подальшому підвищенні температури інтенсивний розвиток рідкої фази викликає різкі зміни вказаних показників.

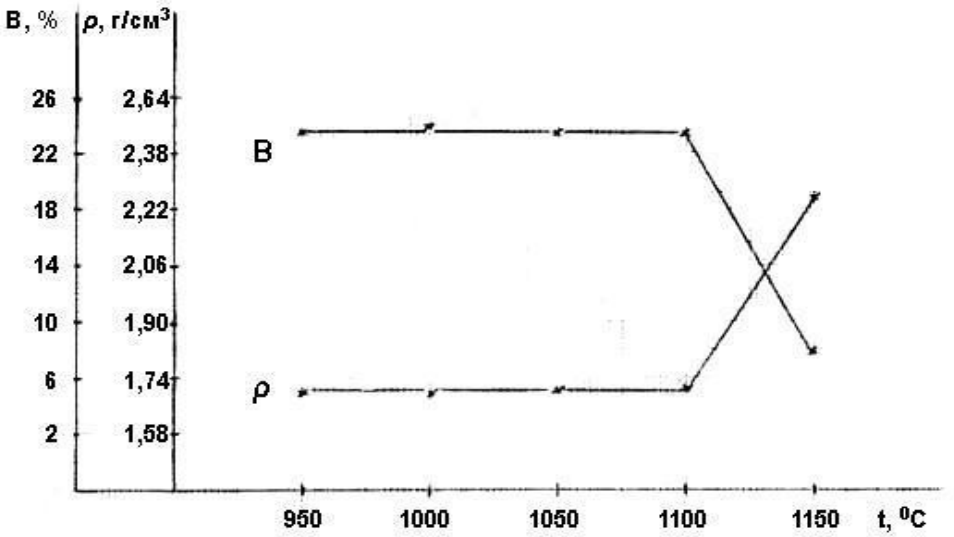


Рис. 2. Залежність густини (ρ) та водопоглинання (В) зразків спондилової глини від температури випалювання

За даними рентгенофазового аналізу при випалі спондилова глина, крім вказаного вище розвитку склофази, характеризується утворенням кристалічних фаз воластоніту $Ca_3(Si_3O_9)$ та анортиту $CaAl_2Si_2O_8$ (рис. 3): інтенсивність рефлексів воластоніту послідовно збільшуться в інтервалі 950-1200ºС, рефлексів анортиту - в інтервалі 950-1100ºС. Інтенсивність рефлексів кварцу зменшується - найбільшим чином в інтервалі 1100-1200 ºС. Збільшення склофази (за підйомом гало) проявляється при випалі на 1100ºС і досягає максимуму при випалі 1200 ºС.

Спостерігаються певні відмінності фазоутворення: в інтервалі максимальних температур 500-600ºС руйнується гратка каолініту $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, в інтервалі 800-900ºС – гратка кальциту $CaCO_3$, в інтервалі 900-1000ºС – гратка гідрослюди, внаслідок чого у досліджуваній силікатній системі утворюються оксиди глинозему, кремнезему і кальцію з підвищеною реакційною здатністю як продукти руйнування вихідних породоутворюючих мінералів [8, 9].

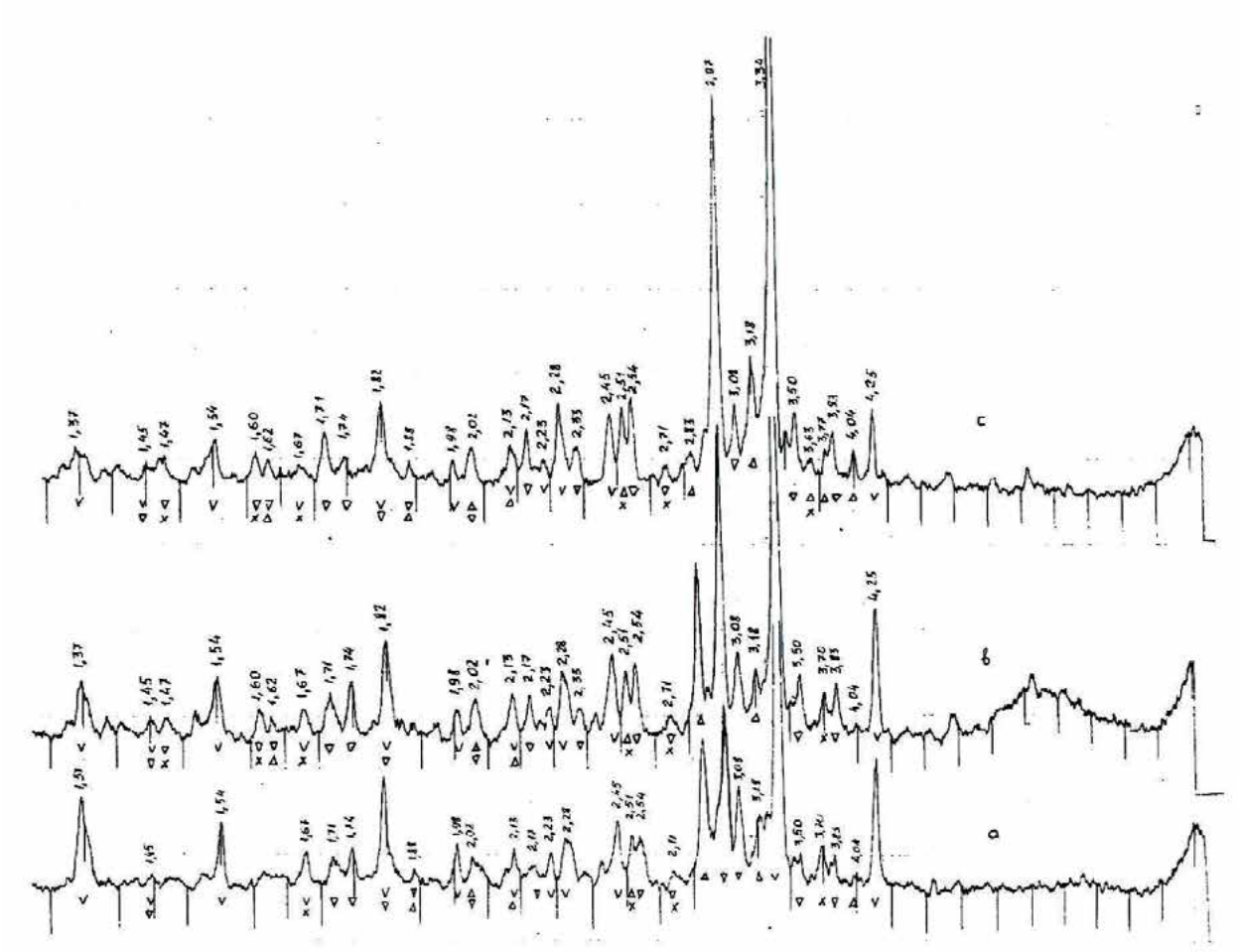


Рис. 3. Дифрактограми зразків спондилової глини після випалювання на 950ºС (а), 1100 ºС (в), 1200 ºС (с): ν кварц, х гематит, ∇ воластоніт, Δ анортит

Із зростанням максимальної температури випалу в процесі спікання починається сполучення вказаних оксидів-продуктів руйнування та кварцу з формуванням новоутворень – воластоніту і анортиту. При цьому переважне утворення воластоніту пов'язується з наведеними вище даними хіміко-мінералогічного складу, що визначають превалюючу кількість оксидів кальцію і кремнезему.

Процес спікання у досліджуваній системі інтенсифікується при утворенні рідкої фази за рахунок лужних оксидів гідрослюди та польового шпату (альбіту та мікрокліну), при цьому проходить модифікаційне перетворення останніх із впровадженням у їх гратку кальцію і додатковим формуванням анортиту.

Висновки

1. Аналіз хіміко-мінералогічного складу та властивостей силікатних сировинних компонентів є базисом прогнозної оцінки їх технологічної придатності. При цьому щодо технології в'яжучих матеріалів важливою є комплексна оцінка карбонатної та глинистої складових.

2. Особливості складу спондилової глини визначаються високим вмістом лужноземельних оксидів, поданих тонкодисперсним кальцитом і монтморилонітом, поряд із лужними оксидами, поданими гідрослюдою та польовим шпатом, що загалом обумовлює кінетику процесу спікання та легкоплавкість

3. Ефективність застосування спондилової глини пов'язана із виробництвом кераміки і технологічною необхідністю розширення інтервалу спікання шляхом введення добавок каоліновмісної сировини, а в виробництві цементу – з можливістю регулювання кінетики і напрямку фазових перетворень при випалі клінкеру.

Перелік посилань

1. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов [Текст] / Ю.М/ Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев - М.: Высшая школа, 1980. - 460 с.

2. Пащенко А. А. Вяжущие материалы / А. А.Пащенко, В. П.Сербии, В. А.Старчевская – К.: Вища школа, 1985. - 440 с.

3. Ghosh S.N. Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing / Taylor & Francis, 2003. – pp. 828.

4. Черняк Л.П. Минералогический состав и спекание глинистых систем / Л.П. Черняк, В.Е. Гонтмахер // Стекло и керамика. – М.,1980. - № 5. - С. 22 – 23.

5. Строкатобарвні глини Київської області як сировина для виробництва керамзиту / Солонінко І.С., Виходець Л.Д., Малашевський В.В., Кальонов Є.М., Давидсон І.С., Литвинчук Н.Г. – К.: Будівельник, 1972. – 52 с.

6. The GUIDE–BOOK on the Ukrainian cement and concrete industry 1998/99 – K.: Company «Leocement»@State Concern «Ukrcement», 2000. – 110 p.

7. Черняк Л.П. Определение минералогического состава глинистого сырья с помощью ЭВМ / Л.П. Черняк, И.П. Нестеренко, А.С. Сорока А.С. // Стекло и керамика. – 1979. - № 3. - С. 17 – 19.

8. Кононов М.Е. Исследование зависимости физико-технических свойств и фазового состава кианитового концентрата от температуры обжига / М.Е. Кононов, О.В. Поваляева, О.А. Ефимова // Силикатные материалы из минерального сырья и отходов промышленности. – Л.: Наука. – 1982. - С. 27 – 35.

УДК 691.434.2

Грипас А.С.

ООО «Агромат-Декор», г. Киев

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ РЕЗИСТИВНОГО СЛОЯ

Рассмотрены физико-химические основы формирования наноструктурных частиц на основе боридов металлов. Приведена оценка размеров наночастиц в зависимости от условий термообработки.

Розглянуті фізико-хімічні основи формування наноструктурних частинок на основі боридів металів. Наведено оцінку розмірів наночастинок в залежності від умов термообробки.

The physicochemical basis for the formation of nanostructured particles on the basis of metal borides. The estimation of the size of nanoparticles depending on the heat treatment conditions.

В процессе термообработки нанесенных на подложку резистивных материалов происходит:

- первая стадия организации токопроводящей структуры – в процессе удаления органического наполнителя;

-вторая стадия определяет положение каждой частицы в слое. Происходит плавление стекла. С увеличением температуры обжига вязкость стекла уменьшается. Протекает процесс взаимодействия частиц токопроводящей фазы с кислородом, образуются наночастицы токопроводящей фазы;

-третья стадия – стадия фиксирования образовавшейся токопроводящей структуры в процессе кристаллизации стекла;

-четвертая стадия определяет адгезию к подложке и целостность резистивного слоя. Охлаждение слоя.

Управление свойствами резистивных слоев осуществляется следующим образом (основные приемы):

-используя токопроводящие фазы с отличающимися электрофизическими свойствами;

- изменяя соотношение стекла и токопроводящей фазы в композициях;

- применяя порошки стекла и фазы различной дисперсности;

-варьируя температурно-временной режим термообработки (в разрешенном диапазоне, который задается свойствами стекла);

- используя легирующие добавки, оказывающие влияние на физико-химические процессы во время термообработки,

мы получаем резистивную пленку толщиной 10÷100 мкм, в стеклянной матрице которой определенным образом расположены частицы токопроводящей фазы. Они могут:

-почти касаться друг друга;

-выстраиваться в цепочки;

-образовывать конгломераты из мелких частиц;

-располагаться практически равномерно по всему объему слоя.

Возможно сочетание нескольких структур в одном образце.

Примеры возможных структур резистивных пленок показаны на рис. 1 и 2 (оптический микроскоп Neofot-2 x1000).

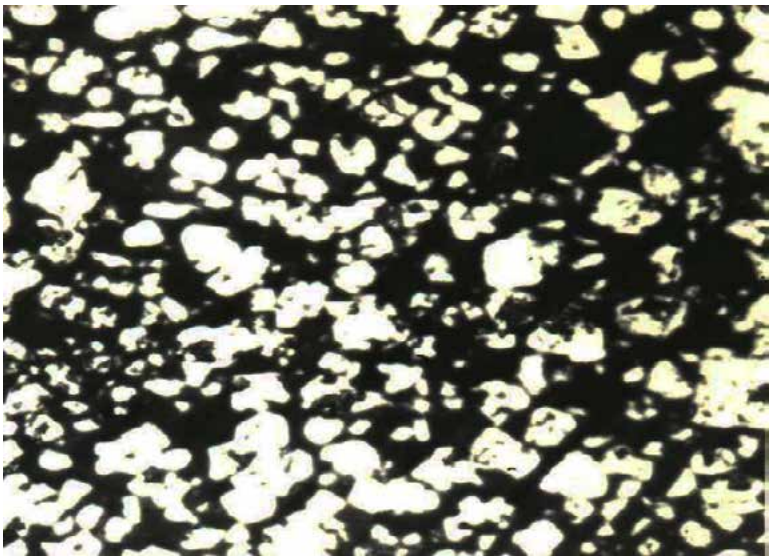


Рис. 1. Композиция с 40 мас. % стекла

Для используемых материалов характерно отсутствие прямого контакта между частицами токопроводящей фазы. Они разделены полупроводниковыми или диэлектрическими прослойками сложного состава, которые образуются в процессе окисления и взаимодействия частиц со стеклом [1].

В процессе термообработки материал токопроводящей фазы взаимодействует с кислородом воздуха и расплавленного стеклосвязующего по реакции (пример для боридных фаз) [2]

$$MeB_x+O_2 \rightarrow MeB_x+ MeB_{x-1}+ Me+ Me_xO_y+B_2O_3.$$



Рис. 2. Композиция с 60 мас. % стекла

Рентгенофазовый анализ (ДРОН-3) пленок показал, что после термообработки в резистивных композициях основной фазой является «чистый» металл. Результаты анализа материалов (на примере борида никеля) приведены на дифрактограммах – рис. 3 (до термообработки) и рис. 4 (после термообработки). Фазовый анализ проводился по данным ASTM.

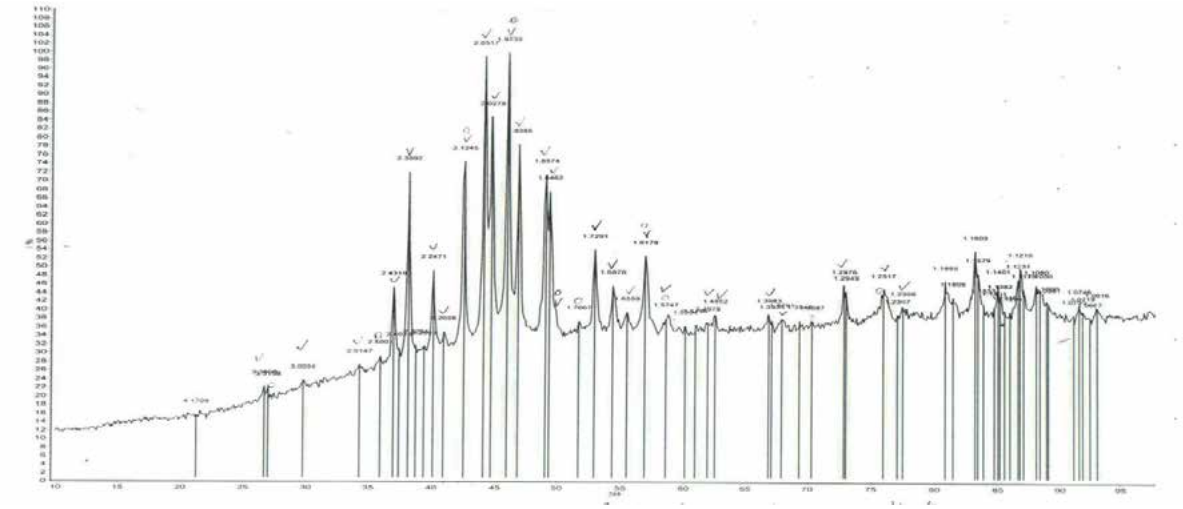


Рис. 3. Дифрактограмма боридной фазы до термообработки

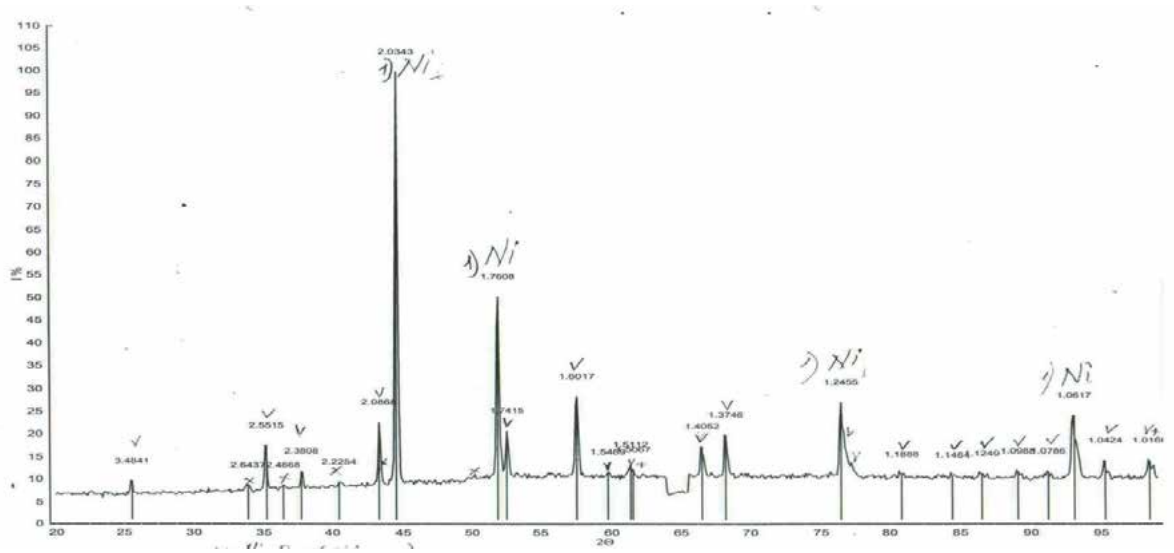


Рис. 4. Дифрактограмма резистивного слоя на основе боридной фазы после термообработки

Оценка размеров частиц металла, образовавшихся после термообработки, осуществлялась следующими методами:

1. Рентгеновское определение размеров областей когерентного рассеяния методом аппроксимации, рис. 5 и рис. 6;
2. Электронной микроскопии:

   а) на электронном микроскопе JEM-2100C на просвет в темнопольном изображении, рис. 7 и рис. 8;

   б) с помощью растрового электронного микроскопа «MIRA-3 TESCAN», рис. 9 и рис. 10.

По форме и уширению линий рентгеновского отражения от плоскости кристаллической решетки (рис. 5 и 6), применив формулу Семякова, были рассчитаны размеры частиц основной образовавшейся фазы в пленках.

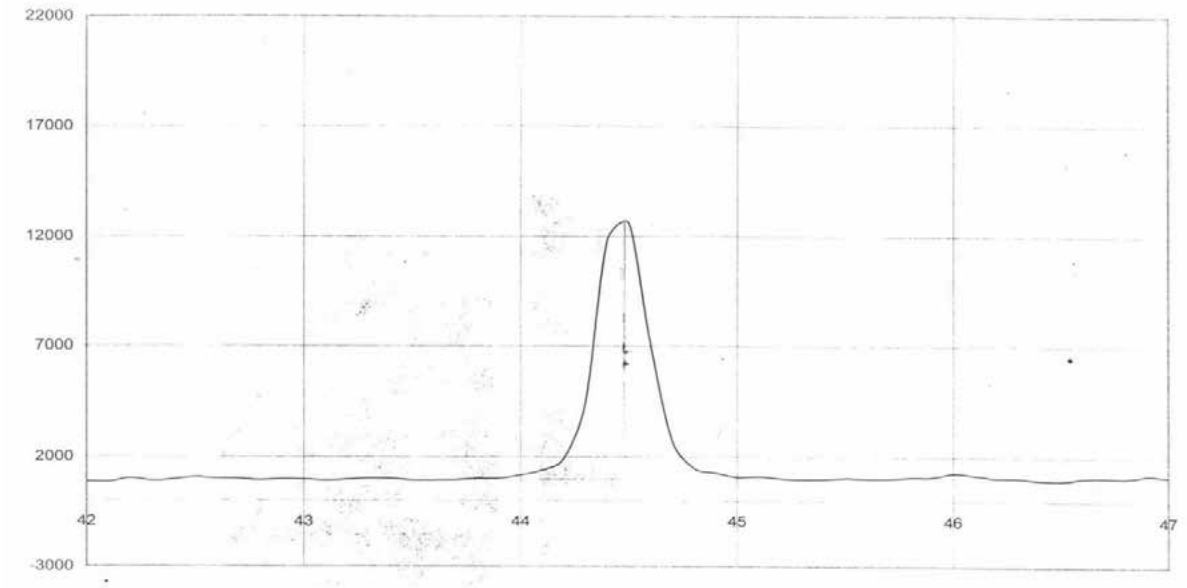


Рис. 5. Линия рентгеновского отражения никеля после термообработки резистивного слоя при температуре 820 °С

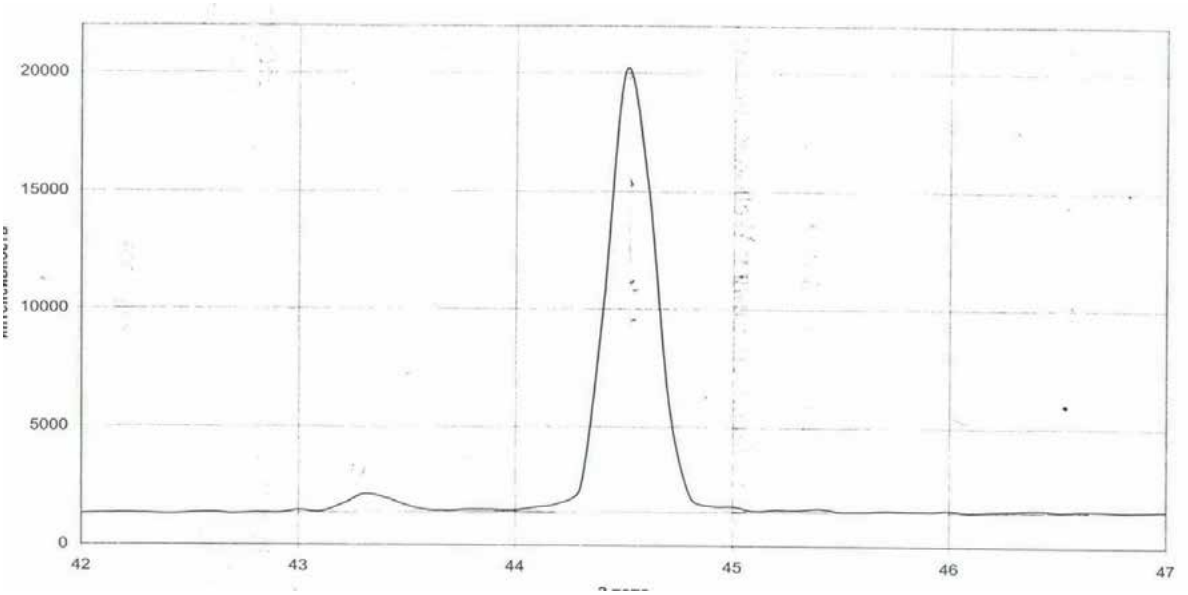


Рис. 6. Линия рентгеновского отражения никеля после термообработки резистивного слоя при температуре 850 °С

Расчеты показали, что средний размер частиц металлической компоненты менее 100 нм. Полнота протекания реакции с образованием наночастиц и их размеры определяются температурно-временными параметрами и составом композиции.

Для анализа размеров частиц с помощью электронной микроскопии образцы готовились следующим образом:

1) для JEM-2100C – с подложки специальным алмазным инструментом снимался слой резистивного материала;

2) для MIRA-3 TESCAN – готовился поперечный шлиф и проводился анализ скола резистивной пленки.

Более информативной оказалась структура, выявленная на сколе пленки.

На рис. 7 и рис. 8 видны конгломераты величиной 50 нм и более, состоящие из частиц материала размером несколько десятков нанометров.

При использовании микроскопа TESCAN вначале проводился спектральный анализ различных точек скола слоя. На рис. 9 и рис. 10 показаны размеры частиц в области максимального содержания токопроводящей фазы, в нашем случае никеля.

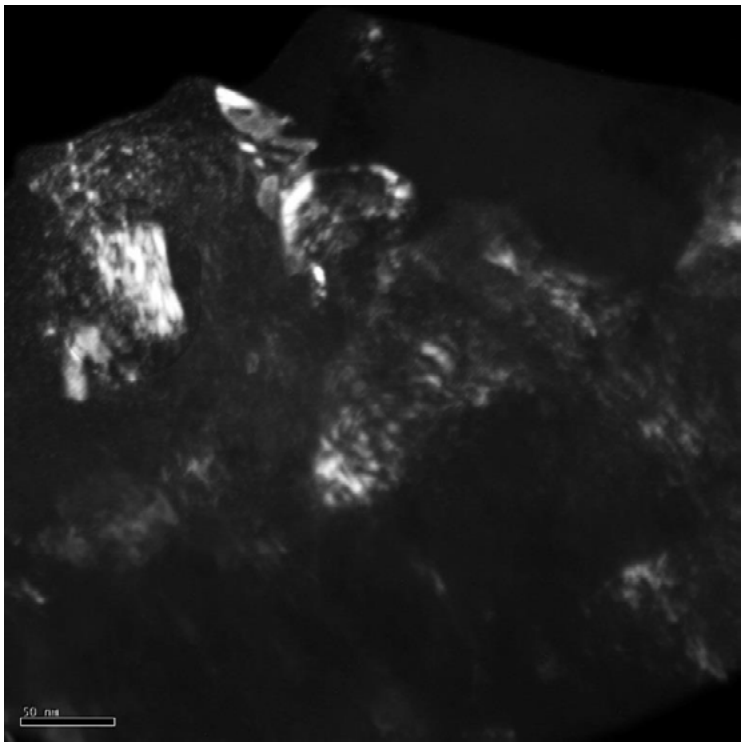


Рис. 7. Частицы металла (никеля), образовавшиеся после термообработки при температуре 820 °С резистивной композиции (на электронном микроскопе JEM-2100C)

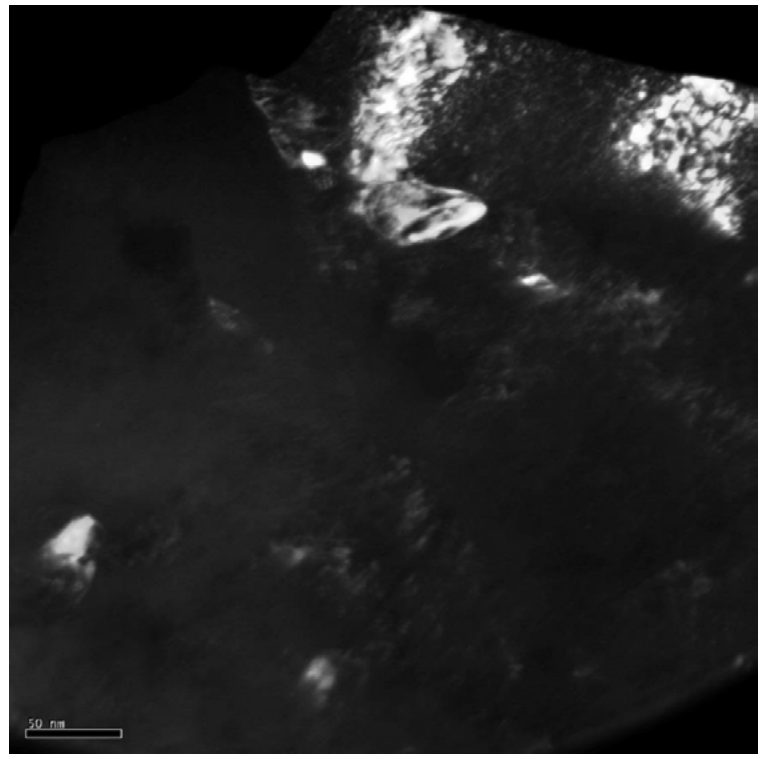
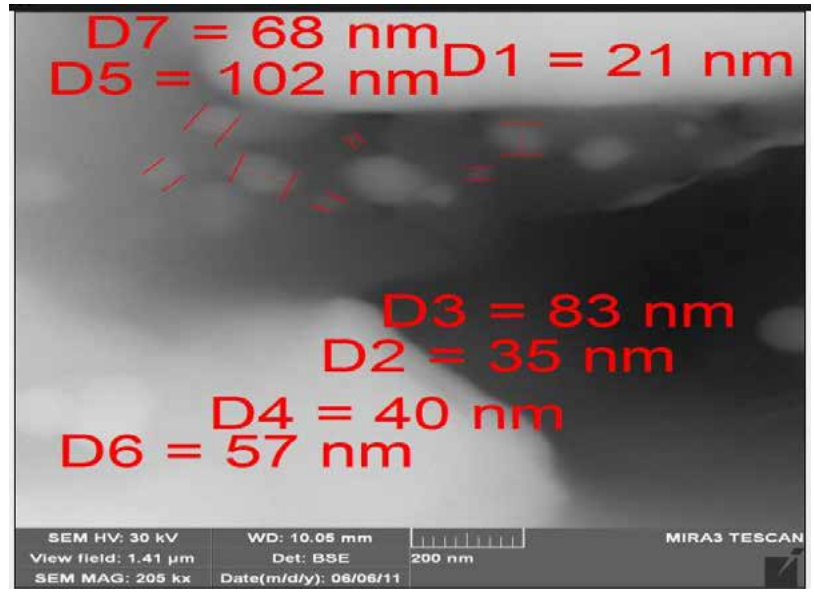


Рис. 8. Частицы металла (никеля), образовавшиеся после термообработки при температуре 850 °С резистивной композиции (на электронном микроскопе JEM-2100C)



Все результаты в весовых %

Спектр	Встат.	B	C	O	Na	Al	Si	P	K	Ca	Fe	Ni	Zn	Sn	Ba	Итог
Спектр4	Да		20.31	4.52			0.95					72.53	1.68			100.00

Рис. 9. Частицы металла (никеля), образовавшиеся после термообработки при температуре 820 °С резистивной композиции (на электронном микроскопе MIRA-3 TESCAN).



Все результаты в весовых %

Спектр	Встат.	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Y	Zr	Ag	Итог
Спектр 6	Да	9.25	20.16		1.39	2.59	4.10		0.69	1.15				59.07		1.61			100.00

Рис. 10. Частицы металла (никеля), образовавшиеся после термообработки при температуре 850 °С резистивной композиции (на электронном микроскопе MIRA-3 TESCAN).

Выводы

Анализ результатов исследований показал, что средний размер частиц металлической компоненты менее 100 нм. Полнота протекания реакции с образованием наночастиц и их размеры определяются в основном температурно-временными параметрами, а также составом композиции.

Перечень ссылок

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. - 376 с.
2. V.I. Matkovich (Ed.), Boron and Refractory Borides, Springer, New York, 1977.

УДК 691.434.2

Исиленко С.А.

ООО «Агромат-Декор», г. Киев

НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ФАЗОЙ И СТРУКТУРНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НАНОРАЗМЕРОВ

В статье рассмотрены теоретические основы формирования толстопленочных нагревательных элементов путем комбинирования различных типов паст.

У статті розглянуті теоретичні основи формування товстоплівкових нагрівальних елементів шляхом комбінування різних типів паст.

The article describes the theoretical basis for the formation of thick film heating elements by combining different types of pastes.

Введение. Нагревательный элемент изготавливается методом трафаретной печати (шелкография) специальных композиционных тматериалов на диэлектрическую или металлическую подложку с последующей их термообработкой. Слои – диэлектрический, резистивный, диэлектрический – последовательно наносятся на плоскую подложку любой конфигурации, но могут наноситься и на цилиндрические поверхности.

Анализ технологии.

При изготовлении нагревательного элемента (НЭ) используются 3 типа порошковых композиций:

1. Диэлектрическая композиция, которая в свою очередь подразделяется на два вида:

а) диэлектрическая композиция №1, создающая диэлектрический слой на металлической подложке из жаростойкой стали. Слой толщиной 180-200 мкм выдерживает на пробой не менее 1500 В приложенного напряжения;

б) диэлектрическая композиция №2 – для формирования защитного слоя на резистивных дорожках. Предохраняет материал резистивного слоя от взаимодействия с кислородом воздуха и другими составляющими окружающей среды при рабочих

режимах. Увеличивает долговечность НЭ в десятки раз по сравнению с традиционными ТЭНами.

В диэлектрических композициях применяются стекла, кристаллизующиеся в процессе термообработки композиций при температуре около 800 °С. Стекла предварительно размалываются в планетарных мельницах с ускорением 12g. В таблице 1 приведены данные гранулометрического анализа порошка стекла после размола.

Таблица 1.

Гранулометрический анализ порошка стекла после размола

PARTICLE SIZE ANALYSIS BY SA-CP3

SAMPLE ID C279-2-2
SAMPLE # 25.05.11

MODE: MULT

P DENSITY	3.8
L DENSITY	0.79
VISC. (mpa.s)	1.36
DEPTH	2

TIME 0:23:48

<DATA SUMMARY>

MODAL DIAM	1.25	(mkm)
MEDIAN DIAM	1.55	(mkm)
SURFACE AREA	1.16871	(m*m/g)

<PARTICLE SIZE DISTRIBUTION DATA>

	DIAM (mkm)		TIME	ABS (%)	CHANGE (%)	CUM (R %)
01	50.000	G	0:00:07	1.002		0
02	40.000	G	0:00:10	1.002	0.4	0.4
03	30.000	G	0:00:18	1.002	0.7	1.1
04	20.000	G	0:00:41	1.001	1.4	2.5
05	15.000	G	0:01:14	1.000	1.4	3.9
06	10.000	G	0:02:46	0.980	17.8	21.7
07	8.000	G	0:04:19	0.980	0	21.7
08	6.000	G	0:07:41	0.980	0	21.7
09	5.000	G	0:11:04	0.980	0	21.7
10	4.000	G	0:17:17	0.980	0	21.7
11	3.000	C	0:17:42	0.938	9.2	30.9
12	2.000	C	0:18:37	0.889	6.2	37.1
13	1.500	C	0:19:34	0.732	14.3	51.3
14	1.000	C	0:21:25	0.347	27.2	78.5
15	0.800	C	0:22:44	0.156	11.7	90.2
16	0			0	9.8	100.0

2. Резистивная, которая наносится на сформированное диэлектрическое покрытие из композиции №1 или другое неметаллическое основание, выполняющее после термообработки функции нагревательного слоя. Толщина резистивных слоев менее 100 мкм. В резистивных композициях основными функциональными (токопроводящими) материалами являются тугоплавкие соединения – силициды, бориды, нитриды, карбиды и

некоторые токопроводящие оксиды. Используются как отдельные фазы, так и смеси фаз, а в некоторых случаях применяются тройные фазы (твердые растворы). Материалы предварительно измельчаются в планетарной мельнице. Гранулометрический анализ порошка одной из фаз после размола приведен в таблице 2. В составе резистивных композиций присутствует также стеклосвязующее, которое участвует в формировании структуры и закрепляет пленку на основании.

Таблица 2.

Гранулометрический анализ порошка резистивной композиции после размола

PARTICLE SIZE ANALYSIS BY SA-CP3

SAMPLE ID NI3B-4
SAMPLE # 23.05.11

MODE: MULT

P DENSITY	8
L DENSITY	1.1
VISC. (mpa.s)	19.9
DEPTH	2

TIME 0:33:49

<DATA SUMMARY>

MODAL DIAM	3.31	(mkm)
MEDIAN DIAM	5.37	(mkm)
SURFACE AREA	0.20319	(m*m/g)

<PARTICLE SIZE DISTRIBUTION DATA>

	DIAM (mkm)		TIME	ABS (%)	CHANGE (%)	CUM (R %)
01	100.000	G	0:00:09	0.999		0
02	80.000	G	0:00:17	0.998	2.2	2.2
03	60.000	G	0:00:29	0.997	3.0	5.2
04	50.000	G	0:00:42	0.995	2.4	7.6
05	40.000	G	0:01:06	0.992	3.5	11.1
06	30.000	G	0:01:58	0.986	5.9	17.0
07	20.000	G	0:04:25	0.973	9.0	26.0
08	15.000	G	0:07:51	0.970	1.5	27.4
09	10.000	G	0:17:39	0.950	7.3	34.7
10	8.000	C	0:17:58	0.929	5.0	39.7
11	6.000	C	0:18:32	0.903	4.9	44.6
12	5.000	C	0:19:00	0.845	8.6	53.2
13	4.000	C	0:19:44	0.756	10.8	64.0
14	3.000	C	0:20:55	0.599	13.4	77.4
15	2.000	C	0:23:09	0.375	11.5	88.9
16	1.500	C	0:25:13	0.250	4.6	93.4
17	1.000	C	0:28:57	0.137	3.2	96.6
18	0.800	C	0:31:30	0.090	1.2	97.7
19	0			0	2.3	100.0

После классификации порошки с размером частиц менее 10 мкм вводятся в состав резистивных композиций.

3. Контактная – с низким значением электросопротивления. Закрепляет токоподводящие элементы на резистивном слое с адгезией не менее 50 кг/см^2.

Температура формирования всех слоев нагревательного элемента выше 800 °С. Термообработка проводится в роликовой щелевой печи.

Для придания порошковым композициям печатных свойств в их состав вводится органическое жидкое связующее, которое полностью удаляется в процессе термообработки.

В качестве подложек для нанесения слоев могут также использоваться: керамика (оксидная и безоксидная), стеклокерамика, фарфор, стекло и ряд других диэлектрических материалов.

Общая толщина сформированных слоев НЭ не превышает 350 мкм.

Уменьшение потребления электроэнергии. У плоского нагревательного элемента, в отличие от ТЭНов, 99% тепловой энергии распределяется в двух направлениях. Таким образом, площадь, передающая тепло в направлении рабочей поверхности, увеличивается в десятки раз. Тепловой барьер – диэлектрическая прослойка между резистивным материалом и рабочей поверхностью у НЭ в 10 раз меньше (толщина диэлектрического слоя на металлической подложке не более 250 мкм, у ТЭНов от 3 мм).

В конструкциях с НЭ, используя теплоизоляционный материал или отражающую поверхность со стороны резистивного слоя, удается направить тепловую энергию с противоположной стороны на рабочую поверхность нагревателя.

Выводы

Таким образом, более эффективное использование тепловой энергии привело к созданию теплотехнических изделий с такими же эксплуатационными характеристиками, что и у конструкции на основе ТЭНов, но при меньшем удельном потреблении электрической энергии.

УДК 536.423+532.528

Долінський А.А., Шурчкова Ю.О., Дубовкіна І.О.

Інститут технічної теплофізики НАН України, м. Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВИСОКОЧАСТОТНИХ ГІДРОДИНАМІЧНИХ КОЛИВАНЬ НА ВОДНІ СИСТЕМИ

Проведены исследования свойств активированных водных систем методом дискретно-импульсного ввода энергии. Приведены результаты экспериментальных исследований влияния механизмов ДИВЭ, а именно высокочастотных гидродинамических колебаний на физико-химические параметры водных систем. Определено снижение содержания ацетальдегида в водно-спиртовых смесях.

Проведено дослідження властивостей активованих водних систем методом дискретно-імпульсного введення енергії. Наведено результати експериментальних досліджень впливу механізмів ДІВЕ, а саме високочастотних гідродинамічних коливань на фізико-хімічні параметри водних систем. Встановлено зниження вмісту ацетальдегіду у водно-спиртових сумішах.

Researches of properties of water by activating of the water systems the method of discrete-pulsed input of energy are presented. Results over of experimental researches of influence of mechanisms of DPIE are brought high-frequency hydrodynamic vibrations on the physical and chemical properties on the water systems. The decreasing of the acetaldehyde in a water-ethanol mixtures is set.

Перелік умовних позначень:

ВЧГДК – високочастотні гідродинамічні коливання;

ДІВЕ – дискретно-імпульсне введення енергії;

РПА – роторно-пульсаційний апарат;

pH – водневий показник**.**

Вступ

У зв’язку зі стрімким розвитком будівництва останнім часом все більшої актуальності набуває виробництво сучасних будівельних матеріалів. Більшість цих матеріалів безперервно зростає, діапазон їхніх технічних і функціональних властивостей

розширюється. В будівництві і обробці будівель широке застосування знаходять сухі суміші, захисно-оздоблювальні та клейові композиції, будівельні розчини, ефективні полімерні, металополімерні, керамічні і скляні матеріали.

Окрему групу складають матеріали на основі водних та водно-спиртових систем: фарбувальні суміші, клейові суміші, модифіковані полімерами прискорювачі схоплення, гідрофобізатори, гідроізоляції, водні дисперсії полімерів, протиморозні добавки, розчинники. Від фізико-хімічних параметрів води та водних систем залежить якість кінцевої суміші, або будівельного розчину. Питання взаємозв'язку між особливостями структурної будови матеріалу на атомно-молекулярному, мікро- та макроскопічному рівнях, неоднорідностями структури, особливостями фазового складу та функціональними властивостями залишаються недостатньо вивченими.

Вивчення та дослідження нових закономірностей зміни властивостей водних систем дає можливість вибрати найбільш ефективні методи та технології управління зміною фізико-хімічних параметрів на молекулярному рівні, отримувати нові матеріали покращеної якості.

Постановка проблеми

Вода і водні системи - важливі компоненти, що використовуються в різних галузях промисловості, при цьому потрібно відмітити виняткову роль структури води та процесу гідратації, що в значній мірі визначають властивості розчинів в широкому діапазоні концентрацій. Під гідратацією слід розуміти всю суму енергетичних та структурних змін, що відбуваються в системі з утворенням розчину певного складу.

Гідратна теорія розчинів була розроблена Д.І. Мендєлєєвим [1] і стала основою вивчення їх природи. За цією теорією розчини являють собою змінні дисоціюючі хімічні сполуки розчиненої речовини і розчинника, що називаються сольватами, а у випадку водних розчинів – гідратами.

Ініціювання протікання процесу гідратації може відбуватись завдяки використанню різних методів впливу: хімічних, фізичних, електрохімічних, ультразвукових, магнітних або комбінованих.

Використання технології обробки водних систем методом високочастотних гідродинамічних коливань ґрунтується на безреагентному методі фізичного впливу, а саме на методі дискретно-імпульсного введення енергії. Вплив на оброблювані системи відбувається на молекулярному рівні, що дозволяє змінювати фізико-хімічні параметри. Таким чином відбувається ініціювання процесу гідратації, утворення вільних радикалів, руйнування макромолекул та інших ефектів.

Оскільки вода – складна система, що здатна нелінійним чином змінювати

властивості і структуру без зміни складу питання реалізації даного методу є недостатньо вивченими та потребують подальшого дослідження.

Впорядковане розташування молекул розчинника в водних системах навколо розчиненої речовини чи полярних атомів в молекулі розчиненої речовини дозволяє говорити про утворення ними гідратних шарів та оболонок. Молекули води в гідратному шарі залишаються хімічно незмінними. Цим процес гідратації відрізняється від інших хімічних взаємодій в розчинах, наприклад гідролізу. Однак в гідратному шарі змінюються фізичні властивості води: тиск пари, діелектрична проникність, стисливість, коефіцієнт дифузії, електро- та теплопровідність, розчинна здатність та ін. Гідратація супроводжується виділенням теплоти та зниженням ентропії розчинника завдяки впорядкованому розташуванню молекул води в гідратному шарі.

Гідратна оболонка в основному утримується електростатичними силами протягування. Слід відзначити, що полярні групи можуть утворювати з молекулами води водневі зв'язки. Найбільш міцно з полярними групами в молекулах розчиненої речовини пов'язані ті молекули води, що знаходяться у першому молекулярному шарі, енергія зв'язку другого шару значно нижча, в третьому ще слабша.

Полярність молекул, наявність в них не скомпенсованих електричних зарядів утворює окремі групи молекул – асоціати [2]. Відповідність формулі H_2O має лише вода, що знаходиться в стані пари. В температурному інтервалі від 0 до 100°С концентрація окремих мономірних молекул рідкої води незначна. Всі інші молекули об'єднані в асоціати різного ступеня складності (рис. 1).

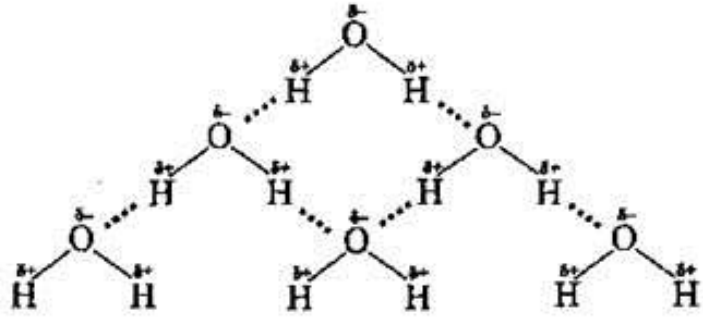


Рис. 1. Утворення асоціатів

Наявність асоціатів та великого дипольного моменту призводить до високої діелектричної проникності води, що викликає послаблення кулонівського притягування у водному середовищі, а відповідно, сприяє електролітичній дисоціації іонних і полярних

ковалентних сполук. При цьому полярні молекули води беруть участь в процесі гідратації за рахунок притягування відповідних полюсів полярних молекул води до катіонів і аніонів, які утворюються. Асоціати утворюються завдяки виникненню водневих зв'язків.

Оскільки взаємодія між молекулами води відбувається лише у вигляді міжмолекулярних водневих зв'язків, то аналіз можливого утворення стійкого структурного стану водної системи повинен починатись з опису характеристик та закономірностей утворення окремого водневого зв'язку [3].

Потрібно відзначити, що структура води змінюється з часом. При цьому інтервал релаксації молекул води непостійний і залежить від багатьох факторів.

Мета роботи

Метою роботи є дослідження впливу високочастотних гідродинамічних коливань на фізико-хімічні параметри при обробці (активації) водних систем методом дискретно-імпульсного введення енергії.

Методика проведення експериментальних досліджень

Дослідження впливу ВЧГДК на фізико-хімічні параметри водних систем проводились на обладнанні, що реалізує основні принципи ДІВЕ, а саме на роторно-пульсаційному апараті [4], оскільки РПА призначений для структурних перетворень в рідині на мікро- та нанорівні з метою зміни її фізико-хімічних параметрів, ініціювання процесу гідратації, інтенсифікації масообмінних та гідромеханічних процесів. Обробка водних систем в РПА здійснюється за рахунок комплексного багатофакторного впливу: мікромасштабних пульсацій тиску, ударних хвиль, вихроутворення, швидкості зсуву. Для проведення експериментальних досліджень було обрано РПА з основним робочим елементом, що складається з системи «ротор-статор-ротор»[5]. Зміна тиску в системі становить 0,2 ÷ 0,001 МПа, а величина скидання тиску за секунду становить 0,6 ГПа/с. Основні технологічні параметри представлено в таблиці 1. Експериментальні дослідження проводились у виробничих умовах на підприємстві компанії «Горобина».

Для проведення досліджень було обрано наступні модельні системи: вода, що підготовлена за технологією підприємства, дистильована вода та водно-спиртові суміші.

Обговорення результатів

Раніше в ІТТФ НАН України проводились дослідження по вивченню впливу обробки (активації) води методом дискретно-імпульсного введення енергії на зміну фізико-хімічних параметрів водних систем [6].

Таблиця 1.

Технологічні параметри експериментального РПА

Швидкість зсуву, $с^{-1}$	Напруження зсуву, Па	Кількість коливань, що приходиться на елементарний об'єм при проходженні через робочий орган	Час перебування елементарного об'єму в робочому вузлі апарата, с
$2{,}4 \cdot 10^{5}$	241	170-210	$70 \cdot 10^{-3}$

Результати проведення досліджень зміни водневого показника дистильованої води та води, підготовленої за технологією підприємства представлені на рис. 2.

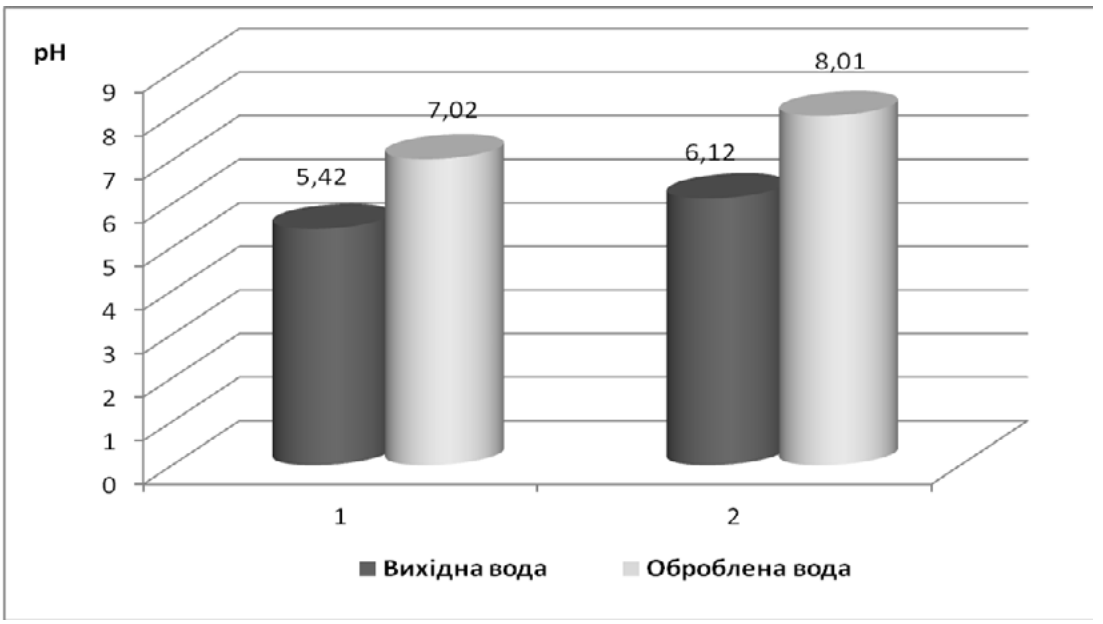


Рис. 2. Зміна водневого показника води після обробки ВЧГДК:

1 - дистильована вода; 2 – вода, що підготовлена за технологією підприємства.

Під час досліджень було встановлено підвищення pH дистильованої води на 12,91%, при цьому водневий показник води, підготовленої за технологією підприємства, підвищився на 14,1%.

Для подальших досліджень зразки зберігались протягом 6 місяців, а в інтервалі цього часу фіксувалась динаміка зміни pH (рис. 3).

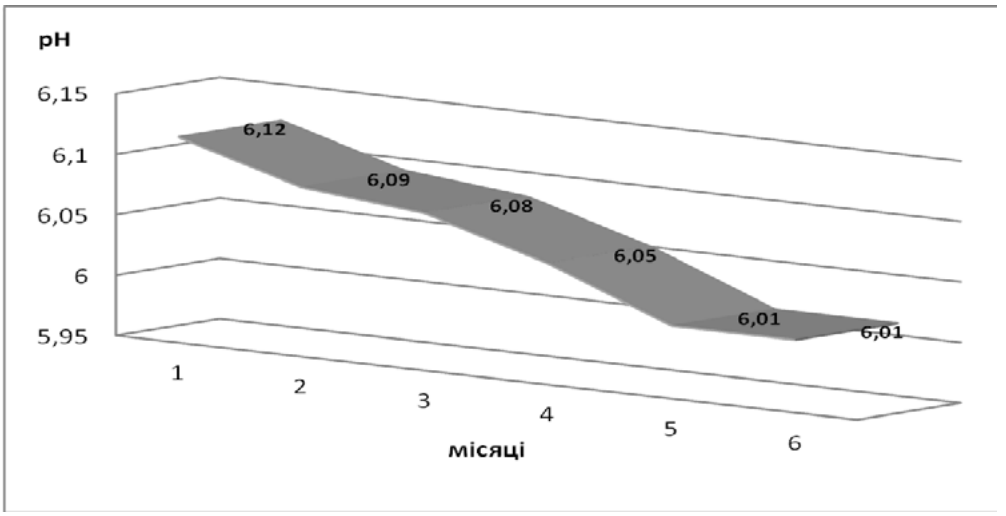


Рис. 3. Динаміка зміни водневого показника дистильованої води в часі.

В результаті вимірювань та контролю зміни pH було встановлено, що зниження відбулось на 0,1, що становить 1,8%.

Експериментально отримані зразки водно-спиртових сумішей, отриманих за традиційною технологією в апараті з мішалкою та із застосуванням ВЧГДК, досліджувались хроматографічним методом для визначення вмісту шкідливих домішок, а саме ацетальдегіду (рис. 4) в широкому діапазоні концентрацій. Для приготування водно-спиртової суміші із застосуванням ВЧГДК воду попередньо активували високочастотними гідродинамічними коливаннями, а потім проводили змішування активованої води та спирту в потоці із застосуванням ВЧГДК.

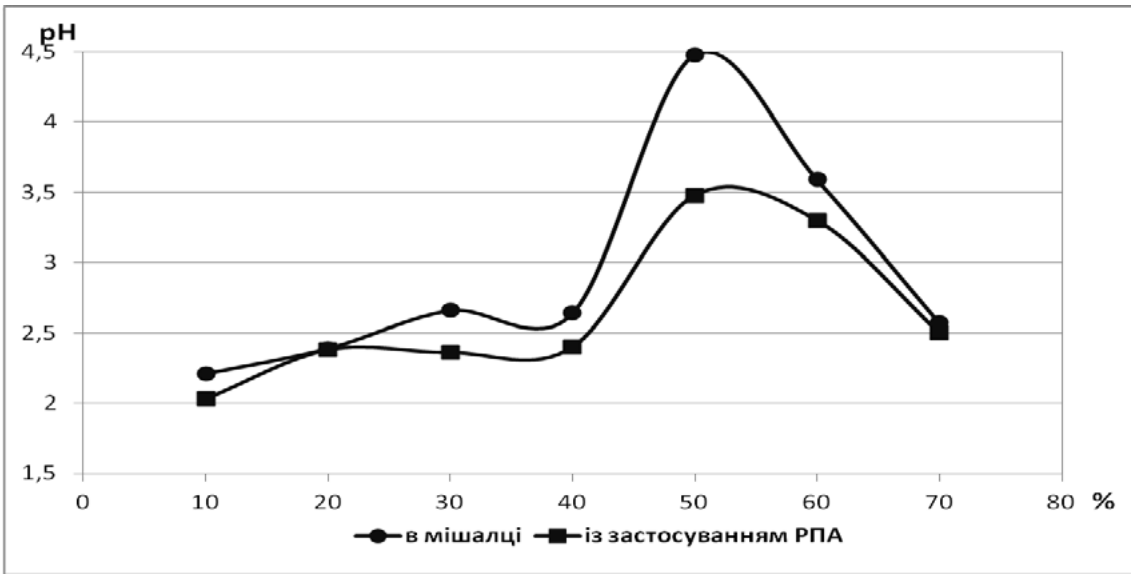


Рис. 4. Вміст ацетальдегіду у водно-спиртових сумішах різної концентрації, отриманих за традиційною технологією змішування та із застосуванням ВЧГДК.

В результаті проведених досліджень було встановлено, що суміші, отримані в апараті з мішалкою, містять більшу кількість ацетальдегіду. Суміші, отримані із застосуванням ВЧГДК, містять меншу кількість ацетальдегіду і різниця іноді становить 22,33%, що є досить суттєвим показником якості отриманих сумішей із застосуванням ВЧГДК.

Висновки

В результаті проведених досліджень була встановлена зміна фізико-хімічних властивостей водних систем при застосуванні обробки високочастотними гідродинамічними коливаннями та зниження вмісту шкідливих домішок, а саме ацетальдегіду у водно-спиртових сумішах різної концентрації.

Метод дискретно-імпульсного введення енергії дозволяє отримувати активовану воду з певними визначеними фізичними властивостями, підвищеним показником pH та водно-спиртові суміші з покращеними фізико-хімічними параметрами без застосування хімічних реагентів та домішок, що є важливим в технологіях приготування водно-спиртових сумішей як основи, так і у складних системах, в яких вони є складовими. Перспективним є застосування таких сумішей в технології виготовлення будівельних матеріалів та розчинів для будівництва.

Перелік посилань

1. Менделеев Д.И. Растворы // Москва: Издательство Академии Наук СССР. - 1959. - С. 256-274.

2. Дубовкина И.А. Моделирование процессов гидратации и структурирования этанола в условиях обработки ДИВЭ / ВЕЖПТ. - 2012. - № 6/6 (60) с

3. Дубовкіна І.О. Моделювання впливів механізмів дискретно-імпульсного введення енергії на властивості води / Дубовкіна І.О., Целень Б.Я. // Збірник тез доповідей міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання» (01-04 листопада, Київ) / Київ.: НТУУ «КПІ», 2011. – Ч. І.

4. Долинский А.А. Наномасштабные эффекты при дискретно-импульсной трансформации энергии / Долинский А.А. Басок Б. И. // ИФЖ . – 2005 – Т.78, № 1. - С. 15-23.

5. Иваницкий Г.К., Шурчкова Ю.А., Целень Б.Я., Сланик А.В. Сокращение энергетических затрат при обработке воды методом дискретно-импульсного ввода энергии // Сборник тезисов IV Межд. науч. - практич. конференции «Современные

энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов). СЕТТ - 2011», - Т.1. – С. 446-450

6. Долинский А.А. Гидратация этанола с использованием механизмов дискретно-импульсного ввода энергии / Долинский А.А., Шурчкова Ю. А., Дубовкина И.А. // Материалы VIII Международной конференции «Проблемы промышленной теплотехники», 8-11 октября 2013 г., Киев - http://ittf.kiev.ua/conference.

УДК 696.11

Захарченко П.В.[1], Рева В.І.[2], Чирич В.З.[3], Чубенко Д.А.[4], Ісиленко С.А.[1], Кошарний І.І.[1]

[1] - Київський національний університет будівництва і архітектури,

[2] - Державне підприємство «Інженерний центр «Сушка»», м. Київ,

[3] - ТОВ «Укрполімерконструкція», м. Київ,

[4] - ТОВ "МАТЕК", м. Київ.

ОГЛЯД ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВИРОБІВ ДЛЯ СИСТЕМ ВОДОПОСТАЧАННЯ ТА ВОДОВІДВЕДЕННЯ В УКРАЇНІ

В статті розглянуті особливості систем водопостачання та водовідведення в Україні станом на кінець 2014 року.

В статье рассмотрены особенности систем водоснабжения и водоотведения в Украине по состоянию на конец 2014 года.

The article deals with the peculiarities of water supply and sanitation in Ukraine at the end of 2014.

Водопровідна система України доволі складний інженерний комплекс, який постійно модернізується та потребує грамотної експлуатації. Свого часу для будівництва водопровідних та каналізаційних мереж України використовувались труби, що виготовлялись із сталі, чавуну, залізобетону, кераміки, полімерів та азбестоцементу, термін придатності яких обмежений. На більшості трубопроводів відсутнє зовнішнє антикорозійне покриття і практично на всіх – внутрішнє. Значна частина водопровідних та каналізаційних мереж цього комплексу відпрацювала нормативний термін і потребує заміни. Недостатня кваліфікація персоналу, застаріли методи та способи проведення ремонтних робіт, застосовані при цьому матеріали не відповідають сучасним вимогам, що негативно впливає на підтримання водопровідних та каналізаційних мереж у належному стану. Дані щодо зношеності мережевих систем в розрізі областей України представлені на рис. 1. За даними Мінрегіонбуду, стан мереж характеризується 1-2 аваріями на 1 км труби, що в 5-20 разів перевищує відповідний показник у країнах західної Європи, а більшість аварій спостерігається переважно у сталевих трубах без покриття.

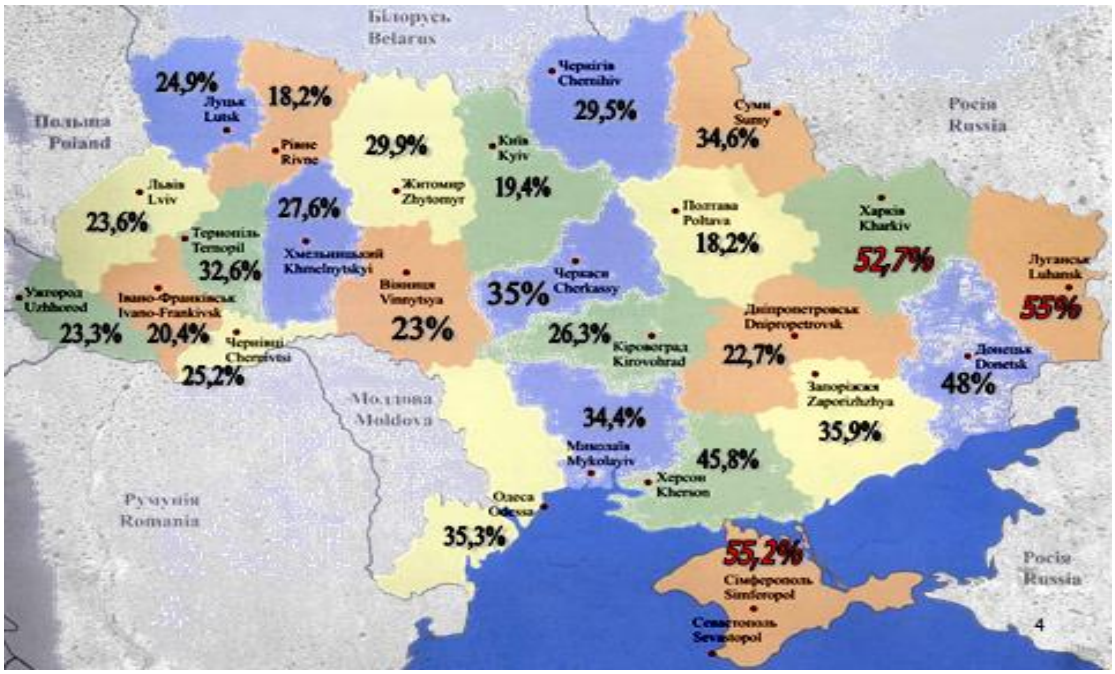


Рис. 1. Зношеність трубопровідних систем в областях України

Сталеві труби є найбільш міцними з тих, що використовуються для монтажу систем опалення, водо - газопостачання та каналізації. Незважаючи на те, що на ринку представлений досить великий вибір труб з більш сучасних матеріалів, в деяких випадках тільки сталеві труби підходять для монтажу систем. Основними перевагами сталевих труб є висока міцність, низький температурний коефіцієнт лінійного подовження, висока теплопровідність. Однак, остання перевага є такою лише в опалювальних системах. При транспортуванні холодної води ця перевага стає недоліком, оскільки на зовнішній стороні труби може з'являтися конденсат. Найбільшим недоліком сталевих труб є низька корозійна стійкість. Корозія є причиною попадання іржі у воду, зменшення за рахунок утворення продуктів корозії внутрішнього діаметра труби (зниження пропускної здатності). Одним з методів поліпшення експлуатаційних властивостей сталевих труб є нанесення на їх поверхню цинкового покриття або використання труб з нержавіючої сталі. В той же час використання таких труб стримується через їх високу вартість.

Маса сталевих труб визначається товщиною їх стінки та діаметром самої труби. Як правило, сталеві труби з'єднують за допомогою фітингів та зварюванням. Сталеві труби використовуються при прокладанні каналізаційних мереж досить рідко. Це обумовлено не тільки великою масою труб, але в першу чергу – їх відносно низькою (в порівнянні з іншими

видами каналізаційних труб) стійкістю до корозії. В трубах, що використовують для водопровідних мереж цей параметр не є критичним, але каналізаційні стоки, як правило, містять агресивні хімічні сполуки, які сприяють досить швидкому руйнуванню сталевого трубопроводу. Втім деякі види сталевих труб все ж використовуються при облаштуванні каналізаційних мереж. Наприклад, для напірних ділянок каналізації або для проведення каналізаційного трубопроводу під дорогою чи іншою ділянкою поверхні, на яку здійснюється значний тиск.

Основний спосіб нероз'ємного з'єднання сталевих труб - зварювання. Складність та трудомісткість даного способу, дороге устаткування стримує використання сталевих труб при облаштуванні каналізації. Крім того, з'єднання труб електрозварюванням знижує антикорозійні властивості труби в області зварного шва, що автоматично призводить до зниження строку служби такого трубопроводу. Саме тому сталеві труби в каналізаційному трубопроводі найчастіше з'єднують роз'ємним способом за допомогою різьбового з'єднання. Застосовуючи ущільнене різьбове з'єднання, можна досягти високого рівня герметичності трубопроводу, при цьому напір рідини він буде витримувати не менший ніж при з'єднанні труб зварюванням. Необхідно зазначити, що сталеві трубопроводи потребують додаткового захисту від блукаючих токів (токів Фуко).

Згадані недоліки призвели до того, що сталеві труби поступово втрачають свої позиції в безнапірних трубопроводах, а також в сегменті каналізаційних систем. Основними негативними факторами є дороговизна металу та велика маса труб, що ускладнює процес монтажу каналізаційних систем майже на порядок. Проте, в деяких проектах сучасних мереж ще зустрічаються каналізаційні труби з чавуну, що пов'язано з його досить високою довговічністю та високою кільцевою жорсткістю, яка дає можливість монтувати чавунні вироби в горизонтальних та вертикальних системах. Важливою перевагою чавунних труб є те, що вони здатні успішно протистояти корозії. Чавунні труби стають найбільш оптимальним вибором у випадках, коли потрібно прокласти каналізаційну систему, що буде обслуговувати багатоквартирні будинки та великі промислові об'єкти. Переваги та недоліки чавунних труб визначаються сферою їх використання. Одним з суттєвих недоліків є складність монтажу таких труб. При їх виготовленні та монтажі внутрішню частину труб обробляють епоксидною смолою або бітумом, що гарантує збереження споживних властивостей матеріалу протягом тривалого терміну, а також забезпечує безперешкодне транспортування рідини по трубі. Більшість сучасних каналізаційних труб виготовляють у вигляді циліндра з розтрубом. Монтаж чавунних труб каналізаційної мережі проводять за

наступною схемою: вставляють хвостову безрозтрубну частину чавунної труби в розтруб вже встановленої. Зазор між внутрішніми краями розтруба і встановленої хвостової частини труби ущільнюють за допомогою льняної паклі або іншого матеріалу. Для цього перший шар паклі забивають у розтруб за допомогою спеціальної дерев'яної лопатки, наносячи по ній удари молотком (так зване «зачеканювання» паклі). Після того як ущільнювачем буде заповнено дві третини розтруба, останню третину заповнюють жорстким цементним розчином (цемент марок М-300, 400; водоцементне відношення 1:9 за об'ємом). Цементний розчин у розтрубі утрамбовують, після чого захищають його від висихання для запобігання утворення тріщин. Іноді використовують чеканку за допомогою свинця. Цей спосіб більш надійний, але потребує відповідної кваліфікації, а також більш затратний за часом монтажу та коштами.

В деяких випадках, коли виникає необхідність забезпечити герметичне з'єднання чавунної труби з пластиковою, використовують різного роду муфти та перехідники. Вони дозволяють з'єднувати труби як однакового діаметра, так і труби різні за діаметром. Для надійного стикування внутрішню поверхню розтруба чавунної труби очищують до чистого металу і просушують. В розтруб чавунної вставляють полімерну трубу та під тиском подають силіконовий герметик, рівномірно розподіляючи його в проміжку розтруба.

Великий сегмент труб для безнапірної каналізації представлений залізобетонними трубами, що виготовляють згідно з ГОСТ 20054 «Трубы бетонные безнапорные. Технические условия» та ДСТУ Б В.2.5-63:2012 «Труби безнапірні, залізобетонні, вібропресовані з циліндричним арматурним каркасом. Загальні технічні умови». Залізобетонні труби знаходять широке застосування в каналізаційних трубопроводах завдяки своїм перевагам: достатньо невеликій вартості, довговічності, технологічності у виготовленні і монтажі. За останні роки технологія виготовлення залізобетонних труб методом центрифугування замінила більш прогресивна технологія вібропресування, а використання полімерних вкладишів дозволило значно подовжити термін експлуатації трубопроводів.

В багатьох країнах світу в останні роки широкого застосування набули полімерні труби для облаштування систем водопостачання та водовідведення, газопостачання, захисних оболонок димарів, пальових конструкцій, для монтажу нафтопроводів, у системах дренажу, зрошення сільськогосподарських угідь та пасовищ. Найбільш широко труби з полімерних матеріалів застосовують у США, Німеччині, Об'єднаному Королівстві Великобританії, Франції і Японії. В Україні використання полімерних труб для зовнішніх і внутрішніх мереж водопостачання, водовідведення та газопостачання є досить незначним. На сьогодні

полімерні труби в нашій країні виготовляють з полівінілхлориду і поліетилену низького та високого тиску, менше з полікарбонату, бутадієнстиролу, поліпропілену,склопластиків та інш. Враховуючи щорічне збільшення виробництва полімерних труб, їх асортименту та отримання продукції з новими властивостями, цей ринок є досить перспективним.

У країнах Європи довговічні та економічно ефективні системи водовідведення виконують з полімерних мас на основі поліолефінів. На їх основі закордонні та українські підприємства випускають труби з внутрішнім діаметром до 4000 мм, з максимальною товщиною стінки до 200 мм. При монтажі такі труби з'єднуються зварюванням встик, а для безнапірних трубопроводів можливо також електрофузійне зварювання. Багато мережевих трубопроводів з водовідведення, які розраховані на застосування труб з низькими значеннями робочого тиску в системі, потребують високих ступенів кільцевої жорсткості (наприклад, для трубопроводів глибокого закладання). В цих випадках необхідно використовувати труби з товщиною стінки, яка перевищує оптимально-розрахункову для даного внутрішнього тиску, а за необхідності доцільним є використання профільованих труб. Окремі трубопроводи виконують з труб виготовлених з поліпропілену, що має високу ударну міцність, є стійким до багаторазових згинань, зносостійким, володіє низькою паро- та газопроникністю, високим значенням діелектричності, але в той же час має низьку термо- та світлостійкість. Труби з поліпропілену типу «Рандомсополимер» використовуються для монтажу внутрішніх систем гарячого водопостачання, опалення та технологічних трубопроводів в цивільному та промисловому будівництві. Цей міцний та дуже легкий сополімер відносять до класу термопластів, що володіють хімічною стійкістю до лужних та кислотних розчинників. Поліпропіленовий трубопровід можна використовувати при температурах від -10 до + 90ºС (можуть витримувати короткочасне нагрівання до 110ºС). Враховуючи високу еластичність даного полімеру, можна стверджувати, що крига, яка може утворюватися в трубопроводах при замерзанні води, не руйнує стінки труб. Блоксополімери пропілена (гетерофазні поліпропілени) використовуються для виготовлення труб, забезпечуючи їм високу ударну в'язкість, особливо при низьких температурах.

Труби з полівінілхлориду мають більш ніж 60-ти річний досвід застосування. Основними перевагами труб з ПВХ є: невелика маса (густина) - більш ніж у 5 разів легші за металеві труби; на 30% дешевші за поліетиленові труби з аналогічними технічними показниками; не піддаються дії корозії; стійкі до дії більшості кислот, лугів та солей; завдяки високим гідравлічним властивостям володіють кращою пропускною здатністю; висока пружність дозволяє багаторазово переносити гідравлічні удари; за теплопровідністю

наближаються до теплоізоляційних матеріалів; нетоксичні, вибухобезпечні, горіти починають при температурі 500ºС.

До недоліків труб ПВХ відносяться:

- низька стійкість до ударних механічних навантажень;

- при горінні виділяють токсичні речовини, тому використання їх у приміщеннях обмежене, або заборонене. У Європі в деяких випадках відмовляються від їх використання.

ПВХ труби напірні для зовнішніх водопроводів випускаються зі стандартними товщинами стінок номінальними діаметрами від 900 до 500 мм, розраховані на робочий тиск від 0,6 до 1,6 МПа. Труби випускаються довжиною 1000, 2000, 3000 та 6000 мм. На одному з кінців труби сформований розтруб з ущільнюючим гумовим кільцем, який дозволяє герметично монтувати трубопроводи без додаткового зварювального обладнання або з'єднувальних муфт. Водночас таке з'єднання має низку недоліків, а саме:

- термін експлуатації трубопроводу залежить від якості гумового кільця;

- не досить надійне при використанні в ґрунтах , що просідають, та плавунах;

- гумове кільце менш стійке до агресивних сполук стічних вод.

Труби ПВХ безнапірні для водовідведення та каналізації застосовують при будівництві та ремонті підземних безнапірних трубопроводів з максимальним робочим тиском 0,16 МПа, в зовнішніх мережах каналізації будинків та споруд для відведення стічних вод в рідких та газових середовищах в діапазоні температури від 0 до 45ºС. Безнапірні труби ПВХ випускаються діаметром 110-630 мм, довжиною 500, 1000,2000, 3000, 4000, 5000, 6000 мм, за замовленням можуть випускатися труби довжиною до 12 м. Труби ПВХ безнапірні можуть виготовлятися одношаровими (монолітними) або тришаровими. Зовнішні шари виготовляють із первинного НПВХ, а внутрішній шар, що має пористу структуру, складається з вторинного матеріалу НПВХ. За класом кільцевої жорсткості труби з ПВХ розрізняють: SN- 2 з глибиною закладання до 1 метру, SN - 4 з глибиною закладання до 6 м, SN - 8 з глибиною закладання до 8 м, SN- 16 з глибиною закладання до 12 м. Безнапірні ПВХ труби діаметром 110-200 мм з класом жорсткості SN-2 мають високі економічні показники, що визначає їх широке застосування в приватному секторі будівництва. Для цивільних та промислових споруд більш затребувані труби діаметром більше 315 мм з класом жорсткості SN-8, SN-16, але цей тип труби значно програє більш сучасним двошаровим профільованим (гофрованим) трубам. Найбільш розповсюдженою технологією виробництва профільованих труб є виробництво методом двошнекової екструзії двошарових труб з внутрішньою гладкою циліндричною поверхнею та зовнішньою – гофрованою (профільованою). Обидві оболонки

виробляються одночасно та поєднуються у гарячому стані в єдину монолітну конструкцію. При цьому між внутрішньою та зовнішньою стінками утворюються порожнини, які зменшують масу труби, а хвиляста зовнішня стінка забезпечує необхідну кільцеву жорсткість. Сировиною для виробництва таких труб є: поліетилен, поліпропілен або їх комбінації. Позитивний досвід використання таких труб був набутий при укладанні труб Корсис Про 1200 мм SN -16 при реконструкції Львівського аеропорту в 2010-2011 рр.

В розвинутих країнах широко використовуються труби з кераміки. Виняткові технічні, хімічні та фізичні властивості кераміки, а також досконала технологія виготовлення магістральних труб для підземної проходки гарантують тривалий термін служби систем каналізації при низьких витратах на ремонт і технічне обслуговування. Довговічність і надійність керамічних труб обумовлені унікальними параметрами:

- хімічна стійкість - величини pH від 0 до 14;
- міцність до промивання під високим тиском- до 340 бар;
- абсолютна стійкість до корозії;
- густина в 10 разів вища норми;
- найвища стійкість до внутрішнього (зовнішнього) стирання, порівняно з іншими матеріалами;
- незмінність параметрів і якості труб протягом усього терміну експлуатації;
- екологічність і відсутність шкідливого впливу на довкілля;
- термін служби – 100 років і більше;
- рівень амортизації – 1% і менше;
- зусилля проходки – до 5000 кН;
- твердість до поздовжнього тиску – 100 Н/мм^2;
- товщина стінок – до 100 мм.

Створення інфраструктури каналізації з керамічних труб шляхом підземної проходки дозволяє отримати суттєві переваги для майбутнього будівництва і розраховувати на значно кращу безпеку і вищий термін експлуатації об’єктів, а також практично виключає похибки при монтажі підземних колекторів.

Магістральні труби з кам’яної кераміки – це своєрідне «лєго» з відповідними супутніми елементами. А тривалий термін служби – понад 100 років – незначні витрати на технічне обслуговування і поточний ремонт каналізаційних систем, виготовлених з таких труб, є вирішальними параметрами, які зумовлюють їх високу рентабельність. За підрахунками польських вчених з Келецького технічного університету, керамічна труба

обходиться в 4 рази дешевше, ніж з найдешевшого іншого матеріалу. Вибір саме керамічної труби для будівництва каналізаційних мереж відкритим або безтраншейним способом – гарантовано правильне рішення з фінансової, екологічної та соціальної точки зору. Тому фахівці муніципалітетів міст в країнах Євросоюзу – наприклад, міст Прага, Брно, Пльзень, Кошице та ін. – дозволяють прокладання і переукладання мереж самопливної (безнапірної) каналізації лише керамічними трубами.

В Україні ж сьогодні керамічною трубою прокладена частина каналізаційної мережі на київському пивзаводі «Оболонь», де труби з інших матеріалів більше 2-3 років не витримували, а в Росії керамічна труба транспортує агресивні стоки на найбільшому в Європі Щолковському хімкомбінаті.

Каналізаційні труби представляють собою щільні, водонепроникні керамічні вироби циліндричної форми з розтрубом на одному кінці. Їх покривають зовні і зсередини хімічно стійкою глазур'ю. Наявність тонкого шару глазурі на поверхні труб забезпечує їх високу водонепроникність до дії кислот і лугів.

Керамічні каналізаційні труби призначені для облаштування виробничих та господарсько-фекальних каналізаційних мереж, для транспортування стічних вод і рідких відходів харчових і хімічних виробництв. Керамічні труби також застосовують для облаштування внутрішньої виробничої каналізації при необхідності відведення від устаткування агресивних стічних рідин, а також для спорудження водостічних мереж в агресивних ґрунтових водах.

В Україні керамічні труби представлені продукцією виробництва німецько-бельгійського концерну Steinzeug-Keramo (це єдиний виробник керамічних труб на нашій півкулі). Ці труби затребувані в Європі, Японії і ОАЄ. Каналізація з керамічних труб Steinzeug-Keramo розроблена відповідно до жорстких стандартів якості та екологічності. Партнером і представником концерну Steinzeug-Keramo в Україні є ГО «Міжнародна асоціація термоенергетичних компаній», головною метою якої є сприяння впровадженню енергоефективних та екологічних матеріалів і технологій для сталого розвитку суспільства та бізнесу.

Компанія Steinzeug-Keramo виробляє широкий спектр керамічних труб з діаметрами від DN 100 мм до DN 1400 мм. Поряд з традиційними трубами і фітингами асортимент компанії включає труби, що з'єднуються шляхом пресування, труби для дренажу, оглядові колодязі, труби для мікротунелювання. Виробництво кам'яно-керамічних труб і фітингів проводиться відповідно до європейських стандартів (EN 295, EN1610, ZP WN 295).

Аспект довговічності та строку експлуатації каналізаційних систем являється основним параметром для прийняття виробничо-економічних рішень, а аспекти надійності та міцності являються визначальними параметрами для прийняття екологічно-орієнтовних рішень. Усі ці аспекти у сукупності впливають на соціальну сферу, де головним фактором є довговічність.

Сучасна каналізація повинна не тільки відводити стічні води, що містять механічні частки, органіку, масла, кислоти та інші хімічні речовини, а й запобігати забрудненню навколишнього середовища. Крім цього, основними вимогами до каналізаційних труб повинні бути міцність, водонепроникність, кислостійкість, лугостійкість, тобто стійкість до агресії відходів. Відомо, що від довговічності використовуваних труб, їх надійності залежить собівартість утримання транспортуючих мереж.

Аналіз недоліків та позитивних властивостей, бетонних, керамічних, полівінілхлоридних, сталевих та чавунних труб, що встановлені в існуючих системах водовідведення, показує, що від правильного вибору матеріалу цих труб, умов експлуатації, стану ґрунтів напряму залежить довговічність мереж. Крім цього, обов’язково треба брати до уваги співвідношення ціни труби та терміну її служби в мережі.

УДК 621.762.4:539.216.2:537.312.6

Гончар А.Г.[1], Рева В.И.[2], Тельников Е.Я.[1], Марчук А.К.[1]

[1] - Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев

[2] - ГП «ИЦ «Сушка»», Институт технической теплофизики НАН Украины, г. Киев

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ И ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SnO_2-Sb

Исследованы электрические и физические свойства керамики и толстых пленок на основе легированного сурьмой диоксида олова. Полученные результаты свидетельствуют о том, что электрические свойства исследованных материалов определяются процессами переноса заряда сквозь потенциальные барьеры, образованные межзеренными границами.

Досліджені електричні та фізичні властивості кераміки і товстих плівок на основі легованого сурмою діоксиду олова. Отримані результати свідчать про те, що електричні властивості досліджених матеріалів визначаються процесами переносу заряду крізь потенціальні бар'єри, що утворені міжзеренними границями.

The electrical and physical properties of the ceramic and thick films based on antimony-doped tin dioxide was investigated. The results indicate that the electrical properties of films determined by the processes of charge transfer through the potential barrier formed by grain boundaries.

Введение. Диоксид олова, который представляет собой широкозонный полупроводник *n*–типа, является одним из самых используемых материалов в современной электронике. Керамика и пленки на основе SnO_2 применяются в качестве резисторов, электродов, материалов солнечных элементов, варисторов, чувствительных элементов сенсоров и др. [1 - 3]. К проблемам, связанным с использованием материалов на основе диоксида олова, относятся его плохая спекаемость и, как следствие, низкая плотность и прочность, а также низкая электропроводность.

Основными способами получения сравнительно плотной керамики SnO_2 является спекание при помощи горячего прессования (150-200 МПа [3, 4]), а также легирование SnO_2 активирующими процесс спекания добавками. Введение таких активаторов, как CuO,

CoO, ZnO, MnO_2, приводит к снижению температуры спекания до 1400 К и позволяет получать образцы с плотностью до 98 % от теоретической плотности SnO_2 [1, 3].

В толстых пленках на основе SnO_2 механическая прочность материала и его адгезия к подложке обеспечивается введением в состав пленочной композиции многокомпонентного стекла. Одним из возможных способов повышения плотности и прочности материалов является также использование нанодисперсных порошков.

Увеличение электропроводности материалов на основе диоксида олова достигается за счет легирования такими элементами, как фтор, сурьма, хлор, фосфор. Замещение ионами Sb^{5+} или Sb^{3+} ионов олова в решетке SnO_2 приводит к увеличению концентрации электронов проводимости или кислородных вакансий соответственно. Однако сурьма ухудшает спекаемость диоксида олова. Плотность материала, полученного обычным твердофазным спеканием твердого раствора сурьмы в диоксиде олова, составляет 50-60 % от теоретической плотности, причем с увеличением концентрации сурьмы плотность материала снижается [5]. Получение плотного, беспористого материала на основе твердого раствора $Sn_{1-x}Sb_xO_2$ представляет собой непростую задачу, для решения которой используется либо дополнительное легирование активаторами спекания [3, 6], что негативно сказывается на электропроводности, либо, например, активация спекания электрическим полем [5].

Целью настоящей работы было исследование и сравнение электрических свойств материалов на основе твердого раствора сурьмы в SnO_2, полученных методами баротермического спекания (керамика) и трафаретной печати (толстые пленки).

Методика эксперимента. В работе использовались порошки твердого раствора сурьмы в диоксиде олова ($Sn_{0,93}Sb_{0,07}O_2$) со средним диаметром частиц 3,5 мкм (получали термообработкой смесей соосажденных гидрооксидов олова и сурьмы) и 28 нм (коммерческий препарат производства NanoTek).

Керамические образцы получали спеканием порошка ($d_{ср}$ = 3,5 мкм) с помощью камеры высокого давления типа «наковальня с лункой». Предварительное уплотнение порошка осуществляли холодным прессованием. Спрессованный образец помещали в капсулу из графитоподобного нитрида бора, которую устанавливали в рабочий канал камеры высокого давления. Материал подвергался гидростатическому сжатию 4 ГПа при температуре 873 К.

Плотность образцов определяли пикнометрическим методом в Н-октане. Микротвердость измерялась микротвердомером ПМТ – 3 с использованием пирамиды Виккерса. Значения микротвердости усреднялись по 10 измерениям.

Изготовление толстопленочных образцов осуществлялось трафаретной печатью: перемешивание порошков функциональной фазы ($Sn_{0,93}Sb_{0,07}O_2$, $d_{ср}$ = 28 нм) с органическим связующим (раствор этилцеллюлозы в терпинеоле), нанесение полученной пасты на подложку через трафарет с последующей сушкой и термообработкой. Было изготовлено три серии пленочных композиций различного состава: без стекла, а также композиции, в состав которых входили порошки стекла (С 279-2) в количестве 10 и 30 мас. %. Перед основной термообработкой осуществлялась сушка нанесенных слоев при температурах 200 С в течение часа. Основная термообработка пленок осуществлялась в конвейерной печи на воздухе при температуре 973 К. В качестве подложки использовалась алюмооксидная керамика (94 % Al_2O_3). Для изготовления контактов применялась проводниковая серебро-палладиевая паста. Толщина пленок (25-30 мкм) контролировалась интерферометром «Микрон-Альфа».

Удельная поверхность порошков контролировалась с помощью лазерного анализатора PRO – 7000 фирмы Seishen Enterprise. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на установке ДРОН-2,0 в Cu Kα - фильтрованном излучении. Структурные исследования осуществлялись при помощи JEOL JXA-8200 и Mira 3 Tescan. Электрические свойства образцов измерялись 2-х и 4-х зондовыми методами.

Результаты эксперимента и обсуждение. Рентгенофазовый анализ показал, что в исследуемых в настоящей работе керамических образцах наблюдается незначительное уменьшение параметров решетки (a = 0,4746; c = 0,3195) по сравнению с параметрами исходного порошка (a = 0,4749; c = 0,3198). Измеренная плотность керамики (7190 кг/м^3) превышает плотность материалов, получаемых как спеканием при помощи активаторов (6300-6700 кг/м^3 [6, 7]), так и при помощи активированного электрическим полем спекания (6500 кг/м^3 [5]). Высокая плотность материала, т.е. его низкая пористость, подтверждается приведенным на рис. 1 изображением поверхности образца в отраженных электронах. Обработка изображений поверхности образцов с помощью программы ImageJ 1.43u показала, что коэффициент пористости не превышает 0,5 %. Микротвердость образца, измеренная при нагрузке 0,5 Н, составила величину 10 ГПа.

В отличие от керамики, толстые пленки на основе порошка $Sn_{0,93}Sb_{0,07}O_2$ не обладают высокой плотностью и представляют собой ансамбль слабоспеченных частиц. В материале наблюдаются поры микронного размера. На рис. 2 в качестве примера приведены фотографии поверхности пленок, содержащих 10 мас. % стекла.

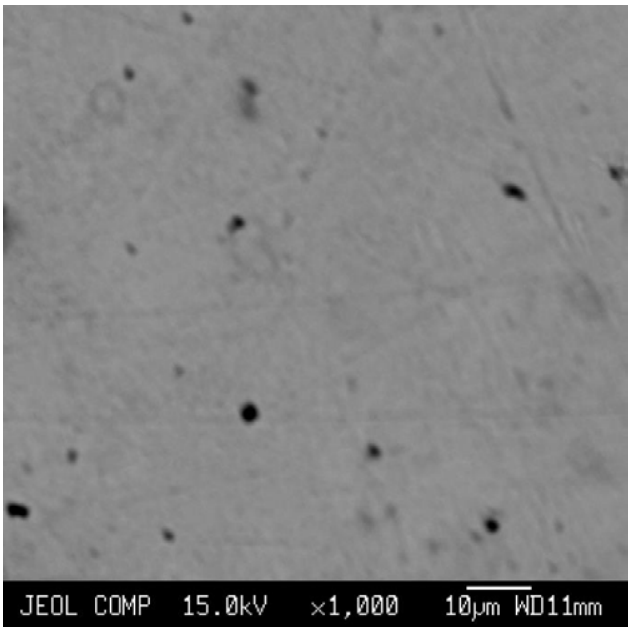


Рис. 1. Изображение поверхности керамики $Sn_{0,93}Sb_{0,07}O_2$ в отраженных электронах (темные области - поры).

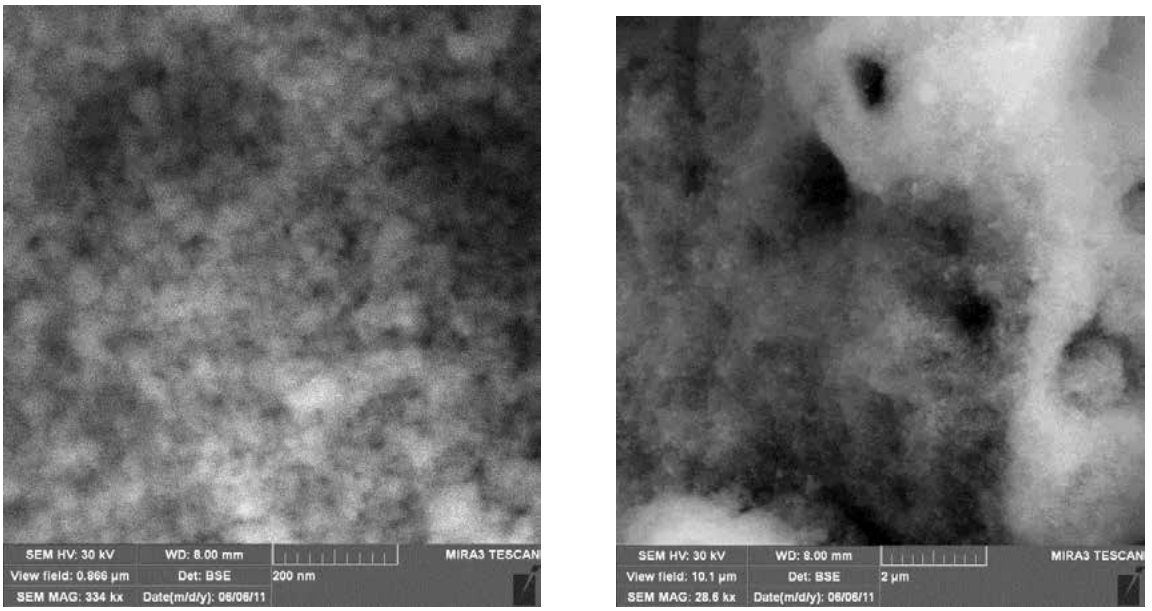


Рис. 2. Фотографии поверхности пленок, содержащих 10 мас. % стекла. Светлые области – частицы твердого раствора $Sn_{0,93}Sb_{0,07}O_2$.

Результаты исследования электросопротивления и температурного коэффициента сопротивления (ТКС) материалов приведены в таблице 1. ТКС измеряли в диапазоне

температур 293 -373 К на воздухе и в вакууме. Величины ТКС, полученные при измерениях в вакууме, приведены в скобках.

Таблица 1.

Отдельные характеристики обекта исследования

Материал		R, 10^{-3} Ом м	ТКС, 10^{-3} $К^{-1}$
Керамика $Sn_{0,93}Sb_{0,07}O_2$		2,1	-0,048 (-0,041)
Пленки на основе $Sn_{0,93}Sb_{0,07}O_2$	0 % стекла	40	-8,11 (-1,8)
	10 % стекла	150	-5,1 (-1,3)
	30 % стекла	320	-3,2 (-0,9)

Сравнение с литературными данными показывает, что величина электросопротивления ($2,1 \cdot 10^{-3}$ Ом·м) исследуемой в настоящей работе керамики находится в интервале значений, которые были получены для спеченых материалов на основе $Sn_{1-x}Sb_xO_2$. В работе [7] исследована керамика на основе твердого раствора $Sn_{0,988}Sb_{0,012}O_2$, сопротивление которой составило величину 3,5 10^{-4} Ом м. В работе [8] электросопротивление спеченых образцов SnO_2-Sb (содержание Sb 1 ат. %), в зависимости от температуры термообработки, находилось в интервале от 0,02 до 10 Ом·м. Для образцов, полученных спеканием при температуре 1673 К, в зависимости от содержания сурьмы (максимальное содержание 0,09 ат. % Sb), величина сопротивления находилась в пределах $1,5 \cdot 10^{-3}$–$5 \cdot 10^{-2}$ Ом·м [9].

Необходимо отметить, что в вышеперечисленных работах исследовались материалы на основе твердых растворов, содержание сурьмы в которых не превышало 1 ат. %. В настоящей работе исследовались образцы, изготовленные на основе порошка с содержанием сурьмы 3 ат. %, что должно обеспечивать более высокое сопротивление материала. Как известно, при концентрации сурьмы в диоксиде олова 1 ат. % дальнейший ее рост приводит к падению проводимости за счет образования изолирующих аморфных оксидов сурьмы, а также увеличения рассеивания носителей тока примесными центрами [8].

Из данных, приведенных в таблице, видно, что электросопротивление исследованных толстых пленок на основе $Sn_{0,93}Sb_{0,07}O_2$ на один - два порядка выше, чем сопротивление керамического материала. Возможны несколько причин повышения сопротивления материалов в толстопленочном исполнении, среди них наличие стекла, пористость и др. Так как по своим свойствам стекло - диэлектрик, то образующиеся стеклофазные прослойки между частицами $Sn_{0,93}Sb_{0,07}O_2$ препятствуют процессам электропереноса в пленке и тем самым повышают электросопротивление материала. Это

подтверждается ростом электросопротивления толстых пленок по мере увеличения содержания стекла в композиции от 0 до 30 мас. % (табл.).

Сравнение ТКС исследованных в работе материалов показывает, что абсолютная величина ТКС для керамического материала ниже, чем для толстопленочных более чем на два порядка. Такое поведение связано с тем, что для полупроводниковых материалов величина ТКС определяется энергией активации электропроводности, которая среди прочего зависит от параметров потенциальных барьеров между зернами. Как известно [6], спекание диоксида олова на воздухе сопровождается адсорбцией кислорода на поверхности частиц и границах зерен. Адсорбированный кислород, а также структурные дефекты на границе захватывают электроны из объема зерен. В результате формируется отрицательно заряженная граница между зернами и обедненный положительно заряженный слой в приконтактной области зерен, что соответствует случаю образования двойного барьера Шотки. Проводимость материала в этом случае определяется как объемными характеристиками зерна, так и параметрами барьеров, образованных межзеренными границами.

Температурная зависимость электросопротивления полученных в настоящей работе керамических образцов в температурном интервале 273 – 450 К представляет собой прямую линию (рис. 3), что позволяет рассчитать энергию активации электропроводности (E_a). Рассчитанная как $d(\ln\rho)/d(kT)^{-1}$ энергия активации составила величину 1,5 мэВ. Столь малое значение свидетельствует о низкой высоте потенциальных барьеров между зернами.

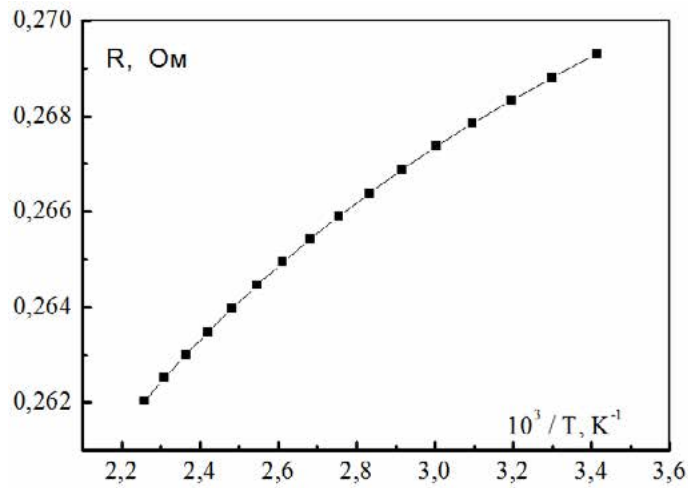


Рис. 3. Зависимость электросопротивления керамики $Sn_{0,93}Sb_{0,07}O_2$ от температуры

Температурная зависимость электросопротивления пленочных образцов носит более сложный характер. Как видно из рис. 4, на зависимости сопротивления от

температуры толстых пленок наблюдается несколько участков: при температурах выше 400 К падение сопротивления с ростом температуры резко увеличивается.

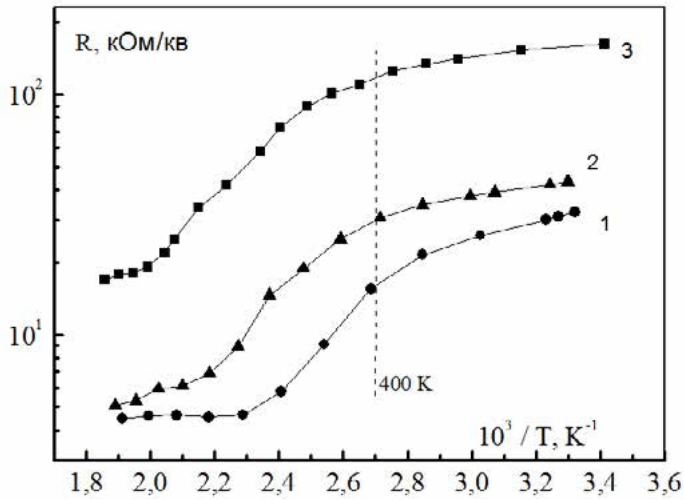


Рис. 4. Зависимость электросопротивления толстопленочных образцов на основе $Sn_{0,93}Sb_{0,07}O_2$ от температуры. Содержание стекла в составе композиции: 1-0 мас. %; 2-10 мас.%; 3- 30 мас. %.

Подобное поведение связано с низкой плотностью и высокой пористостью толстопленочных материалов, что означает доступность поверхности зерен и межзеренных границ диоксида олова для адсорбции кислорода. Изменение концентрации, а также формы хемосорбированного кислорода не может не оказывать влияния на электрические свойства пленок. Как известно [10], до температур 400-430 К на поверхности диоксида олова преобладает адсорбированный кислород в молекулярной форме O_2. Увеличение температуры сопровождается переходом кислорода в атомарную форму с дополнительным захватом электронов из зоны проводимости материала. В результате в материале снижается концентрация носителей заряда, а высота потенциального барьера между частицами увеличивается, что проявляется в резком снижении электросопротивления при температурах выше 400 К. Роль хемосорбированного на поверхности частиц $Sn_{0,93}Sb_{0,07}O_2$ кислорода подтверждается также меньшими значениями ТКС, полученными при измерениях в вакууме (в таблице значения, приведенные в скобках) по сравнению со значениями ТКС, полученными при измерении на воздухе. Важно отметить, что для пленочных материалов разница в величине ТКС, измеренного в вакууме и на воздухе, значительно больше, чем для керамических.

Выводы

В работе исследованы электрические и физические свойства керамических и толстопленочных материалов на основе твердого раствора сурьмы в диоксиде олова. Электрические свойства исследуемых материалов контролируются потенциальными барьерами на межзеренных границах. Спекание в условиях высокого давления позволяет получить керамический материал, обладающий высокой плотностью и низкой величиной потенциальных барьеров на межзеренных границах. На электрические свойства исследуемых в работе толстых пленок существенное влияние оказывает поведение хемосорбированного на поверхности частиц диоксида олова кислорода.

Перечень ссылок

1. Bueno P. R., Varela J. A. Electronic Ceramics Based on Polycrystalline SnO_2, TiO_2 and $(Sn_xTi_{1-x})O_2$ Solid Solution / P. R. Bueno // Materials Research. -2006. - V. 9, No. 3. - P. 293-300.

2. Aldaoa C.M. Conductivity in SnO_2 polycrystalline thick film gas sensors: Tunneling electron transport and oxygen diffusion / C.M. Aldaoa, F. Schipania, M.A. Poncea [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – B.193. –P.428-423.

3. Varela J. A. Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO_2 ceramics / J. A. Varela, J. A. Cerri, E. R. Leite [et al.] // Ceramics International. -1999. – V.25. –P. 253 – 256.

4. Yoshinaka M. Hot Isostatic Pressing of Reactive SnO_2 Powder/ M. Yoshinaka, K. Hirota, M. Ito [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. - 1999. – V.82, N 1. – P. 216 – 218.

5. Scarlat O. Enhanced properties of tin oxide (IV) based materials by field activated sintering / O. Scarlat, S. Mihaiu, Gh. Aldica [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. -V. 86 N6. – P. 893–897.

6. Aguilar-Martinez J. A. Microstructure and electrical properties in SnO_2 ceramics with sequential addition of Co, Sb and Ca / J. A. Aguilar-Martinez, M. B. Hernandez, A. B. Glot, M. I. Pech-Canul // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – V. 40. – P. 7097–7102.

7. Saadeddin I. Simultaneous doping of Zn and Sb in SnO_2 ceramics: Enhancement of electrical conductivity / I. Saadeddin, H.S. Hilal, B. Pecquenard [et al.] // Solid State Sciences. – 2006. V. 8. – P. 7–13.

8. Vincent C.A. Preparation and properties of semiconducting polycrystalline tin oxide / C.A. Vincent // J. Electrochem. Soc. – 1972. – V. 119, N 4. – P. 518–521.

9. Loch L.D. The semiconducting nature of stannic oxide / L.D. Loch // J. Electrochem. Soc. – 1963. – V. 110, N 10. – P. 1081–1083.

10. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide / M.Batzill, U.Diebold // Progress in Surf. Sci.– 2005.– V. 79, No. 2-4. P. 47–154.

НОВИНКА

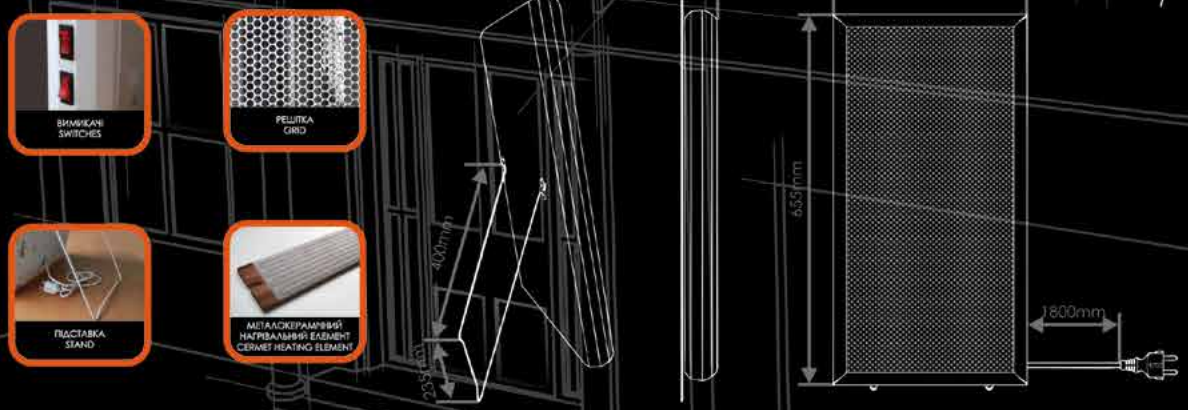
DEWEIT

Теплове випромінювання від інфрачервоного обігрівача не зменшує вологість повітря та не поглинає кисень,вся випромінена енергія досягає безпосередньо людей і предметів.

ПОЄДНУЄ В СОБІ ФУНКЦІЇ ІНФРАЧЕРВОНОГО ОБІГРІВАЧА ТА КОНВЕКТОРА

Технічні характеристики:

- Напруга живлення - 220В.
- Пускова потужність - 1300Вт.
- Робоча потужність - 1100Вт.
- Час виходу на робочий режим - до 5 хв.
- Максимальна температура на поверхні нагрівальних елементів не перевищує 420 ° С
- Температура поверхні корпусу не перевищує + 80 ° С ,в зоні нагріву + 90 ° С
- Вага виробу 4,3 кг.
- Габаритні розміри 655х340х80мм.
- Широкий-120 ° тепловий потік.
- Відсутні крихкі частини.
- Екологічний, пожежобезпечний.



Спеціально розроблений металокерамічний нагрівальний елемент дозволив досягти відмінних теплових характеристик з мінімальним споживанням електроенергії.

КОМПАНИЯ РАЗВИВАЕТСЯ И СОВЕРШЕНСТВУЕТСЯ! ИЩЕМ ПАРТНЕРОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ СЕГМЕНТОВ РЫНКА ИК ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СОВМЕСТНЫХ ПРОЕКТОВ

АГРОМАТ ДЕКОР

(044)492-85-08
г. Киев, ул. Булаховского, 4 – А
export@agromat.ua
agromat-dekor.prom.ua
www.facebook.com/agromatdecor

Содержание журнала «Керамика: наука и жизнь» № 2(27), 2015

Тепломассообменные процессы

Орішкевич С.О., Собченко Г.О.
МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМООБРОБКИ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ В ІНЕРТНОМУ ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ.....4

Гапонюк М.М., Собченко В.В.
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОХОЛОДЖЕННЯ ЧАСТИНОК СПУЧЕНОГО СИОЛІТУ.....10

Технологии

Рева В.І.
ПЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ КАОЛІНІВ І ПІЩАНОГО ЗАЛИШКУ З ЙОСИПІВСЬКОГО РОДОВИЩА ДЛЯ КЕРАМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА.....14

Цибенко М.Ю., Дорогань Н.О., Черняк Л.П.
ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ ТА ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ ВИПАЛІ СПОНДИЛОВОЇ ГЛИНИ.....20

Грипас А.С.
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ РЕЗИСТИВНОГО СЛОЯ.....26

Исиленко С.А.
НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ФАЗОЙ И СТРУКТУРНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НАНОРАЗМЕРОВ.....34

Долінський А.А., Шурчкова Ю.О., Дубовкіна І.О.
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВИСОКОЧАСТОТНИХ ГІДРОДИНАМІЧНИХ КОЛИВАНЬ НА ВОДНІ СИСТЕМИ.....38

Захарченко П.В., Рева В.І., Чирич В.З., Чубенко Д.А., Ісиленко С.А., Кошарний І.І.
ОГЛЯД ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВИРОБІВ ДЛЯ СИСТЕМ ВОДОПОСТАЧАННЯ ТА ВОДОВІДВЕДЕННЯ В УКРАЇНІ.....46

Гончар А.Г., Рева В.И., Тельников Е.Я., Марчук А.К.
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ И ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SnO_2-Sb.....55

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ В НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОМ ЖУРНАЛЕ «КЕРАМИКА: НАУКА И ЖИЗНЬ»

Тематическая направленность журнала:
состояние и проблемы современных науки и производства в области разработки, изготовления и внедрения энергосберегающих инновационных технологий при производстве керамических изделий

В соответствии с Постановлением Президиума ВАК Украины от 15.01.2003 № 7-05/1 статьи, публикуемые в журнале, должны содержать следующее:

- **постановку проблемы** в общем виде, ее связь с важными научными или практическими заданиями;
- **анализ последних исследований и публикаций**, в которых начато решение данной проблемы и на которых базируется автор;
- **выделение нерешенных ранее частей общей проблемы**, которой посвящается данная статья;
- **формулирование целей статьи** (постановка задачи);
- **пример основного материала** исследования с полным обоснованием полученных научных результатов;
- **выводы по данному исследованию** и перспективы дальнейших поисков в данном направлении.

Название статьи, учреждения, в которых выполнены исследования, фамилии и инициалы авторов должны быть представлены на **украинском, русском языках или английском языках.**

Объем статьи не должен превышать 10 страниц формата А4. В него входят: основной текст, таблицы, список литературы и подписи к рисункам.

Формулы должны быть отделены от основного текста и пронумерованы справа от них в круглых скобках. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться Международной системы единиц (СИ). Латинские символы должны печататься курсивом, греческие — прямыми.

Рекомендуется использовать для набора текстовые редакторы Word для Windows любой версии, шрифт 12 размера, полуторный интервал между строками.

Текст статьи следует печатать на лазерном или струйном принтерах с разрешающей способностью не ниже 300 dpi с одной стороны листа на качественной белой бумаге формата А4 (210х297 мм).

Статья должна быть представлена в следующем виде:

На **первой странице статьи:**

1. В левом верхнем углу страницы должно быть указано **УДК….**

2. Фамилии И.О. авторов статьи, названия организаций, в которых выполнены исследования или работы, название статьи - на украинском, русском или английском языках.

3. Резюме на трех языках — **украинском, русском и английском**. Резюме должны быть лаконичными, по-возможности без абзацев. Авторы несут ответственность за точность и качество перевода.

Все обозначения и сокращения, при необходимости, выносятся из текста в **список обозначений**, дублирование обозначений в тексте не допускается; обозначения располагаются в алфавитном порядке: вначале латинские, затем греческие, верхние и нижние символы и индексы. При использовании в тексте сокращенных названий необходимо предоставить их расшифровку в списке.

Рисунки. К статье может быть приложено **не более 10 рисунков или фотографий в электронном виде,** включая рисунки с обозначениями «а», «б» и т.д. Все рисунки должны иметь порядковый номер и ссылки на них в тексте. Физическое разрешение рисунка не ниже 300 ppi. Качество рисунков должно обеспечивать возможность их полиграфического воспроизведения без дополнительной обработки. Все обозначения на рисунках сопровождаются пояснениями в тексте или в подписях к рисункам.

Таблицы. Каждая таблица должна быть четко разграфлена, иметь порядковый номер (без знака №), на который дается ссылка в тексте.

Список литературы (приводится в конце текста).

Список составляется в порядке упоминания цитируемого источника в тексте. В тексте статьи ссылки на литературу указываются в прямых скобках.

Список литературы оформляется следующим образом:

- **для книг** - фамилии и инициалы авторов, место издания, издательство, год издания, общее количество страниц:

Пример: Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. - М.: Наука, 1978. - 336 с.

- **для журнальных статей** - фамилии и инициалы авторов, полное название статьи, год издания, номер тома, номер выпуска, страницы начала и конца статьи.

Пример: Симуни Л.М. Численное решение задачи о неизотермическом движении жидкости в плоской трубе / Л.М. Симуни // Инж.-физ. журнал. - 1966. - Т. 10, №1. - С. 85-91.

Текст и графические материалы представляются **в электронном и бумажном видах в двух идентичных экземплярах.**

К статье прилагаются:

- **электронный носитель информации (CD, FDD, Flash) с материалами статьи;**
- **оригинал акта экспертизы** о возможности опубликования статьи в открытой печати для граждан Украины заверенная круглой печатью организации, где проводилась экспертиза;
- **внешняя рецензия** об актуальности работы и соответствии ее тематической направленности журнала с обязательным указанием научной степени и ученого звания рецензента, заверенная круглой печатью организации, где работает рецензент;
- **сведения об авторах** (Фамилия И.О., организация, адрес, **контактные телефоны и e-mail).**

Статьи со всеми приложениями могут быть отправлены по почте, e-mail или доставлены лично автором по адресу редакции.

Редакция оставляет за собой право производить сокращения и редакционные правки статей.

Ответственный редактор:
д.т.н. Ободович Александр Николаевич
Ответственный секретарь:
к.т.н. Недбайло Александр Николаевич
Адрес редакции:
03164, г. Киев, ул. Булаховского, 2,
ГП «ИЦ «Сушка»»,
тел. (044) 424-0279,
тел./факс (044) 424-32-83,
e-mail: icsushka@gmail.com

Международный научно-производственный журнал
«Керамика: наука и жизнь»

Содержание номера утверждено на заседании ученого совета ИТТФ НАН Украины.
Протокол №1 от 18.06.2015 года
Подписано в печать 03.07.2015 года