

**Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»
Хіміко-технологічний факультет**

**МАТЕРІАЛИ XI МІЖНАРОДНОЇ
НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ
WEB – КОНФЕРЕНЦІЇ
«КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ»**

м. Київ 2018

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»
Хіміко-технологічний факультет

Рекомендовано Вченою радою
Хіміко-технологічного факультету
(Протокол № _ від __ травня 2018 р.)



**МАТЕРІАЛИ XI МІЖНАРОДНОЇ
НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ
WEB – КОНФЕРЕНЦІЇ
«КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ»**

квітень 2018 р.

м. Київ

СКЛАД РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ XI МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ Web-КОНФЕРЕНЦІЇ «КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ»

Свідерський В.А.	голова редакційної колегії д.т.н., проф., зав. кафедри хімічної технології композиційних матеріалів,
Петухов А.Д.	д.т.н., проф., професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
Черняк Л.П.	д.т.н., проф., професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
Круглицька В.Я.	д.т.н., проф., професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
Пашенко Є.О.	д.т.н., с.н.с., зав. відділом, інститут надтвердих матеріалів НАНУ ім. В.Н. Бакуля
Мікульонок І.О.	д.т.н., проф., професор кафедри хімічного, полімерного та силікатного машинобудування, інженерно-хімічний факультет НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського»
Токарчук В.В..	к.т.н., доцент, доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, заступник декана ХТФ
Глуховський І.В.	к.т.н., доцент, доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
Миронюк О.В.	к.т.н., доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
Мельник Л.І.	технічний секретар Секція 1 к.т.н., доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
Сікорський О.О.	технічний секретар Секція 2 асистент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів

В авторській редакції

Укладачі: Мельник Л.І., Сікорський О.О.

Дизайн обкладинки: Сікорський О.О.

Збірка матеріалів XI Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали» (квітень 2018 р.). Укладачі: Мельник Л.І., Сікорський О.О. - 125 ст.

Збірка містить матеріали доповідей, в яких висвітлюються сучасні проблеми в технології композиційних матеріалів, розглядаються методи, розробки, обладнання та впровадження нових технологічних рішень, фундаментальні проблеми створення нових композицій на основі неорганічних та полімерних матеріалів.

Наклав 50 примірників

© Усі права авторів захищені.

Використання матеріалів тільки з письмової згоди авторів, 2018.

СЕКЦІЯ №1
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ
(МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИБОРИ)

1	Аршинніков Д.І., Баклан Д.В.	Вплив кремнійорганічних модифікаторів на реологічні властивості в композиціях осадова крейда – поліофеносилоксан	10
2	Прокопчук Н.Р., Ленартович Л.А., Касперович О.М., Пех О.А.	Свойства полимерных материалов, термоэластопласты	13
3	Narigele, Li X., Kharchenko A.V., Хуе М., Myronyuk O.V.	Effect of pore structure of the adsorbent support echelon thiophene adsorption atmosphere	15
4	Баклан Д.В., Миرونюк О.В., Сиволапов П.В., Лі С., Нажигеле	Огляд процесу термоізоляції покриттів інтумесцентного типу	19
5	Скороход С.В., Кудрик О.Ю., Бичихін В.М., Щур Н.А.	Роль оксихінолінових комплексів металів в абразивних композиційних матеріалах	22
6	Савченко Д.А., Пашенко Е.А., Нудченко Л.А., Черненко А.Н., Лажевская О.В., Вирченко В.С., Кучеренко Е.В., Харченко А.В., Головчук С.А., Корнута А.Ю., Скороход С.В.	Исследования термических свойств эпоксифенольных полимеров, содержащих органокомплексные соединения меди	24
7	Масюк А.С., Левицька Х.В., Савченко Б.М., Скорохода В.Й.	Реологічні властивості полілактид-полікапролактонових композитів з гідроксиапатитом	27
8	Myronyuk O.V., Kharchenko A. V., Li X., Narigele	Ways of synthesis of silicon particles with predetermined size and morphology by the stober process	28

9	Савченко Д.А., Пашенко Е.А., Нудченко Л.А., Черненко А.Н., Лажевская О.В., Вирченко В.С., Кучеренко Е.В., Харченко А.В., Головчук С.А., Корнута А.Ю., Скороход С.В.	Анализ влияния анионной составляющей солей на формирование кластеров и частиц в олигофенолятах ванадия, железа и меди	31
10	Катрук Д.С., Паращак О.В., Левицький В.Є.	Композити на основі модифікованих поліестерних смол та дрібнодисперсних наповнювачів	34
11	Li X., Narigele, Kharchenko A.V., Zeng S., Myronyuk O.V.	The cuo-ceo ₂ sio ₂ catalyst properties for co-prox reaction in h ₂ -rich atmosphere	35
12	Карандашов О.Г., Авраменко В.Л., Подгорная Л.Ф.	Исследование процесса структурирования эпоксидных стеклопластиков при помощи инфракрасной спектроскопией	42
13	Myronyk O., Barrat S.	Thermochromic effect at room temperature of sm _{0.5} ca _{0.5} mno ₃ thin films	44
14	Шендера А.Р., Мельник Л.І.	Вплив органічних пероксидів на основні властивості силіконових гум	46
15	Свідерський В.А., Стадницька О.М., Шнирук О.М., Мусієнко О.С.	Вплив концентрації крейди на допустимі напруги при розриві композиції на основі вторинного НПВХ	48
16	Ніколаєва І.В.; Петухов А.Д., Шнирук О.М., Мельник Л.І., Нудченко Л.А., Мусієнко О.С.	Уф промінь – руйнівник хімічних зв'язків стретч-плівок поліетилену високого тиску	51
17	Myronyk O., Barrat S., Baklan D.	Intumescent coatings: ways of structure regulation	55
18	Narigele, Li X., Baklan D.V., Kharchenko A.V., Myronyuk O.V.	Superhydrophobic coatings theory and principles	57

19	Головчук С.А., Савченко Д.О., Пащенко Є.О., Щур Н.А.	Механізм формування неорганічних фрагментів в поліфенолятах алюмінію	60
20	Li X., Narigele, Baklan D.V., Kharchenko A.V., Myronyuk O.V.	Superhydrophobic coatings on paper surface	63
21	Гарькавый Д.Ю., Авраменко В.Л.	Исследование герметизирующих композиционных полимерных материалов	64
22	Пахомова В.М., Круглицька В.Я., Федорович С.Р., Свідерський В.А.	Структурутворення в стирол- акрилових композиціях в статичних умовах	67
23	Левиев Л.В., Прокопчук Н.Р., Ленартович Л.А.	Эпоксисоволаквинилэфирные покрытия повышенной химстойкости	69
24	Петухов А.Д., Мельник Л.І., Ніколаєва І.В.	Профіль тиску в зоні підготовки розплаву полімеру в одночерв'ячному екструдері	71

СЕКЦІЯ №2

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛІЧНИХ І СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ (МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИБОРИ)

25	Федоренко Д.О., Федорович В.О., Федоренко О.Ю., Богданова К.Б.	Визначення раціонального складу керамоматричних алмазно- композиційних матеріалів на основі аналізу критеріїв руйнування зерен при виготовленні алмазно-абразивного інструменту	75
26	Гончарук О.О., Кагляк О.Д., Лутай А.М., Ворон Р.В.	Вплив умов лазерного опромінення і властивостей зв'язки хтн на процес формування абразивних шарів з кнб	78
27	Дашкова Т.С., Глуховский В.В., Глуховский И.В.	Технологии отверждения жидких радиоактивных отходов	81
28	Саторов З.М.	Основы расчёты производительности вибрационных грохотов в процессе технического и технологического возобновление	86
29	Гончарук О.О., Кагляк О.Д., Лутай А.М., Ворон Р.В.	Моделювання процесу лазерного спікання ріжучого шару абразивного круга	92

30	Цибенко М.Ю., Черняк Л.П., Нудченко Л.А.	Мінеральне в'язуче з використанням незбагаченого каоліну	95
31	Лісачук Г.В., Пітак Я.М., Кривобок Р.В., Захаров А.В., Волощук В.В., Чефранов Є.В., Карпович О.В.	До питання про створення високотемпературних Радіопоглинаючих композиційних керамічних матеріалів	99
32	Дашкова Т.С., Глуховский В.В., Глуховский И.В.	Технологии отверждения жидких радиоактивных отходов С использованием минеральных вяжущих контактного твердения	103
33	Гончарук О.О., Кагляк О.Д., Лутай А.М., Синюченко В.В.	Вплив лазерного випромінювання на фазовий склад та структуру кубічного нітрида бору	107
34	Дашкова Т.С., Глуховский В.В., Глуховский И.В.	Технология изготовления микропористого автоклавного газобетона низкой плотности	109
35	Єнич В.С.	Зменшення водопотребицементно-піщаної суміші за рахунок додавання кремнійорганічних сполук	111
36	Дашкова Т.С., Глуховский В.В., Глуховский И.В.	Теплоизоляционные композиты на основе крупнотоннажных отходов	112
37	Демченко В.О. Свідерський В.А.	Застосування зольних мікросфер і спучених перлітів в теплоізоляційних сумішах для мурування	116
38	Honcharuk O.O., Balitskiy V. Yu., Voron R.V., Brodnikovskiy M.P., Gogotsi O.G., Zahorodna V.V., Zozulya Y.I., Alhabeeb M., Anasori B., Malesky K., Gogotsi Y. G.	Synthesis and optical properties of 2d carbides mxenes	118
39	Яценко О.В., Флейшер Г.Ю., Барбаш В.А., Токарчук В.В.	Дослідження впливу наноцелюлози на властивості цементу	122
40	Соломко Є.О. Сікорський О.О.	Особливості процесу помелу кварцового піску	123
41	Соломко Є.О. Сікорський О.О.	Дослідження помелу кварцового піску в присутності кремнійорганічної рідини	124
	Алфавітний показник		125

СЕКЦІЯ №1
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ
(МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИБОРИ)

Д.І. АРШИННИКОВ, Д.В. БАКЛАН

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

ВПЛИВ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ В КОМПОЗИЦІЯХ ОСАДОВА КРЕЙДА – ПОЛІОФЕНОСИЛОКСАН

Дана робота присвячена дослідженню впливу модифікації поверхні осадової крейди на реологічні характеристики системи та на процеси відновлення зруйнованої структури. Встановлений вплив на процеси структуроутворення та рівень статичних і динамічних меж плинності та в'язкості.

This work considers to the investigation of the influence of modification of sedimentary calcium carbonate surface on the rheological properties of the system and on the processes of recovering the damaged structure. Established influence on the processes of structure formation and the level of static and dynamic limits of fluidity and viscosity.

Ключові слова: осадовий кальцит, гідрофобізація, модифікація поверхні

Властивості поверхні дисперсної фази значно впливають на реологічні показники відповідних суспензій. Спорідненість поверхні та дисперсного середовища визначає процеси формування сольватаційних оболонок частинок і, таким чином, визначає параметри міцності структури системи. Наприклад, в роботах [1, 2] показано вплив модифікації поверхні мінеральних наповнювачів на характер течії їх водних суспензій.

Встановлено, що модифікування поверхні осадової крейди впливає на реальні характеристики систем на основі органічних розчинів ПМФС. Особливо відчутно вказаний ефект при оптимальних концентраціях модифікаторів фіксується в дисперсіях з вмістом карбонатів більше 50 мас. % (рис. 1). Максимальна швидкість зсуву (на рівні 150 c^{-1}) відмічена в діапазоні напруг зсуву від 80 до 140 Па.

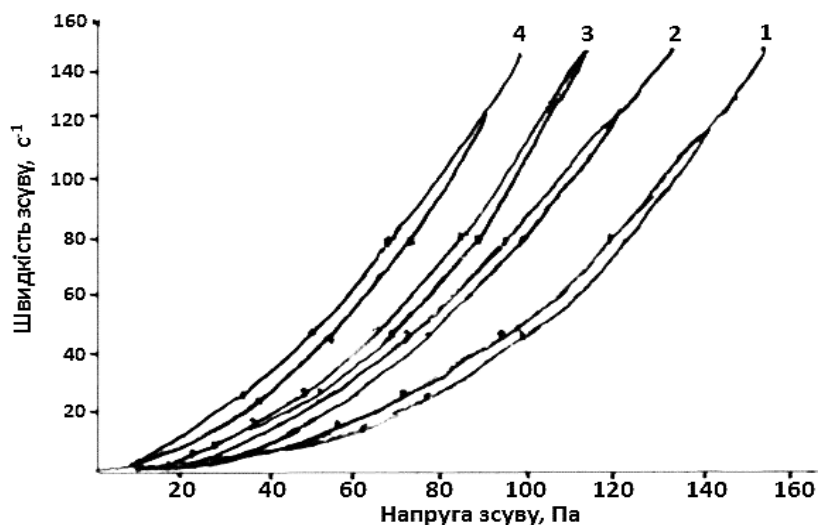


Рис. 1. – Вплив модифікаторів на характер течії в системі модифікована осадова крейда – ПМФС: 1 – без модифікатора; 2 – метилсіліконат натрію; 3 – метилсіліконат калію; 4 – поліметилгідрисилоксан

За ступенем впливу на зміну реологічних характеристик системи модифікована осадова крейда – поліметилфенілсилоксан (концентрація дисперсної фази – 50 мас. %) досліджувані ПАР можуть бути представлені наступним рядом: поліметилгідридсилоксан > метилсиліконат натрію > метилсиліконат калію.

Більш детальний аналіз реологічних властивостей наповнених систем засвідчив можливість регульованого впливу на них шляхом вибору відповідного кремнійорганічного модифікатора, його концентрації та вмісту дисперсної фази. Так, на прикладі дисперсій з вмістом осадової крейди на рівні 50 мас. % за рахунок модифікування можливо зменшити статичну межу плинності з 117,7 до 93,4 Па, а динамічну з 527,1 до 480,3 Па. Відповідні в'язкості зменшується з 44,3 до 28,7 Па · с та з 6,8 до 4,5 Па · с.

Заслугове на увагу факт початку течії як функції рівня напруги зсуву. В залежності від виду модифікатора деформації в досліджуваних системах починається при рівнях напруг зсуву в діапазоні 10–20 Па.

Слід відмітити також і особливості розвитку деформацій в досліджуваних системах на основі модифікованої крейди в частині протікання процесів релаксації. Не зважаючи на відмічені особливості сприяння модифікаторів зменшенню меж плинності і в'язкості, процеси структуроутворення в зруйнованих системах мають низку своїх особливостей.

Відносно низький кількісний вплив кремнійорганічних модифікаторів на зменшення рівня реологічних параметрів межі плинності та в'язкості, особливо в динамічних процесах, дозволяє з одного боку диференціювати вплив останніх (Табл. 1). В той же час їх присутність певним чином впливає на розвиток релаксаційних процесів.

Таблиця 1. – Реологічні характеристики системи модифікована осадова крейда – поліметилфенілсилоксан

Модифікатор	Статична		Динамічна	
	межа плинності R_{k1} , Па	в'язкість η° , Па·с	Межа плинності R_{k2} , Па	в'язкість η^* , Па·с
Без модифікатора	117,7	44,3	527,1	6,8
Метилсиліконат натрію	107,4	35,7	493,8	5,7
Метилсиліконат калію	112,5	42,1	507,6	6,2
Поліметилгідридсилоксан	93,4	28,7	480,3	4,5

Наявність кремнійорганічних ПАР на поверхні осадової крейди дозволяє впливати на розвиток як мінімум двох конкурентних процесів. З одного боку це зменшення рівня статичних і динамічних меж плинності та в'язкості, а з іншого певний вплив на процеси структуроутворення в досліджуваних системах. Доказом такого факту можуть стати результати порівняльної оцінки площ петель гістерезису на кривих залежності швидкості зсуву від напруги дисперсій на основі модифікованої крейди. Відомо, що така оцінка дозволяє охарактеризувати ступінь розвитку релаксійних процесів в наповнених композиціях після зняття напруги та відновлення структури. Незважаючи на зменшення меж плинності і в'язкості як деструкуючих факторів, застосовувані модифікатори певним чином впливають на розвиток процесів тиксотропії. Показано, що мінімальна площа петель гістерезису між кривими прямого і зворотного ходу спостерігається в складі композицій на основі ПМФС вихідної крейди (рис. 2).

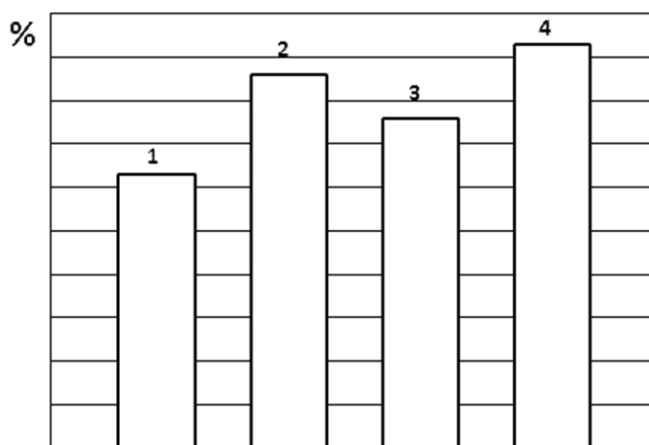


Рис. 2. – Площа петель гістерезису реологічних кривих композицій осадової крейди – ПМФС: 1 – немодифікована крейда; модифікована: 2 – метилсилікатом натрію; 3 – метилсилікатом калію; 4 – поліметилгідридсилоксаном.

Найбільш відчутно площа збільшується у випадку застосування поліметилгідридсилоксану (до 30 %). Дещо менша ефективність (10 – 20 %) спостерігається при модифікуванні відповідно метилсилікатів калію та натрію.

Висновки: представлені результати дають підстави стверджувати відносно позитивного впливу досліджуваних кремнійорганічних модифікаторів на реологічні властивості та процеси відновлення зруйнованої структури в композиціях осадова крейда – поліофеносилоксан. Тобто завдяки застосуванню останніх стає можливим досягнення певної рівноваги в протіканні конкуруючих процесів, (зменшення рівня статичних і динамічних меж плинності та в'язкості, процеси структуроутворення).

Список використаних джерел:

1. Сікорський О. О. Реологическое поведение водных суспензий каолина в присутствии поверхностно-активных веществ / О. О. Сікорський, О. В. Миронюк, В. А. Свідерський. // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – №2. – С. 45–48.
2. Свідерський В. А. Влияние поверхностно-активных добавок на реологическое поведение водных суспензий волластонита / В. А. Свідерський, О. О. Сікорський, О. В. Миронюк. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – №2. – С. 55–58.

Н.Р. ПРОКОПЧУК, д.х.н., проф., Л.А. ЛЕНАРТОВИЧ, к.т.н.,
О.М. КАСПЕРОВЧИ, к.т.н., доцент, О.А. ПЕХ, студентка

УО «Белорусский государственный технологический университет»,
г. Минск, Белоруссия

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ

Изучено влияние термоэластопластов различной химической природы на тепловое старение композиций на основе полиэтиленовой и полипропиленовой матриц. На образцах композитов, полученных методом литья под давлением, оценена их термостабильность по динамике изменения деформационно-прочностных свойств в процессе теплового старения. Определены композиции, обладающие повышенной устойчивостью к тепловому старению.

The article presents the influence of thermoelastoplasts of different chemical nature on the thermal aging of composites based on polyethelene and polypropylene matrixes. It was estimated the thermal stability of polyethylene compositions by the way of determination of dynamics change of strength properties during thermal aging. Compositions with high thermal were determined.

Ключевые слова: полипропилен, полиэтилен, термостабильность, термоэластопласт

В производстве изделий технического назначения в большом объеме применяются полиолефины, что обусловлено их достаточно высокими физико-механическими характеристиками и относительно небольшой стоимостью. Однако они имеют как положительные свойства, так и ряд недостатков. В настоящее время актуальной задачей является создание материалов с заданными свойствами. Большие возможности для улучшения эксплуатационных свойств полимерных материалов дает комбинирование пластмасс и каучуков. Смешение взаимно нерастворимых полимеров приводит к образованию гетерофазной системы, т.е. дисперсии одного полимера в матрице другого. Механические свойства гетерогенных смесей полимеров очень сложным образом зависят от большого числа факторов. В настоящее время широкое применение для модификации полимеров нашли термоэластопласты. Термоэластопласты (ТЭП) представляют собой полимерные материалы, обладающие в условиях эксплуатации высокоэластичными свойствами, характерными для эластомеров, а при повышенных температурах обратимо переходящие в пластическое или вязкотекучее состояние и перерабатывающиеся подобно термопластам. Они используются в различных отраслях промышленности, главным образом, из-за сочетания в себе технологичности термопластов и физических свойств вулканизированных резин [1].

Целью данной работы являлось исследование влияния термоэластопластов на технологические и эксплуатационные свойства полимерных композиций на основе полиолефинов. Исследования проводились на модельных полимерных смесях на основе полипропилена (ПП) марки 21030-16Н и полиэтилена низкого давления (ПЭНД) марки 273-83. В качестве технологических добавок применялись ТЭП типа СЭБС (TPE com 805.901.A30P Natural, TPE com 811.901.A65P Black и СБС (ДСТ-30, SX-400). В качестве образца сравнения использовались композиции, не содержащие добавок.

Образцы для испытаний получали методом литья под давлением на термопластавтомате BOY 22A (Dr. Boy, Германия). Испытания образцов типа 2 (лопатка, ГОСТ 11262-80) проводили согласно ГОСТ 11262-80 на тензомере T2020 DC10 SH (Alpha Technologies UK, США). Количество образцов в каждом испытании 5 шт.

На рисунке представлены значения относительного удлинения при разрыве, предела текучести и показателя текучести расплава в зависимости от содержания ТЭП в композиции.

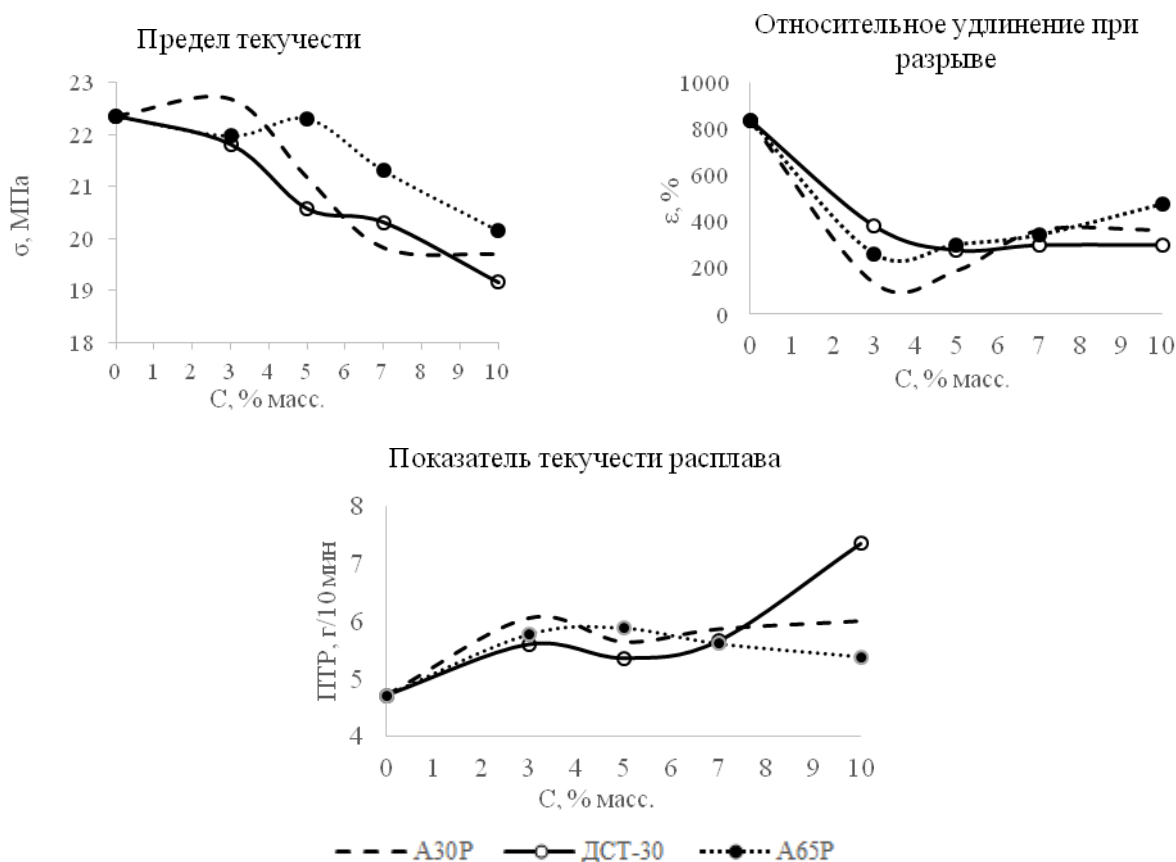


Рис. 1. Изменение деформационно-прочностных свойств композиций ПЭНД в зависимости от содержания ТЭП

Из рисунка видно, что использование ТЭП приводит к снижению предела текучести с увеличением его содержания в композиции. При использовании 10% масс. DST-30 наблюдается наибольшее снижение предела текучести 22,5 до 19,1 МПа, что свидетельствует о повышении деформируемости материала, о снижении напряжения сдвигового течения, когда атомы и сегменты цепей начинают проскальзывать друг относительно друга [2]. Необратимая пластическая деформация наблюдается при меньшей нагрузке, материал становится более пластичным и менее жестким. При использовании ТЭП происходит снижение относительного удлинения при разрыве и повышение ПТР композиций.

Агрегаты термоэластопласта увеличивают подвижность крупных элементов надмолекулярной структуры, способствуя лучшей деформируемости и эластификации полимерной матрицы. Таким образом, ТЭП оказывает пластифицирующее действие, использование ТЭП в относительно небольших количествах позволяет целенаправленно регулировать свойства композиций.

Подобные зависимости деформационно-прочностных характеристик и ПТР наблюдались и для ПП. Поскольку ПП имеет низкую стойкость к термоокислительной деструкции, то для композиций ПП+ТЭП было оценено влияние ТЭП, как термостабилизирующей добавки.

В ходе работы образцы подвергались ускоренному старению в термошкафу при температуре 150°C в воздушной среде.

Наиболее чувствительным критерием воздействия теплового старения является изменение относительного удлинения при разрыве, поэтому именно по этому показателю мы оценивали устойчивость композиций к тепловому старению.

Установлено, что использование некоторых видов ТЭП, оказывает стабилизирующее действие. Для ТЭП ТРЕcom Natural, ТРЕcom Black уменьшение относительного удлинения при термостарении не столь значительно, как для чистого ПП. ТЭП марки ТРЕcom Black позволяет добиться максимального эффекта стабилизации. При введении его уже в количестве 5 мас.% достигается снижение показателя относительного удлинения всего на 43%. Причем после 96 часов старения относительное удлинение уменьшается всего на 0,5%. Для чистого ПП потеря свойств составляет 95,5%.

Список использованных источников:

1. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты. Санкт-Петербург: Профессия, 2011. 718 с.
2. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства. Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009. 606 с.

UDC 544.723.21

NARIGELE¹, X. LI¹, A.V. KHARCHENKO², M. XUE¹, O.V. MYRONYUK²

¹Inner Mongolia University

²National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

EFFECT OF PORE STRUCTURE OF THE ADSORBENT SUPPORT ECHELON THIOPHENE ADSORPTION ATMOSPHERE

As China's well-off will be fully completed in 2020, which will promote the improvement of people's living standards, environmental awareness and the attendant national automotive holdings will be increasing. Cars will be more demand for oil, but oil sulfur oxide sintered generated is a major pollutant, SO₂ is the cause of which generate acid rain, much concerned with vehicle exhaust haze also related to serious harm ecological environment and human health. So people want to have environmentally friendly and convenient travel and urgent need, the state and the people of the sulfur content of fuel put forward higher requirements.

This study investigate the pore structure of adsorbent (CeX, CeL, CeMordenite, CeZSM-5, CeA) how to influence the thiophene adsorption for model gasoline. High adsorption rate depend on pore size, when pore size of adsorbent come close to or greater than the diameter of thiophene easy to get high sulfur uptake.

Key words: desulfurization, adsorbent support, cerium ion adsorption

There are many kinds of adsorbents, such as phenol resin-based adsorption raw materials, inorganic adsorption raw materials, polystyrene-divinyl phenyl adsorption raw materials, etc. The inorganic adsorbent materials can also be divided into activated carbon and carbon nanotubes, oxides, clays, zeolites, Molecular sieve materials such as phosphate and so on.

There are four kinds of adsorption mechanisms: molecular size selection, acid-site adsorption and π -complexation, and S-M bond coordination.

1. Molecular size selection is the pore structure rule, the adsorbent can rely on its unique diameter size, so that the size smaller than the diameter of the molecules into the pores in order to select the adsorption, to remove the size smaller than the size of the pore size of the molecule.

2. The mechanism of acid adsorption is to use the surface of the adsorbent and the acidic active sites in the pores to interact with thiophene derivatives (alkaline) to immobilize the thiophene derivatives on the adsorbent so as to achieve desulfurization.

3. π complex coordination theory is thiophene sulfur compounds, with empty reverse bond orbitals, and free bond π electrons outside the structure, so thiophenes containing sulfides can act as ligands and adsorbents on transition metals to obtain electrons. The combination yields π complexes.

4. S-M coordination theory is that the transition metal-optimized zeolite adsorbent passes through and the small coordination in the transition metal and thiophene forms a direct bond and forms the thiophene derivatives.

Liquid-phase ion-exchange method for the preparation of five different cerium-loaded molecular sieves M (X-type, L-type, Mordemite-type, ZSM-5-type, and A-type zeolites) experimental steps, taking X-type zeolite as an example:

Weigh 200 mL of a 0.1 mol/L solution of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 1 g of X zeolite was added to $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution, stirred at 25°C for 48 hours, filtered, dried at 100°C and 450°C for 2 hours to prepare a CeX adsorbent. The preparation of other molecular sieves is consistent with the X-zeolite method.

Due to the presence of interfering thiophenes in the presence of cyclic aromatic compounds such as toluene in real fuels, n-heptane is used to represent straight-chain hydrocarbons, thiophene is used to represent thiophene-based organic sulfur compounds, and toluene is used to represent cyclic aromatic hydrocarbons. With simulated gasoline.

Simulated Gasoline: 1. If you want to configure a lower ppm gasoline, prepare a larger solution and then dilute it. 2. Take a 100 ml volumetric flask and weigh Thiophene. 3. Dilute with n-heptane to give the sulfur concentration. 4. Add an appropriate amount of toluene to the well-prepared high-concentration solution and dilute it to 20 ppm. 5. Preparation of the standard solution Thiophene solutions having sulfur contents of 20 ppm, 15 ppm, 10 ppm, 5 ppm, and 2 ppm were respectively prepared using a 20 ppm solution.

Weigh the prepared samples CeX, CeL, CeMordemite, CeZSM-5, CeA collectively called CeM to add simulated gasoline (20ppm, containing 1% toluene) sealed and oscillated at 80 °C constant temperature for 2 hours simulated gasoline adsorption desulfurization reaction. After the completion of the adsorption reaction, the solution was allowed to settle, and the supernatant was filtered. The sulfur content was quantitatively analyzed by GC-FID.

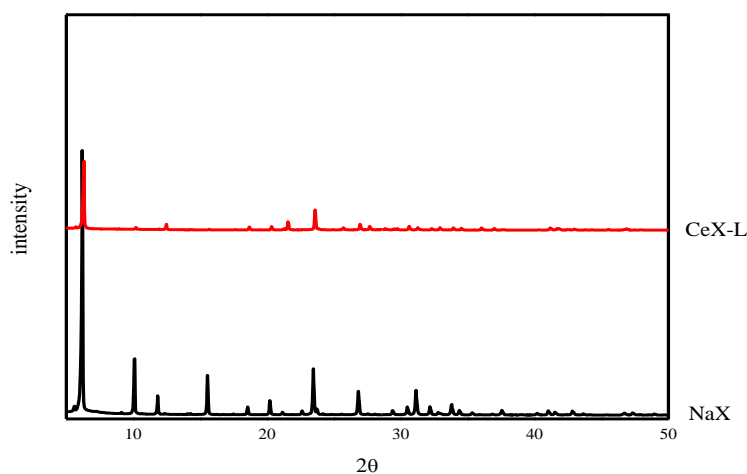


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) analysis of CeX zeolite adsorbents

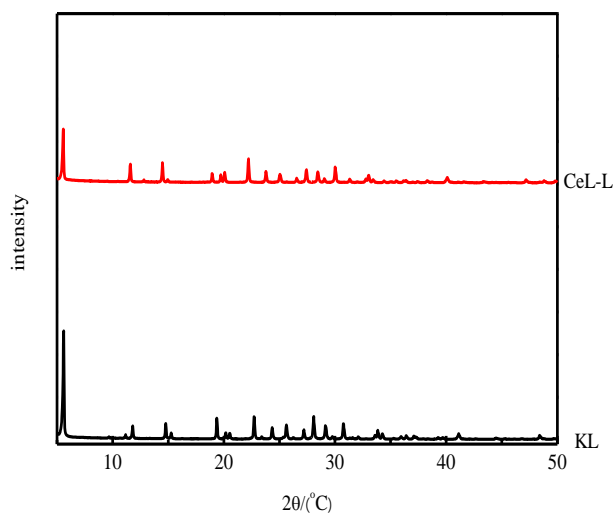


Fig. 2. X-Ray Diffraction (XRD) Analysis of CeL Zeolite Adsorbents

It can be seen that the spectrum of the CeX molecular sieve obtained by the liquid-phase ion-exchange method is similar to that of NaX as the raw material, and basically maintains the characteristic peak of the KL zeolite, indicating that the impregnation and roasting of the KL-zeolite introduce new metal ions substantially without loss of the skeleton framework.

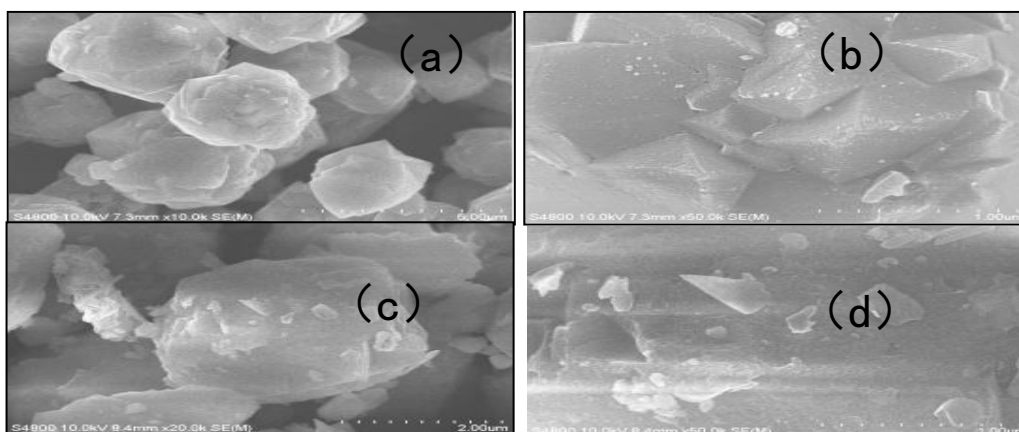


Fig. 3. Scanning electron microscope (SEM) analysis

The first twenty minutes of adsorption proceeded very quickly, reaching saturation by sixty minutes.

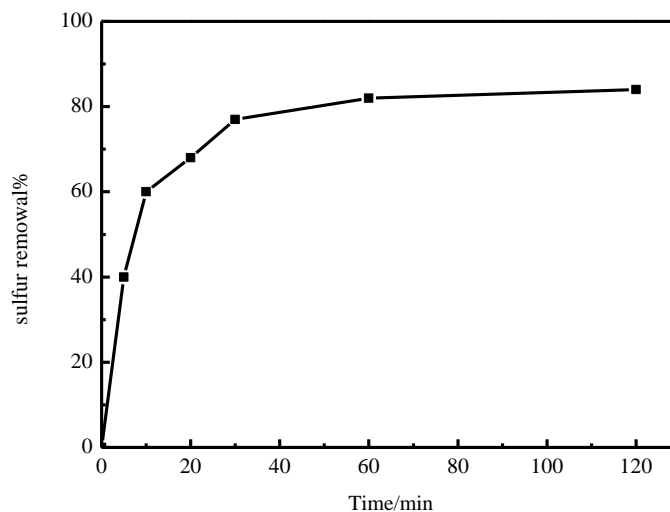


Fig. 4. CeX adsorption rate figure
Table 1. Adsorption Desulfurization Performance of CeM Adsorbent

Adsorbents	Model gasoline with toluene	
	Sulfur uptake(mg/g)	Sulfur removal(%)
CeX	1.669	83
CeL	0.620	31
CeMordenite	0.279	14
CeZSM-5	0.258	13
CeA	0.178	9

CeX, CeL, CeMordenite, CeZSM-5, CeA were sealed with simulated gasoline (20ppm, containing 1% toluene) and shaken at a constant temperature of 80°C for 2 hours to simulate desulfurization of gasoline adsorption. After the completion of the adsorption reaction, the solution was allowed to settle, the supernatant was filtered, and the sulfur content was quantitatively analyzed by gas chromatography GC-FID. Figure 3-6 shows five zeolites. The A-5 series of cations we use is Ca^{2+} . The pore size is shown in 5Å. The shape is powder and the size is 100 mesh. X-type zeolite F-9 series cation is Na^+ . The pore size is shown in 9Å. The shape is powder and the size is 100 mesh. The ZSM-5 type zeolite HSZ-800 series cation is NH_4^+ , the type is 840NHA, silica/alumina. The ratio is 40 mole/mole, the specific surface area is 330 m^2/g and the size is 10 micron. The mordenite is HSZ-600 series cation is H^+ , the type is 640 HOA, the silica/alumina ratio is 18mol/mol, the specific surface area is 400 square. The m/g size is 13 μm , the L-type zeolite is HSZ-500 series cation is K^+ , the type is 500 KOA, the silica/alumina ratio is 6.1 mol/mol, and the specific surface area is 290 m^2/g 3 μm . From Table 3-1, it can be seen that the adsorption rate $\text{CEX} > \text{CEL} > \text{CeMordenite} > \text{CeZSM-5} > \text{CeA}$ almost decreases, and from the measurement results, it can be seen that the desulfurization rate of the CEX adsorbent modified with the X-type zeolite is the highest.

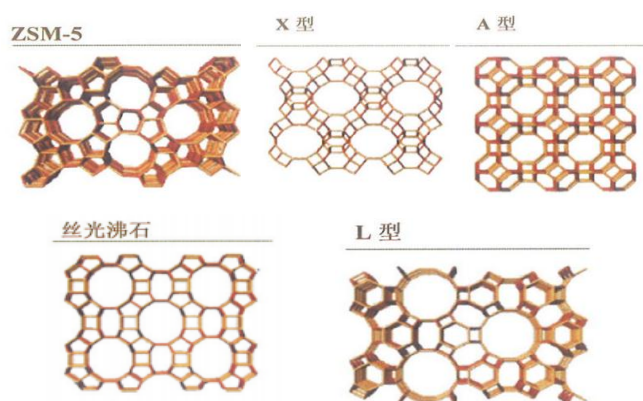


Fig. 5. Five types of zeolites

Conclusions: Zeolite with different pore sizes was used as the sorbent carrier, and a desulfurization adsorbent for gasoline was prepared by us Ce as an active component. The channel structure of the support has a certain influence on the adsorption of thiophene: $\text{CeX} > \text{CeL} > \text{CeMordenite} > \text{CeZSM-5} > \text{CeA}$. CeX zeolite adsorbent desulfurization rate of up to 83%. Mainly manifested in the diameter of the pore structure of the carrier, the choice of adsorption carrier should be determined according to the size of the adsorbed material. The desulfurization rate of CeX desulfurization reached 83% in the first 20 minutes. The optimization process of impregnation and calcination did not damage the skeletal structure of the sorbent zeolite, but

caused only a few lattice collapses resulting in a slight decrease in the crystallinity of the molecular sieve.

References:

1. 安长胜 中北大学 [M] NiO/ZnO(Al₂O₃-SiO₂) 吸附脱硫剂的制备及其性能表征 2015
2. Wang L, Li S, Cai H, et al. Ultra-deep Desulfurization of Fuel with Metal Complex of Chitosan Schiff Base Assisted By Ultraviolet[J]. Fuel, 2012, 94:165-169
3. YunG, Lee Y .Beneficial Effects of Polycyclic Aromatics on Oxidative Desulfurization of Light Cycle Oil Over Phosphotungstic Acid (pta)Catalyst [J].Fuel Processing Technology, 2013, 114:1-5.
4. Ali MF, Al-malki A, Ahmed S. Chemical Desulfurization of Petroleum Fractions for Ultra-low Sulfur Fuels[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(4):_536-544.
5. Bell CW, Wittle JK, Speece AL. Electrolytic Oil Purifying Method:U.S. Patent 3915819[P]. 1975.
6. Bielenberg JR, Greaney MA, Hissong DW, et al. Electrodesulfurization of Heavy Oils Using a Divided Electrochemical Cell: U.S. Patent 7985332 B2 [P], 2011.
7. 杨晓伟 天津大学硕士论文 微尺度孔道内吸附脱硫机理研究 2011
8. 曲荣君等 化学工业出版社[M] 金属离子吸附材料--制备·结构·性能 2009年11月
9. 崔雪涵 东北石油大学 银、饰双金属离子改性·Y分子筛及其吸附脱硫性能研究 2014年6月

УДК 667.6

Д.В. БАКЛАН, О.В. МИРОНЮК, к.т.н. доц., П.В. СІВОЛАПОВ, С.ЛІ, НАЖИГЕЛЕ

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

ОГЛЯД ПРОЦЕСУ ТЕРМОІЗОЛЯЦІЇ ПОКРИТІВ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПУ

Дана робота присвячена огляду механізму утворення захисного шару пінококсу, який утворюється при дії відкритого полум'я або високих температурах, покриття інтумесцентного типу.

This work considers to the review of the mechanism of formation of a protective layer of carbon foam, which is formed under the action of open flame or high temperatures, coating of intumescent type.

Ключові слова: протипожежний захист, вогнестійкість, протипожежна ізоляція, інтумесцентне покриття.

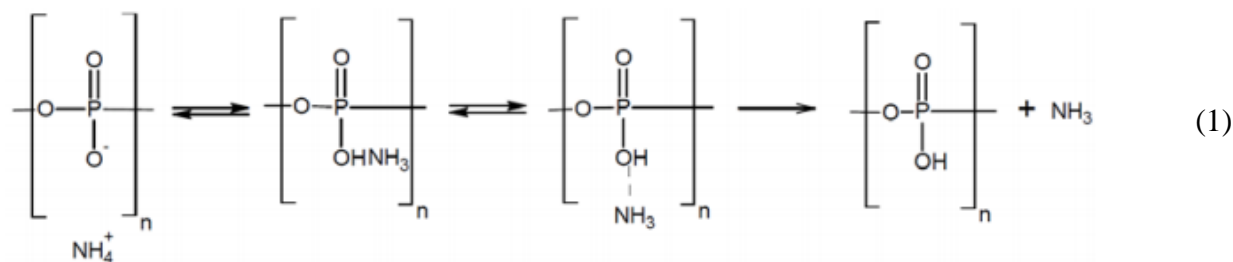
Більшість багатоповерхових будівель та громадських об'єктів мають в основі сталевий каркас, який потребує захисту від вогню, оскільки сталеві конструкції при 500 °С починають втрачати свої властивості. Як пасивні способи захисту використовують бетон або обшивання вогнезахисними панелями. Проте сьогодні набирає популярність застосування інтумесцентних покриттів [1].

Інтумесцентні композиції – це клас матеріалів на основі комплексів інгредієнтів, що включають газоутворюючі агенти з певними температурами розкладання, які під дією високих температур призводять до утворення пористого пінококсу, що має товщину, який у багато разів перевершує початкову товщину покриття, і має низьку теплопровідність, що

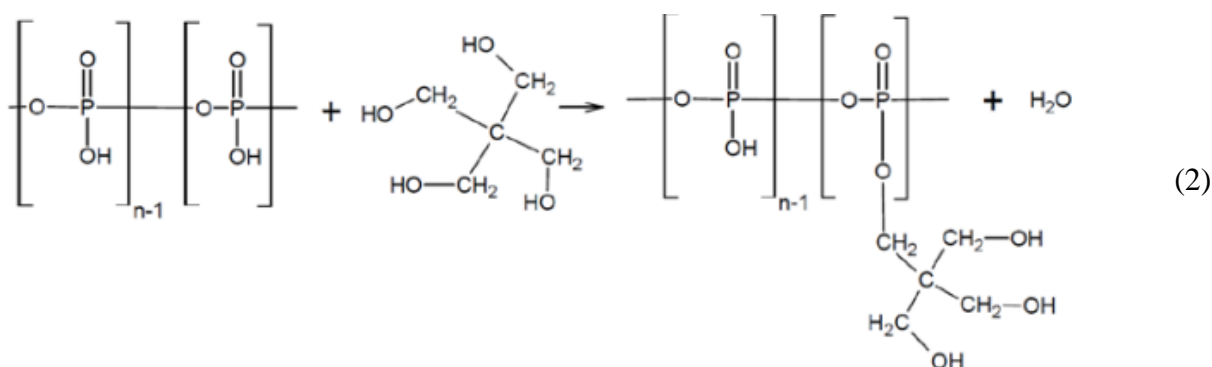
поверхню субстрата як від впливу високих температур, так і безпосередньо від відкритого полум'я, що дозволяє продовжити час можливої евакуації людей і дозволяє збільшити час, який може бути витрачено для гасіння пожежі [2].

Процес термоізоляції відбувається у відповідності до складної серії реакцій. Ця послідовність відбувається у міру підвищення температури, а також від хімічного складу покриття [3].

1. При температурі покриття від 150 до 215 °C з солі виділяється неорганічна кислота. Зазвичай, джерелом кислоти виступає поліфосфат амонію ((NH₄PO₃)_n), який термічно розкладається до аміаку, води та кислотних фосфорних груп [4, 5]. Реакція розкладу поліфосфату амонію з вивільненням аміаку (1):



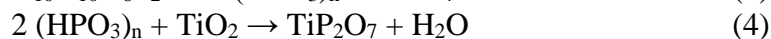
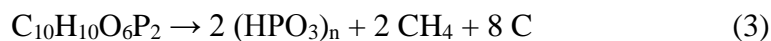
2. Далі при підвищенні температури покриття кислотні та гідроксильні групи реагують і утворюють фосфорний ефір. Формування фосфорного ефіру може відбуватися відповідно до реакцій естерифікації або фосфорилування, що в свою чергу може привести до утворення різних структур. Для реакції естерифікації застосовують пентаеритрит, який виступає коксоутворювачем. Даний процес можна каталізувати за допомогою амінів або амідів. Наведено реакцію (2) між гідроксильною групою пентаеритриту та фосфорною групою [4, 6]:



3. При температурах від 280 до 350 °C, відбувається розкладання ефіру, що призводить до утворення вуглець-неорганічного залишку.

4. Тим часом, при 280 °C меламін, який застосовується як піноутворюючий агент, розкладається і виділяє такі гази, як NH₃, CO₂, вода та NO₂. Гази, які утворені з меламіну, джерела кислоти, піролізу зв'язуючої речовини та джерела вуглецю, знаходяться в розплавленій зв'язуючій речовині, внаслідок чого покриття набухає [7].

5. При більш високих температурах відбувається затвердіння через перехресні зшиття розплавлених з'єднань. Твердий шар може, складатися з пірофосфату титану (TiP₂O₇), який утворюється через реакцію TiO₂ з кислотними групами з розкладеного джерела кислоти. У реакціях (3) та (4) зображено двостадійний механізм реакції [8].



Вихідним матеріалом для реакцій є C₁₀H₁₀O₆P₂, який утворився при розкладі складного ефіру фосфорної кислоти (C₁₀H₁₆O₉P₂). Реакція (3) показує розклад C₁₀H₁₀O₆P₂

на поліфосфорну кислоту ((HPO₃)_n), метан та вуглець. Реакція (4) показує утворення пірофосфату титану з реакції між поліфосфорною кислотою та TiO₂.

6. При ще більш високих температурах покриття відбувається термічне розкладання та / або окислення утвореного захисного шару (піни) [7].

Захисний шар, що утворюється, обмежує перенос тепла та кисню між субстратом та повітрям. Схема розташування зон зображена на рис. 1.

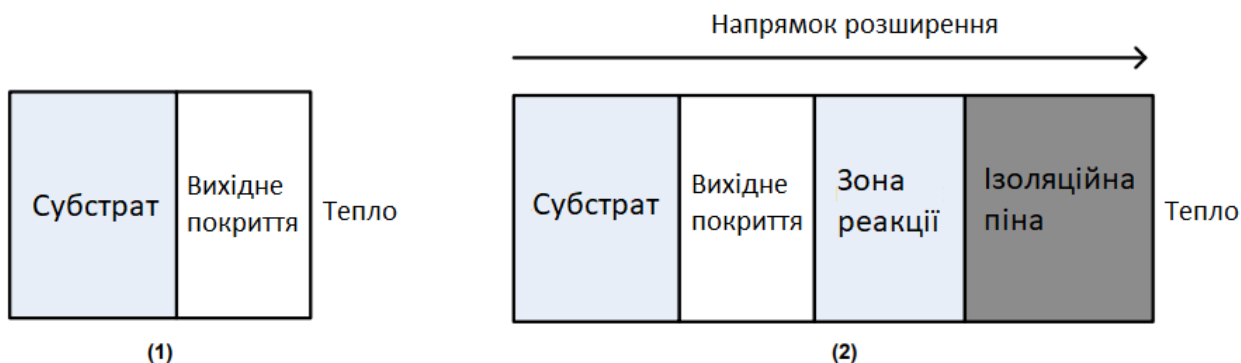


Рис. 1. Двоступеневий механізм нагрівання (1 - початковий стан, 2 - показує покриття після дії високої температури)

Висновки: Розглянуто основні реакції, які відбуваються при поступовому підвищенні температури інтумесцентного покриття. Найважливішим є утворення коксового шару та процес розширення. Всі реакції повинні відбуватися у строгій послідовності: розклад джерела кислоти, утворення естеру, розклад естеру та піноутворюючого агенту.

Список використаних джерел:

1. Simon Austin. Intumescent Paints: An Area of Growing Importance / Simon Austin, Francois Simal. // PCI Magazine. – 2017.
2. Завьялов Д. Е. Повышение эффективности огнезащитных вспучивающихся композиций : дис. канд. техн. наук : 05.17.06 / Завьялов Дмитрий Евгеньевич – Санкт-Петербург, 2013. – 118 с.
3. Petersen K. Investigation of an Intumescent Coating System in Pilot and Laboratory-scale Furnaces / K. Petersen, D. Kim, K. Søren. – Technical University of Denmark: Department of Chemical and Biochemical Engineering, 2014. – 150 с.
4. Butler K. M. Physical modeling of intumescent fire retardant polymers / Butler. // ACS Publications. – 1997. – С. 214–230.
5. G. Camino. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part V-- Mechanism of formation of gaseous products in the thermal degradation of ammonium polyphosphate / G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli. // Polym. Degrad.. – 1985. – №3. – С. 203–211.
6. В.К. Kandola. Complex char formation in flame-retarded fibre-intumescent combinations (Thermal analytical studies) / В.К. Kandola, A.R. Horrocks. // Polym. Degrad.. – 1996. – №3. – С. 289–303.
7. S. Bourbigot. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities / S. Bourbigot, S. Duquesne. // J.Mater.Chem.. – 2007. – №22. – С. 2283–2300.
8. Investigation of fire-resistance mechanisms of the ternary system (APP/MPP/TiO₂) in PMMA / B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol та ін.]. // Polym. Degrad.. – 2012. – №11. – С. 2154–2161.

РОЛЬ ОКСИХІНОЛІНОВИХ КОМПЛЕКСІВ МЕТАЛІВ В АБРАЗИВНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

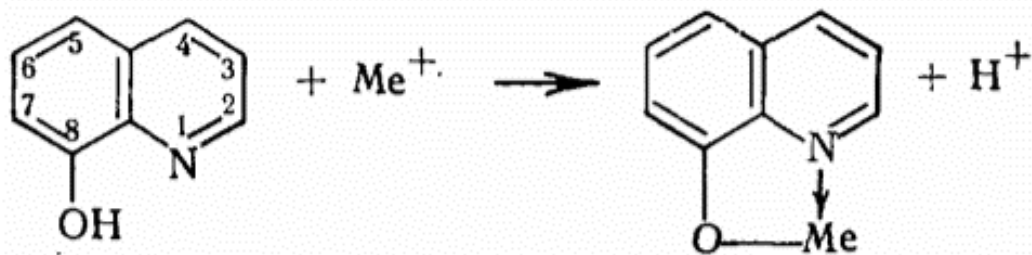
В даній роботі розглянуто роль оксихінолінових комплексів металів в абразивних композиційних матеріалах та їх вплив на властивості. Головною метою є підвищення адгезії між зв'язкою та абразивними зернами за рахунок зменшення поглинання кисню композиціями.

In this article the role of oxyquinoline complexes of metals in abrasive composite materials and influence on properties are considered. The main objective is to increase the adhesion between the binder and the abrasive grains by reducing the absorption of oxygen by compositions.

Ключові слова: СКН-40, гумова зв'язка – абразив, оксихінолінові комплекси Cu, Fe, Ni, Cr, гібридність.

Важливою проблемою при виготовленні та зберіганні абразивних композиційних матеріалів на гумових зв'язках на основі каучука СКН-40 є поступова деградація їх властивостей під впливом кисню, який дифундує в матеріал, що містить велику кількість таких каналів міграцій, як міжфазні границі «гумова зв'язка – абразив». Одним з виявів окислювального старіння абразивовмісних композитів на гумових зв'язках є зменшення адгезії між зв'язкою та абразивними зернами.

Стандартний стабілізатор діафен погіршує адгезію зв'язки до алмазу, тому з метою запобігання старіння полімеру під дією кисню, використовували оксихінолінові комплекси Cu, Fe, Ni, Cr. Найкращі результати показав комплекс нікелю (Ni^{2+}), отже всі наступні результати отримані з використанням оптимального вмісту оксихінолінового комплексу Ni^{2+} в концентрації 5 % по масі. Загальна схема одержання комплексних сполук була наступною:



Реакції відбувались в кислому середовищі з подальшим виділенням комплексних сполук з розчину у вигляді порошоків, які в подальшому вводили в каучукові композиції.

Згідно отриманих експериментальних даних, введення до абразивовмісної композиції з каучука СКН-40 5% по масі оксихінолінового комплексу нікелю значно зменшує поглинання кисню композиціями, що містять 10-25 об'ємних відсотків порошоків алмазу АС4 125/100 (Рис. 1,2).

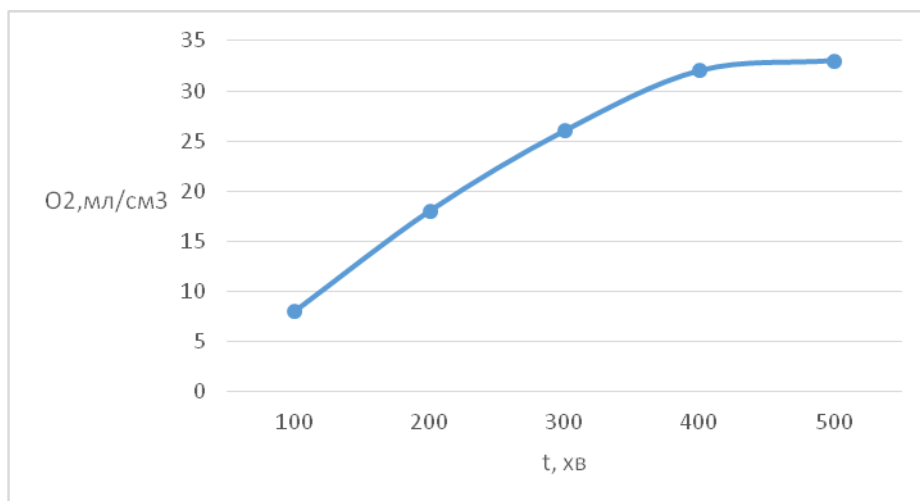


Рис. 1. Поглинання кисню при 423 К без комплексу Ni²⁺

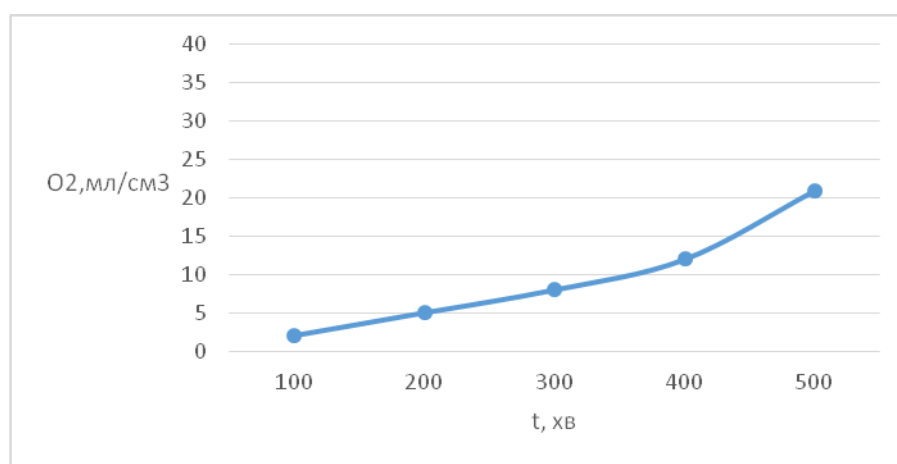


Рис. 2. Поглинання кисню при 423 К з комплексом Ni²⁺

Суттєве зменшення поглинання кисню композиціями, модифікованими комплексною сполукою металу добре корелює з підвищенням стійкості композитів, зумовленим вищим рівнем адгезії зв'язки до частинок алмазу та карбіду кремнію. Зокрема, при шліфуванні виробів з твердих сплавів стійкість інструменту, що містить металокомплексний стабілізатор, підвищується в 1,3 – 1,5 рази. Відповідно, механізм цього явища полягає в підвищенні надійності утримання абразивного зерна в зв'язці.

Наявність в полімерній зв'язці координаційних зв'язків поряд з ковалентними зумовлює гібридний характер композитів внаслідок неадитивного поєднання властивостей відповідних фрагментів структури матеріалу.

Д.А. САВЧЕНКО², к.т.н., Е.А. ПАЩЕНКО², д.т.н., проф., Л.А. НУДЧЕНКО¹,
 А.Н. ЧЕРНЕНКО², О.В. ЛАЖЕВСКАЯ², к.т.н., В.С. ВИРЧЕНКО¹,
 Е.В. КУЧЕРЕНКО¹, А.В. ХАРЧЕНКО¹, С.А. ГОЛОВЧУК¹, А.Ю. КОРНУТА¹,
 С.В. СКОРОХОД¹

¹ Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

² Институт сверхтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИФЕНОЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ

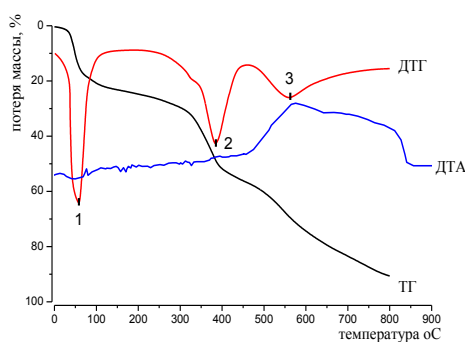
В работе представлены данные термического анализа полимеров на основе эпоксифенольных смол содержащих органический комплекс металла – ацетилацетонат меди. Показана возможность повышения термической стойкости указанных материалов на 25%.

The results of thermal analyses for polymer based on epoxyphenolic resins containing metal organic complexes – copper acetylacetonate, were presented. The increasing of thermal stability of such materials in 25% was shown.

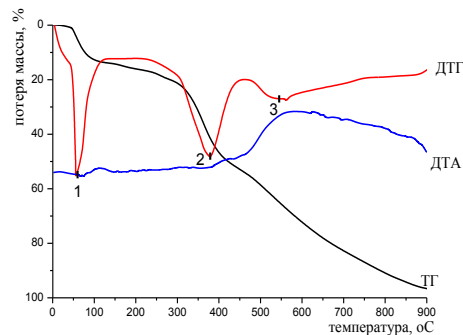
Ключевые слова: ацетилацетон, ацетилацетонат меди, эпоксифенольный полимер, термический анализ, термостойкость

В промышленности и быту существует необходимость в повышении термической стойкости изделий полученных из полимерных материалов. Достижение этой цели возможно за счет использования полимеров, содержащих определенные добавки, которые позволяют расширить температурный интервал работы соответствующего изделия. Для изделий на основе эпоксифенольных смол такими добавками могли бы служить органокомплексные соединения металлов[1, 2]. Однако конкретных данных по термической стабильности и необходимой концентрации добавок нет. Поэтому исследование термической стойкости эпоксифенольных полимеров, содержащих комплексные соединения является актуальной современной тематикой полимерного материаловедения.

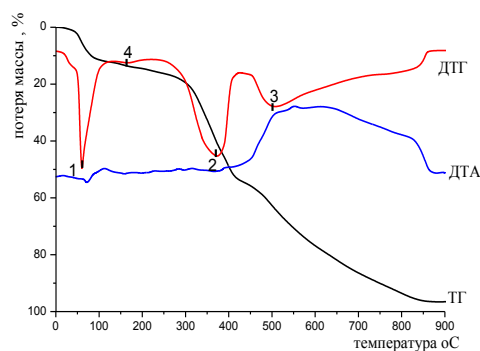
Целью данной работы было рассмотрение действия добавки ацетилацетоната меди на термическую стойкость указанного класса полимеров. Как метод исследования применялся термический анализ. Результаты анализа (ТГ-ДТГ-ДТА) даны на рис.1:



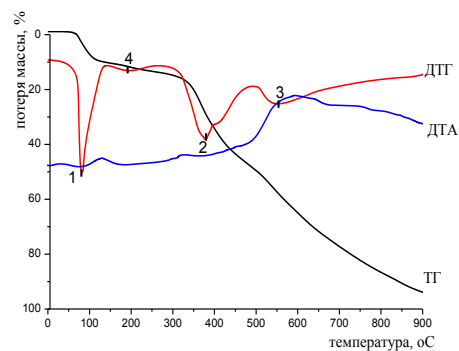
(а)



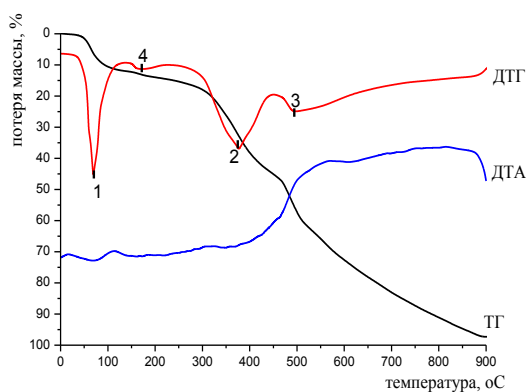
(б)



(в)



(г)



(д)

Рис. 1. Термический анализ материалов на основе эпоксифенольных полимеров:
а – материал без добавки, б, в, г, д – материал, содержащий ацетилацетонат меди 1%, 5%, 10%, 15% масс. соответственно

На всех кривых ДТГ присутствуют три основных пика потери массы:

Пик 1 – находится в районе 60–70 °С, характерен для начала реакции полимеризации эпоксифенольных полимеров. На кривых ДТА ему соответствует небольшой эндотермический эффект, связанный с уходом воды как продукта реакции эпоксидных циклов с метоксильными группами фенольных олигомеров

Пик 2 – находится в районе 370–380 °С, характерен для начала процесса деструкции полимеров.

Пик 3 – находится в районе 550–565 °С, характерен для процесса горения полимера. На что указывает большой экзотермический эффект на кривой ДТА.

Также при введении добавки ацетилацетоната меди, наблюдается появление 4ого пика потери массы:

Пик 4 – находится в районе 168–182 °С. Скорее всего, указывает на реакцию образования связей между ацетилацетонатом меди и метоксильными группами и/или эпоксидными циклами. При этом реакционноспособные группы эпоксифенольного олигомера вместо реакции друг с другом, вступают в реакцию с ацетилацетонатом меди.

Подтверждением этого можно считать близость площади пика 1 для полимеров без добавки и суммы площадей пиков 1 и 4 для полимеров с содержанием добавки от 5% до 15% по массе. А также появление пика характерного для эндотермического эффекта на кривых ДТА в том же диапазоне температур, в котором находится максимум 4ого пика.

Эффективность действия добавки ацетилацетоната можно было оценить по изменению площадей пиков 2 и 3 и смещению их максимумов на кривых ДТГ, а также по

потере массы на кривых ТГ(%) в точках, которые соответствуют максимумам пиков 2 и 3. Более эффективной считалась та композиция, для которой наблюдалось уменьшение площади пиков 2 и 3 и смещение их максимумов в сторону больших температур. Для обработки было использовано программное обеспечение Origin Pro и MagicPlot. По эффективности действия материалы можно выстроить следующий ряд(от лучшего к худшему):

Полимер+10%добавки →полимер+15%добавки →полимер+5%добавки →полимер 1% добавки →полимер без добавки

Доказательства этого представлены в таблице.

Таблица 1 – Характеристики термостойкости полимерных материалов, содержащих добавку

характеристика		концентрация добавки, %				
		0 (без добавки)	1	5	10	15
площадь пиков, усл.ед.	2 пик	5255.7	6676.02	4926.07	4593.04	6484.2
	3 пик	5207.9	3612.67	5818.86	4096.39	5259.8
Температурный максимум, °С	2 пик	385.9	382.3	378.3	379.6 и 415.3	376.8
	3 пик	563.3	551.3	507.9	567.8	496.1
Общая потеря массы, %	2 пик	52.5	40	38	28 и 33	33
	3 пик	72.5	68.5	63	58	58

Для образцов содержащих 10% добавки происходит расщепление 2 пика и соответственно процесса деструкции на две стадии, для которых характерны две отдельные температуры. При этом максимальная температура деструкции материала с 10% добавки выше на 30 градусов, чем материала без добавки, потеря массы меньше на 20%, а площадь пиков меньше в 1,2 раза. Близкими значениями потери массы обладают материалы, содержащие 15% добавки, однако температуры начала деструкции и горения ниже, чем для материалов с 10% добавки.

1% и 5% добавки уменьшают потерю массы при деструкции в среднем на 10%, но при этом температура начала деструкции, а также площади пиков, для них изменяется незначительно по сравнению с материалами без добавки. Максимальным значением потери массы и максимальными значениями площадей пиков обладают материалы, не содержащие добавку.

Вывод: в результате проведения исследований были определены термические свойства материалов, содержащих комплексные соединения меди. Было показано, что наибольшая эффективность действия добавки достигается при концентрациях 10 и 15% – происходит увеличение термической стабильности материала на 20–25%.

Список использованной литературы:

1. Li J. A composite of epoxy resin/copper (II) acetylacetonae as catalyst of copper addition on insulated substrate //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – С. 1-6.
2. Toledo D. New cobalt (II) coordination polymer based on carboxyphenyl-tpy ligand: Photoluminescence, crystal structures and magnetic properties, without orbital contribution //Journal of Coordination Chemistry. – 2018. – №. just-accepted. – С. 1-19

А.С. МАСЮК, к.т.н.; Х.В. ЛЕВИЦЬКА; Б.М. САВЧЕНКО, д.т.н., доцент;
В.Й. СКОРОХОДА, д.т.н., професор

Національний університет «Львівська політехніка», Україна, м. Львів

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЛАКТИД-ПОЛІКАПРОЛАКТОНОВИХ КОМПОЗИТІВ З ГІДРОКСИПАТИТОМ

Наведено результати реологічних досліджень полілактид-полікапролактонових композитів наповнених гідроксиапатитом. Встановлено, що полілактид-полікапролактонові композити відзначаються технологічністю під час перероблення у в'язкотекучому стані, при цьому введення полікапролатону в полілактид підвищує текучість композиту.

The results of rheological studies of polylactide-polycaprolactone composites filled with hydroxyapatite are presented. It has been established that polylactide-polycaprolactone composites are characterized by technological efficiency during processing in the viscous-fluid state, while the introduction of polycaprolactone into polylactide increases the fluidity of the composite.

Ключові слова: полілактид, полікапролактон, гідроксиапатит, реологія, композит.

Серед полімерів, які одержані з природньої сировини особливе значення мають біодеградабельні та біосумісні матеріали на основі полілактиду (ПЛА) і полікапролактону (ПКЛ). Поєднання таких полімерів в одному композиті відкриває можливості направлено регулювання їхніх властивостей, зокрема біодеградабельності та біосумісності. Такі матеріали використовуються в пакувальній галузі та особливо в медицині, зокрема для виробництва хірургічних ниток, штифтів та біомедичних імплантатів. У цей же час, для біомедичних імплантатів використовують полімерні композити з гідроксиапатитом (ГА). Вибір ГА обумовлений його властивостями та складом, який максимально близький до хімічного складу кісткової тканини.

Для виготовлення литевих і екструзійних виробів на основі полілактид-полікапролактонових композитів велике значення матимуть їх теплофізичні та технологічні властивості під час перероблення у в'язкотекучому стані. Тому дослідження реологічних характеристик композитів на основі полімерів з різною температурою переходу у в'язкотекучий стан (для ПЛА – 190-210 °С, для ПКЛ – 58-60 °С) та вплив на них вмісту наповнювача – гідроксиапатиту є актуальним завданням.

Виявлено, що введення ГА в полілактид призводить до зменшення текучості композиту, зокрема значення показника текучості розплаву (ПТР) під час додавання 3,5 мас % і 10 мас % гідроксиапатиту становить 6,4 г/10 хв і 4,8 г/10 хв відповідно, ПТР ненаповненого ПЛА – 9,5 г/10 хв. Для регулювання технологічних і експлуатаційних властивостей полілактидних матеріалів, зокрема їх текучості і, відповідно, їх здатності до перероблення додавали такий біосумісний біодеградабельний полімер, як полікапролактон, який добре суміщається з ПЛА і проявляє пластифікуючі властивості. Так, значення ПТР композицій за вмісту ПКЛ 1, 2 і 10 мас % становить відповідно 17,1; 21,9 і 28,4 г/10 хв. Отримані значення ПТР та характер кривих течій підтверджують пластифікуючий ефект полікапролактону. Для ПЛА-ПКЛ композитів з ГА закономірно також спостерігається зміна текучості композиту, так за вмісту ГА 3,5 мас % і ПКЛ 2 мас % значення ПТР становить 10,2 г/10хв.

O.V. MYRONYUK, Ph. D., A.V. KHARCHENKO, X. LI, NARIGELE

National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ukraine, Kyiv

WAYS OF SYNTHESIS OF SILICON PARTICLES WITH PREDETERMINED SIZE AND MORPHOLOGY BY THE STOBER PROCESS

Для синтезу частинок діоксиду кремнію з мінімальними розмірами важливим є правильний підхід до регулювання параметрів процесу. У даній роботі були проаналізовані основні параметри Штобер-процесу і можливі шляхи впливу на процес для отримання заданого розміру частинок SiO₂. Розглянуто вплив термодинамічної якості розчинника на розміри і морфологію частинок продукту з точки зору підходу Хансена.

For the synthesis of the silica particles with a minimum size is important right approach to the regulation of process parameters. In this paper, the main parameters of the Stober process and possible ways of influencing the process for obtaining a given particle size of SiO₂ were analyzed. The influence of the thermodynamic quality of the solvent on the size and morphology of the product particles is considered from the point of view of Hansen's approach.

Key words: silica nanoparticles, Stober process, Hansen's approach, solvent varying method.

Particles of silica dioxide have always been quite in demand in the industry. Since recently more attention has been paid to nanoparticles and, as a consequence, to the materials that have them in their composition, interest has also increased in the synthesis of silica nanoparticles. There are several ways to synthesize SiO₂ nanoparticles, such as the pyrogenic method, under the action of laser radiation, from the rice husks [1], Stober process [2]. One-step method of the Stober allows obtaining particles from hundreds of nanometers to micrometers. Rather simple components are used in the synthesis process, and the resulting particle size can be adjusted in the desired direction, changing the synthesis parameters.

The main factors influencing the particle size obtained are the temperature of the process, the change in the ratio of the participants in the reaction, the change in the polarity of the reaction medium.

For the temperature factor, the rule holds: with increasing temperature, the particle size decreases [3]. This is due to the fact that with increasing temperature the rate of nucleation is increased, respectively, at high speed nucleating particle size decreases.

If we talk about the concentration of participants in the reaction, the following statements are true.

The particle size increases with increasing TEOS concentration to a certain point, after which, a further increase in concentration almost does not change the size of the particles obtained (the exact values depend on the component content of the remaining participants in the process) [4]. Since TEOS is the source of the monomer for subsequent condensation reactions, its concentration determines the concentration of embryos/primary particles present in the system. However, when the solution is strongly supersaturated with tetraethoxysilane, the polydispersity of the particle size distribution is significantly increased.

In the Stober process, ammonia is used as a pH regulator of the medium. The dependence of the size on the NH₃ concentration has an extreme character with a pronounced maximum.

As the amount of H₂O (M) increases, the particle size increases to a certain peak, after which, with a further increase in concentration, the particle size slowly decreases [5].

As the volume of the solvent rises, the particle size increases. The influence of such a factor as the polarity of the solvent in the literature is not considered enough, since all the judgments on this topic are based on the studies of one homologous series of saturated

monohydric alcohols [6]. In particular, the particle size decreases with increasing dielectric permittivity of the solvent.

In this paper, we considered the question from the standpoint of Hansen's approach. During the Stober process, it were used a number of systems wherein as solvent was used a number of solvent mixtures with various thermodynamic parameters. It should be noted that the change in the thermodynamic quality of the solvent, has an impact not only on the particle size but also on their morphology.

A study of the morphology of the reaction products showed that an increase in the particle size is observed in the transition from a more polar solvent (isopropanol) to less polar (tetrahydrofuran, xylene) (Fig. 1).

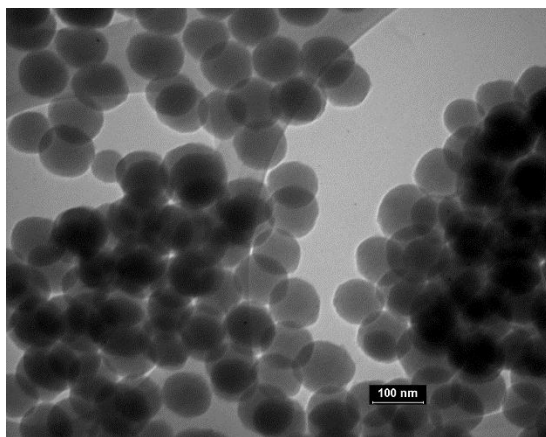


Fig. 1. Silicon dioxide particles obtained using pure isopropanol as a solvent, 110 nm.

In the region of 80-20% (polar - nonpolar solvent, respectively), the size increases gradually while the shape remains spherical (Fig. 2.).

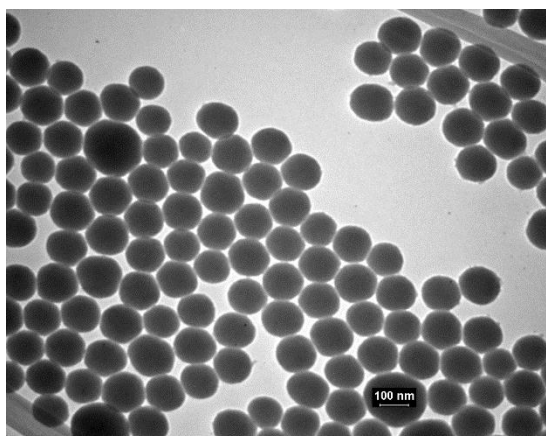


Fig. 2. Use as a solvent in the Stober process a mixture of isopropanol-tetrahydrofuran (80-20%, respectively), 139 nm.

When this ratio is exceeded, the form changes to a quasispherical one and, the less nonpolar the medium is, the more pronounced is the deviation of the form from the sphere. Along with this, aggregation occurs, the formation of bridges between the particles (Fig. 3).

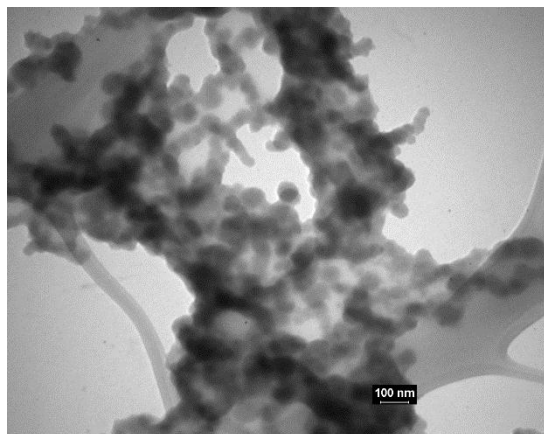


Fig. 3. Using as a solvent a mixture of isopropanol-xylene (60-40%, respectively)

For example, when using up to 60% of xylene in a mixture with isopropyl alcohol, the particle size increases up to 10 times (Fig. 4.).

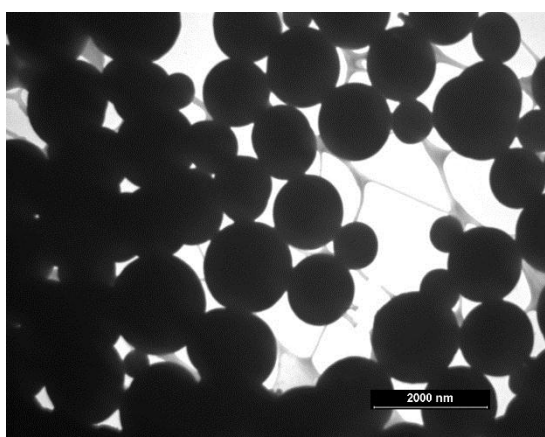


Fig. 4. Using as a solvent a mixture of isopropanol-tetrahydrofuran (20-80%, respectively)

As a result of the studies carried out, the data of earlier works were confirmed, namely, that with increasing polarity, the size of the particles obtained decreases. The morphology of particles has been studied, it was shown that when the polarity of the solvent decreases, the geometry of the particles changes from spherical ones with a sufficiently polar solvent to aggregative structures composed of particles of irregular shape.

References:

1. Способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи [Электронный ресурс] / Л. А. Земнухова, В. И. Сергиенко, В. С. Каган, Г. А. Федорищева // FindPatent.ru. – 2015. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.findpatent.ru/patent/206/2061656.html>.
2. Stober, W. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range / W. Stober, A. Fink, E. Bohn // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1968. – Vol. 26. – P. 62–69.
3. Meier, M. Synthesis of nanometric silica particles via a modified Stöber synthesis route / M. Meier, J. Ungerer, M. Klinge // *Colloids and Surfaces A*. – 2018. – Vol. 538. – P. 559–564.
4. Ibrahim, I. A. M. Preparation of spherical silica nanoparticles / I. A. M. Ibrahim, A. A. F. Zikry, M. A. Sharaf // *Journal of American Science*. – 2010. – Vol. 6(11). – P. 985–89.
5. Wang, X-D. Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetraethyl-orthosilicate / X-D. Wang, Z-X. Shen, T. Sang, X-B. Cheng, M-F. Li, L-Y. Chen, Z-S. Wang // *Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 341, Issue 1. – P. 23–29.
6. Wang, H-C. Analysis of Parameters and Interaction / H-C. Wang, C-Y. Wu, C-C. Chung // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – Vol. 45. – P. 8043–8048.

Д.А. САВЧЕНКО², к.т.н., Е.А. ПАЩЕНКО², д.т.н., проф., Л.А. НУДЧЕНКО¹,
А.Н. ЧЕРНЕНКО², О.В. ЛАЖЕВСКАЯ², к.т.н., В.С. ВИРЧЕНКО¹,
Е.В. КУЧЕРЕНКО¹, А.В. ХАРЧЕНКО¹, С.А. ГОЛОВЧУК¹, А.Ю. КОРНУТА¹,
С.В. СКОРОХОД¹

¹ Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

² Институт сверхтвердых материалов имени В.М. Бакуля НАН Украины

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ АНИОННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СОЛЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ И ЧАСТИЦ В ОЛИГОФЕНОЛЯТАХ ВАНАДИЯ, ЖЕЛЕЗА И МЕДИ

В работе рассмотрено влияние хлорид-, сульфат-, ацетат-, нитрат-анионов на процесс образования неорганических фрагментов олигофенолятов, а именно – ионов и кластеров ванадия, железа, меди. Показано, что использование хлорид-анионов увеличивает количество металла, находящегося в кластерной форме.

The influence of chloride-, sulfate-, acetate-, nitrate-anions on inorganic fragments formation in oligophenolates was investigated. Particularly the affection of anions on formation of clusters and particles of vanadium, copper and iron was proved. The usage of chloride-anions increase the quantity of metal clusters in polymer

Ключевые слова: кластер, частица, олигофенолят, ванадий, железо, медь

Свойства материалов, в частности полимеров, определяются как их химической составом, так и предысторией их создания. Влияние последнего фактора, особенно заметно, когда речь идет о высокомолекулярных соединениях (молекулярная масса которых больше 10000), которые получены из олигомерных соединений (молекулярная масса от 8000–10000). В свою очередь, процесс получения и исходные вещества для синтеза олигомеров влияют на его структуру и свойства, а значит и в дальнейшем на эти же параметры для полимеров. Поэтому изучение и понимание, начальных условий формирования олигомеров важно в каждом случае использования их как исходных соединений для полимеров.

Цель данной работы – изучить влияние аниона, входящего в состав солей ванадия, железа, меди на структуру неорганических фрагментов как части гибридных органо-неорганических олигофенолятов.

Исходя из литературных данных [1–3] наиболее высокими механическими свойствами характеризовались металлополимеры за основу которых, были использованы соединения металлов, в которых анионом служили сульфат, хлорид, ацетат. Авторами работы было показано, что природа аниона влияет на то, в каком виде присутствует металл в материале – в кластерной или ионной форме или в обеих формах одновременно. По их мнению, наиболее перспективными, с точки зрения механических свойств, являются материалы, в которых металл, содержится в кластерной форме. Нами было исследовано влияние ионной поляризуемости аниона на содержание указанных форм металла в олигофеноляте. Для этого использовались водные растворы хлоридов, нитратов, ацетатов и сульфатов ванадия, железа и меди (с концентрацией соли 15 г/л) и раствор олигофенилена (100 г/л). Растворы содержащие соответствующий анион и катион металла сливались с раствором гидрохинона при температуре 323 К (50 °С), после чего в течение 10 мин образовывался обильный осадок, который отфильтровывался от остатков начальных соединений, не вступивших в реакцию, и высушивался. Качественно оценить

состояние металла находящегося в ионной и кластерной форме удалось при использовании УФ-спектроскопии. Ее результаты представлены на рис.1.

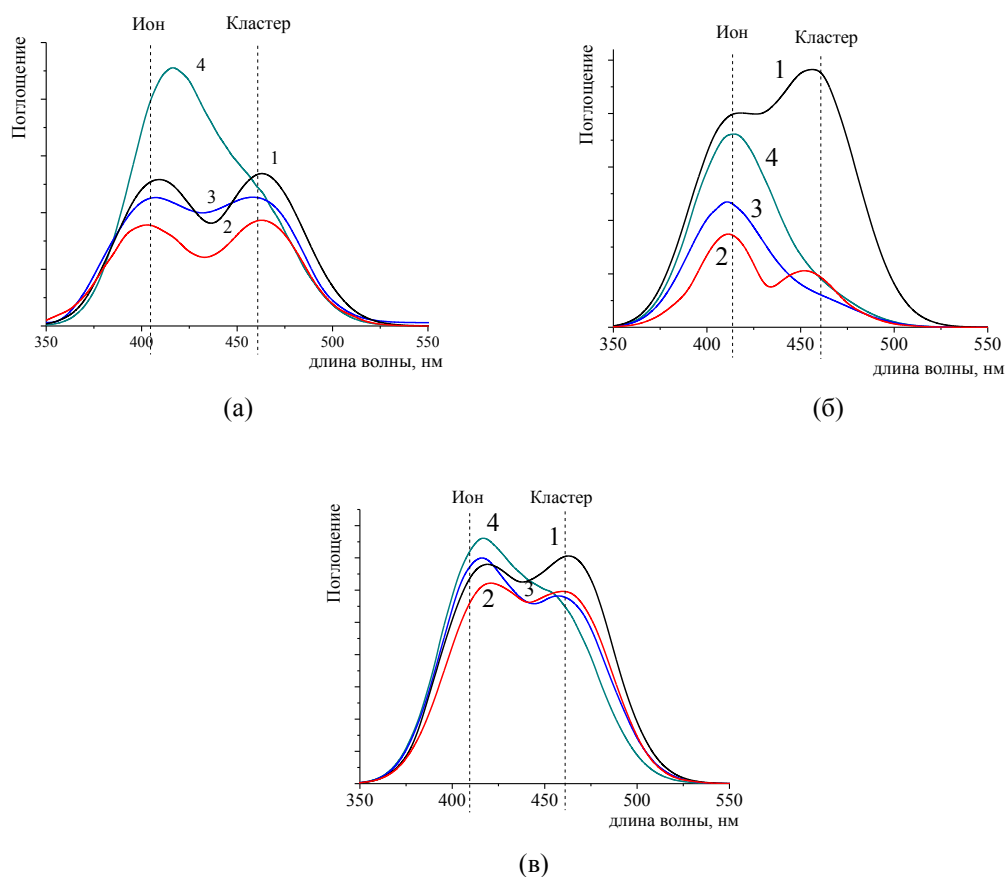


Рис. 1. Содержание ванадия (а), железа (б) меди (в) в кластерной и ионной форме в олигофеноляте при использовании хлорид-(1), нитрат-(2), сульфат-(3), ацетат-аниона (4)

Можно видеть, что использование различных видов анионов приводит к разному соотношению ионной и кластерной формы в материале. Результаты исследования доли металла, содержащегося в кластерной форме, представлены в табл.2.

Таблица 2 – Доля металла находящегося в металлоолигомере в кластерной форме (в скобках указана ионная поляризуемость анионов [1–3])

Металл в составе олигомера	Вид аниона, входящего в начальное соединение металла			
	хлорид-анион (2,18 Å ³)	нитрат-анион (4,67 Å ³)	сульфат-анион (7,1 Å ³)	ацетат-анион (44,43 Å ³)
Доля металла в кластерной форме в олигомере				
ванадий	0,56	0,53	0,51	0,24
железо	0,67	0,48	0,44	0,11
медь	0,55	0,50	0,49	0,44

Представленные данные свидетельствуют о том, что уменьшение поляризуемости аниона приводит к увеличению количества металла, находящегося в кластерной форме в олигомере. Наибольшая доля металла, находящегося в кластерной форме в олигомере, достигается при использовании хлорид-аниона (2,18 Å³). Поэтому в дальнейших экспериментах были использованы именно хлориды металла.

Подтвердить существование металла именно в кластерной форме в металлоолигомере, а не в форме частиц можно с помощью масс-спектрометрии. Известно [4], что материалы, содержащие кластеры металла, при разрушении под действием ионной пушки масс-спектрометров дают кластеры меньших размеров с четким количеством атомов в кластере (с т.н. «магическим числом»), количество атомов в таких кластерах, для разных металлов, в целом, одинаковое. Были получены спектры металлоолигомеров на основе выбранного ряда металлов, а также спектры олигомеров, содержащие хлориды этих металлов. Масс-спектры металлоолигомера на основе ванадия и олигофенилена, содержащего хлорид ванадия, в виде частиц представлены на рис. 2.

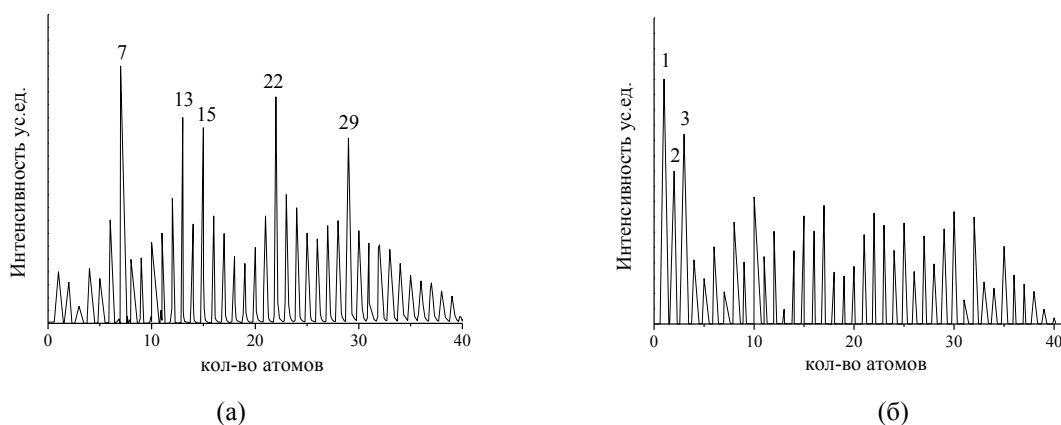


Рис. 2. Масс-спектры металлоолигомера, содержащие кластеры ванадия (а) и олигофенилена, содержащего хлорид ванадия, в форме частиц (б)

На спектрах видно, что при деструкции металлоолигомеров (рис. 2, а), преобладают кластеры с 7, 13, 15, 22, 29 атомами в них, что характерно именно для металла, находящегося в кластерной форме в материале. Подобные спектры были получены и для металлоолигомеров на основе железа, меди, полученных из соответствующих хлоридов. При деструкции олигофениленов, содержащих просто хлориды металлов (рис. 2, б), преобладают кластеры с 1, 2, 3 атомами – это является характерной чертой материалов, в которых металл находится в виде частиц.

Выводы:

Таким образом, исследованы процессы, происходящие при синтезе гибридных олигомеров из класса полифениленов с содержанием моно- и полиядерных комплексов переходных металлов.

В результате выполнения работы показано, что физико-химическая природа аниона в составе солей металлов определяет положение равновесия между ионами и кластерами в составе синтезированных олигомеров, причем уменьшение поляризуемости аниона в 11,3 раза приводит к увеличению в 2,3–3,2 раза частиц металла, которые находятся в олигомере в виде кластера.

Список использованной литературы:

1. Помогайло А.Д., Уфлянд И. Е. Макромолекулярные металлохелаты./ А.Д. Помогайло, И.Е. Уфлянд – Москва: Химия, 1991. – 304 с.
2. Петров Ю.И., Ген М.Я. Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров, М.Я. Ген – Москва: Наука, 1986. – 368 с.
3. Pomogailo A.D. Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers / A. D. Pomogailo, V.S. Savost'yanov – Florida: CRC press, 1994. – 166 p.
4. Едаменко О.Д. Нанонаполненные полимерные композиционные радиационно-защитные материалы авиационно-космического назначения / О.Д. Едаменко, И.В. Соколинский, Р.Н. Ястребинский // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 128.

Д.С. КАТРУК; О.В. ПАРАЦАК; В.Є. ЛЕВИЦЬКИЙ, д.т.н., професор

Національний університет «Львівська політехніка», Україна, м. Львів

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІЕСТЕРНИХ СМОЛ ТА ДРІБНОДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Встановлено вплив полімерного модифікатора (полівінілхлориду) та дрібнодисперсних наповнювачів на теплофізичні і фізико-механічні властивості поліестерних матеріалів. Введення полівінілхлориду і кальцію карбонату або алюмінію оксиду сприяє підвищенню поверхневої твердості, теплостійкості за Віка і ударної в'язкості модифікованих поліестерних композитів.

The influence of polymer modifier (polyvinyl chloride) and finely dispersed filler on the thermophysical and physico-mechanical properties of polyester materials have been investigated. The introduction of polyvinyl chloride and calcium carbonate or aluminum oxide contributes to increasing of the surface hardness, Vicat softening point and the impact viscosity of modified polyester composites.

Ключові слова: поліестерний композит, полівінілхлорид, модифікатор, наповнювач, теплостійкість.

Для модифікування ненасичених поліестерних смол технологічно і економічно обґрунтованими є фізичні методи, які базуються на суміщенні поліестерів з олігомерами іншої природи та з високомолекулярними сполуками. Поряд з цим, введення дрібнодисперсних наповнювачів, зокрема кальцію карбонату (CaCO_3) і алюмінію оксиду (Al_2O_3), в поліестерну композицію дозволить направлено регулювати технологічні і експлуатаційні властивості модифікованих композитів.

У роботі досліджували вплив полімерного модифікатора полівінілхлориду (ПВХ) та дрібнодисперсних наповнювачів, зокрема CaCO_3 і Al_2O_3 , на теплофізичні і фізико-механічні властивості, термічну стійкість, значення технологічної усадки та показники ударної в'язкості модифікованих поліестерних матеріалів.

Встановлено, що введення неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів, незалежно від їх природи, сприяє зростанню значень поверхневої твердості на 55 – 60 МПа, а також твердості за Брінелем. Однак, композити з полімерним модифікатором відзначаються дещо нижчими значеннями твердості, що, очевидно, є наслідком зміни поверхневих характеристик композиту. Слід відзначити, що композити з CaCO_3 , на відміну від композитів з Al_2O_3 , характеризуються підвищеними значеннями теплостійкості за Віка. Модифіковані поліестерні матеріали з дрібнодисперсними наповнювачами CaCO_3 і Al_2O_3 відзначаються зниженими значеннями технологічної усадки, які становлять 5,6 і 5,8 % відповідно. Виявлено, що показники ударної в'язкості як модифікованих, так і немодифікованих поліестерних матеріалів за введення наповнювачів незалежно від їх природи зростають з 12,2 кДж/м² (для поліестерної смоли) до 27,1 і 35,9 кДж/м² (для наповненої CaCO_3 і Al_2O_3 відповідно).

За результатами комплексного термічного аналізу виявлено, що для модифікованих поліестерних матеріалів характерне багатостадійне проходження процесу термолізу. Матеріали з кальцію карбонатом відзначаються вищою термостійкістю, що пояснюється інгібуючим впливом CaCO_3 на процес термічного розкладу ПВХ завдяки його здатності адсорбувати на своїй поверхні продукти термолізу. Композити, що містять Al_2O_3 найбільш інтенсивно втрачають масу та характеризуються появою екстремуму на кривих ДТА (292 °C), що, є наслідком промотуючого впливу наповнювача на процеси дегідрохлорування ПВХ.

X. LI¹, NARIGELE¹, A.V. KHARCHENKO², S. ZENG¹, O.V. MYRONYUK²¹Inner Mongolia University²National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"**THE CUO-CEO₂ SIO₂ CATALYST PROPERTIES FOR CO-PROX REACTION IN H₂-RICH ATMOSPHERE**

The most effective catalyst in H₂-rich atmosphere for CO-PROX reaction is the CuO-CeO₂ catalysts. In this experiment, a series of CuO-CeO₂@SiO₂ catalyst with different ratio of CuO and CeO₂ had been synthesized by two-step hydro-thermal method and impregnation method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), surface area analysis (BET), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and catalytic-performance test for CO-PROX reaction in H₂-rich atmosphere. The results showed that CuO-CeO₂@SiO₂ catalysts had large specific surface area. Whether the ratio of CuO and CeO₂ is higher or lower, the performance of the catalysts will be influenced, with the CeO₂@SiO₂ having been covered by CuO, the performance of which is not ideal with the higher ratio, with the same result of the lower ratio for the small amount of the CuO. The results showed that CuO-CeO₂@SiO₂ catalysts had better performance when the ratio of CuO and CeO₂ was 3:7.

Key words: hydro-thermal method; CuO-CeO₂ catalysts; CO; PROX; H₂

At present, the energy efficiency conversion of the internal combustion engine we use needs to be limited by the "Carnot Cycle", the conversion efficiency is low, and it requires burning to generate a large amount of greenhouse gases and respirable fine particles. There is a great deal of damage to human health and the ecological environment. Fuel cells that directly react fuels and oxidants to convert chemical energy into internal energy and electric energy are receiving increasing attention. And its outstanding advantages of environmental protection, low noise, and high safety are considered safe and reliable power generation technology [1-4]

The hydrogen fuel of the PEMFC is usually derived from a fuel reforming system. The reformed gas usually contains 45% to 75% H₂, 15% to 25% CO₂, 0.5% to 2% CO, a small amount of H₂O and N₂ [6-10]. CO has a strong affinity for Pt and can occupy the active site of Pt and cover on its surface, preventing the further development of hydrogen, while it cannot oxidize CO under the working conditions of PEMFC ($\leq 120^{\circ}\text{C}$). In short, CO is toxic to Pt electrodes [6-11]. The most extensive method currently used to selectively remove high purity H₂ contains a minimum amount of CO is to use a separate gas purification unit [11]. In contrast, preferential oxidation (PROX) removal of CO is considered to be the most practical. Since the CO in the feed gas poisons the Pt electrode of the fuel cell, the CO content in the hydrogen-rich gas must be controlled below 100 ppm. [1-5] That is, control within 0.001% to 0.01% [6-11].

CO-Preferential Oxidation (CO-PROX) is the catalyst that is added to the hydrogen-enriched gas and preferentially oxidizes the CO. At present, precious metal Pt catalysts have reached some commercial applications, but in the actual process, due to economic reasons, they are still subject to partial restrictions, such as their expensive prices and scarce raw materials.

Catalysts for CO-PROX include supported noble metal catalysts, nanogold catalysts, and conventional metals based on CuO-CeO₂ and their oxide catalysts [12]. The low price of CuO-CeO₂ has become a hot topic [13-15]. On the basis of the CuO-CeO₂ catalyst, the performance of the catalyst can be improved by carrying out loading or changing the morphology of the catalyst [16-18]. The counter-supported CeO₂-CuO catalyst for CO-PROX was proposed by Honés in 2010 to widen the temperature window for complete CO conversion and increase catalyst selectivity. CuO-CeO₂ catalysts with different CuO loadings were prepared by Caputo et al. by impregnation. It was found that when the content of CuO is at an optimal ratio, the catalytic performance of the catalyst is optimal [19-21].

In this study, two-step hydrothermal method and impregnation method were used to prepare catalysts with small particles of CuO supported on CeO₂@ SiO₂. Simultaneously, the SiO₂ layer had corresponding protective effect on Ce, which was expected to improve the stability of the catalyst. In addition, the specific surface area of the catalyst can be increased, and the load of the active component can be increased. The purpose of this study was to investigate the effect of different loadings on the performance of CuO-CeO₂@ SiO₂ and the effect of CO conversion at 35 to 215°C. The synergy between CuO and CeO₂ was explored by varying the molar ratio of copper cerium.

Two-step hydrothermal method and impregnation method were used to synthesize CeO₂ precursors. 0.71 g of glucose powder was dissolved in 57 ml of distilled water. Transferred to a 100 ml hydrothermal autoclave and placed in an oven at a reaction temperature of 180 °C for a reaction time of 4 hours. After cooling to room temperature, 1.14 g of cesium acetate was added and rapidly stirred for 2 hours. After being placed in the oven again, the reaction was performed at 180 °C for 12 hours. After cooling to room temperature, the solution in the autoclave was transferred to a centrifuge tube, washed by centrifugation several times (water washing, alcohol washing) and dried at 80°C for 8 hours.

A certain amount of the prepared CeO₂ was added to a 500 ml three-necked flask, an appropriate amount of absolute ethanol and distilled water were added, then an appropriate amount of CTAB was added, and the mixture was stirred with ammonia for 30 minutes and then sonicated for 30 minutes. TEOS was added dropwise to the solution while maintaining agitation, maintaining the rate of addition at 30 drops per hour. After 8 hours of reaction, the solution was transferred to a centrifuge tube, washed by centrifugation several times (water washing, alcohol washing) and dried at 80°C for 8 hours. The resulting product was raised to 600°C at a ramp rate of 2°C per minute in a muffle furnace and maintained at room temperature for 6 hours. Get CeO₂@SiO₂

CuO-CeO₂@SiO₂ was prepared by impregnation method. The appropriate amount of copper acetate and anhydrous ethanol were added to the small beaker, stirred for 15 minutes, sonicated for 15 minutes, and then the prepared CeO₂@SiO₂ carrier was added, stirred for 15 minutes and ultrasound for 15 minutes. Three times, aging at room temperature for 24 hours and drying at 80°C for 8 hours, the resulting product was calcined in a muffle furnace at 600°C for 6 hours (to a temperature of 2°C per minute up to 600°C) and lowered to room temperature. CuO-CeO₂@SiO₂ was obtained.

Table 1 - Samples

Sample	CeO ₂	CuO
60CuO-CeO ₂ @SiO ₂	4	6
50CuO-CeO ₂ @SiO ₂	5	5
40CuO-CeO ₂ @SiO ₂	6	4
30CuO-CeO ₂ @SiO ₂	7	3
20CuO-CeO ₂ @SiO ₂	8	2

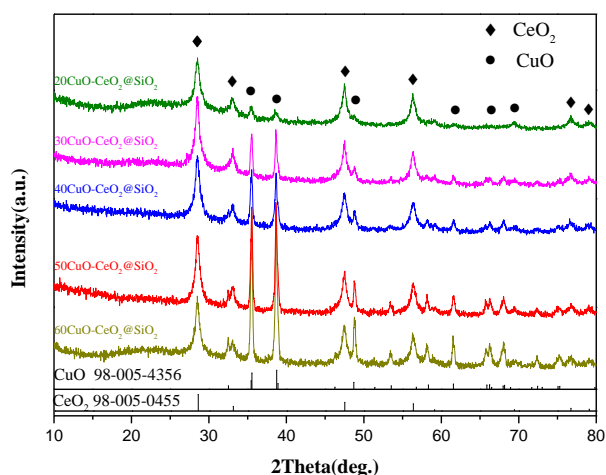


Fig. 1. XRD test

The XRD pattern of the catalyst was refined with the X'pert HighScore Plus software, and the upper five groups were used as catalyst XRD data after plotting with Origin 8.5. The corresponding card was marked in the scale below (PDF#98-005-4356). And PDF#98-005-0455 we can see. Peaks at 2Theta of 28.5°, 33.3°, 47.3°, and 56.4° correspond to the (111), (200), (220), and (311) facets of CeO₂ for a typical cubic fluorite structure (PDF#98-005) -4356) Characteristic peaks. The peaks at 2Theta of 35.6 ° and 39.0 ° correspond to the characteristic peaks of the (002) and (111) planes (PDF#98-005-0455) of monoclinic CuO. When 2Theta is around 20°, there is a broad peak, which is a characteristic peak of SiO₂. As can be seen from the figure, as the amount of CuO is increasing, the peak of CuO is continuously enhanced and the crystallinity is improved. At the same time, the CeO₂ peak intensity is basically unchanged, indicating that the particle size and crystallinity of CeO₂ in each catalyst are basically the same.

Table 2 - Experiment results

Ratio of Cu and Ce	CuO Lattice parameters			CeO ₂ Lattice parameter s	Crystal surface spacing		Particle size	
					CuO (nm)	CeO ₂ (nm)	d(CuO) (nm)	d(CeO ₂) (nm)
6:4	4.6855	3.4251	5.1323	5.4111	2.3285	3.1288	39.7193	12.4295
5:5	4.6855	3.4254	5.1326	5.4108	2.3283	3.1279	42.3142	12.7800
4:6	4.6830	3.4276	5.1321	5.4119	2.3291	3.1296	38.9100	7.8169
3:7	4.6831	3.4238	5.1305	5.4075	2.3284	3.1230	31.2356	7.8138
2:8	4.6778	3.4308	5.1239	5.4071	2.3310	3.1319	25.4533	6.5219

The Scherrer formula was used to analyze the structure of the catalyst. The characteristic diffraction peaks of lanthanum oxide (111) and copper oxide (111) were used to calculate the grain size. The specific formula is as follows:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

Where $K = 0.89$; β is the full width at half maximum; λ is the X-ray wavelength and the value is 1.5406 Å; θ is the diffraction angle of the test.

The above table is calculated from the (111) crystal plane of CuO and the (111) mirror surface of CeO₂, and from the above table, when the copper to ruthenium ratio continuously decreases, the particle diameters of CuO and CeO₂ decrease to some extent, indicating that when the catalyst When the content of CuO is small, the dispersibility of the substance is good. The unit cell parameters of CeO₂ in all kinds of catalysts have a certain amount of reduction. It is speculated that the Cu ions may enter into the CeO₂ lattice at the Cu crucible contact surface, resulting in the reduction of the CeO₂ cell parameters.

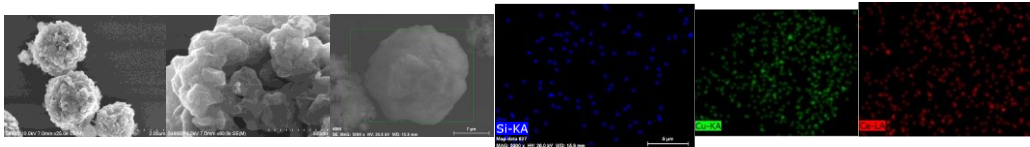


Fig. 2. SEM and EDS test

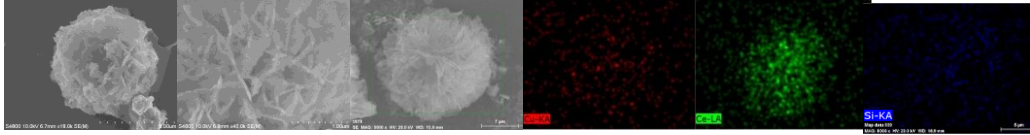


Fig. 3. 60CuO-CeO₂@SiO₂

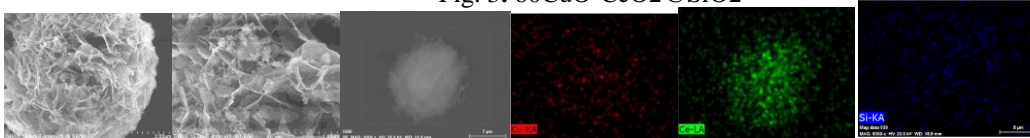


Fig. 4. 30CuO-CeO₂@SiO₂

As can be seen from the figure, the catalyst 60CuO-CeO₂@SiO₂, CuO agglomeration is serious, the entire surface is basically covered by CuO, and CuO agglomeration phenomenon is more obvious, EDS spectrum shows a large amount of CuO on the surface, SiO₂ on the surface less. According to the XRD data, the particle size of CuO is larger, while the particle size of CeO₂ is smaller, and a part of CeO₂ is exposed on the surface. The catalyst 30CuO-CeO₂@SiO₂ shows that the catalyst is obviously spheroid, and there are irregular small particles on the edge of the flower bulb. At the same time, from the distribution diagram of each element of the EDS spectrum, it can be seen that the composition of CeO₂ The main body of the bulb is CuO, and the SiO₂ is scattered in the gap of the bulb. The SEM scan of catalyst 20CuO-CeO₂@SiO₂ clearly shows that the flower is spherical and the shape of the catalyst is 30CuO-CeO₂@SiO₂. The CuO dispersion on the surface is good and the agglomeration is reduced. From the SEM images of the catalyst 30CuO-CeO₂@SiO₂ and the catalyst 20CuO-CeO₂@SiO₂, it can be seen that CeO₂ is exposed on the outside and contacts with CuO, thereby confirming that SiO₂ is incompletely encapsulated.

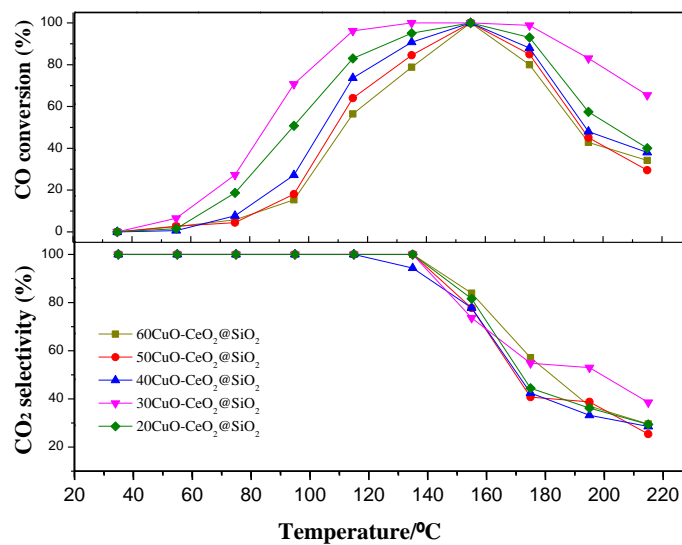


Fig. 5. Catalytic Performance Analysis of Catalysts

The graph shows the changes in the activity and selectivity of the catalyst in the hydrogen-enriched CO preferentially plotted against the temperature with the Origin 8.5 plot. It can be seen from the figure that the CO conversion rate increases linearly from 35°C to 105°C, but the activity of the 30CuO-CeO₂@SiO₂ catalyst is better than that of the other catalysts; the catalyst of 30CuO-CeO₂@SiO₂ starts from 115°C. The platform area began to appear until 175 °C, and a 60 °C platform area appeared. It was also obviously better than other ratio catalysts and could maintain good activity at the high temperature end. The CO conversion rate was basically maintained at 100%. Widened the fully converted temperature window. At the same time, it can be seen in the selectivity diagram that the selectivity of 30CuO-CeO₂@SiO₂ at the high temperature end is better than that of other proportional catalysts. When the loading ratio is too high, CuO agglomerates on the surface of the catalyst and the copper cerium does not contact well, resulting in lower catalytic performance. When the ratio is too low, better catalytic activity cannot be achieved because the proportion of the active component is reduced. To further explore the influence of different CuO loadings on the catalytic activity, I performed BET and TEM tests on the catalyst.

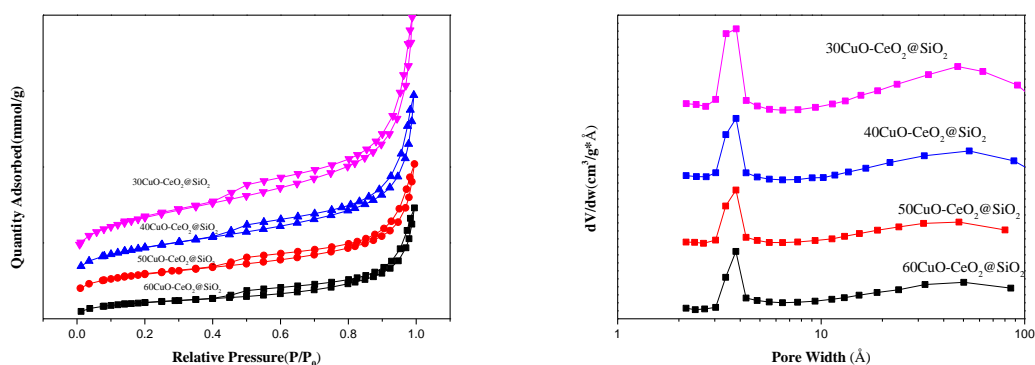


Fig. 6. BET test

Table 4 - BET test

Sample	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Average pore size(nm)
60CuO-CeO ₂ @SiO ₂	48.4513	11.32
50CuO-CeO ₂ @SiO ₂	71.4573	9.33
40CuO-CeO ₂ @SiO ₂	100.8948	10.13
30CuO-CeO ₂ @SiO ₂	133.5313	9.64

With the adsorption and desorption curve of Origin 8.5, it can be found that these four curves belong to the type IV isotherm and belong to the H4 type hysteresis loop with a narrow fracture pore structure. As the loading increases, the specific surface gradually decreases, which may be due to CuO entering the pores of the carrier.

Using the pore size distribution map of the sample of Origin 8.5, it can be found that the pore size of the sample is concentrated in about 3 to 4 nanometers. Furthermore, as the proportion of CuO decreases, pores with a pore diameter of about 50 nm gradually increase with a decrease in the proportion of CuO loading, and it is presumed that the pores of the spherical CeO₂ may be present. From the BET test results, the specific surface area increases as the content of CuO decreases, so that the CuO particles are more uniformly dispersed and the contact between the copper and ruthenium is good, so that the catalyst has better performance.

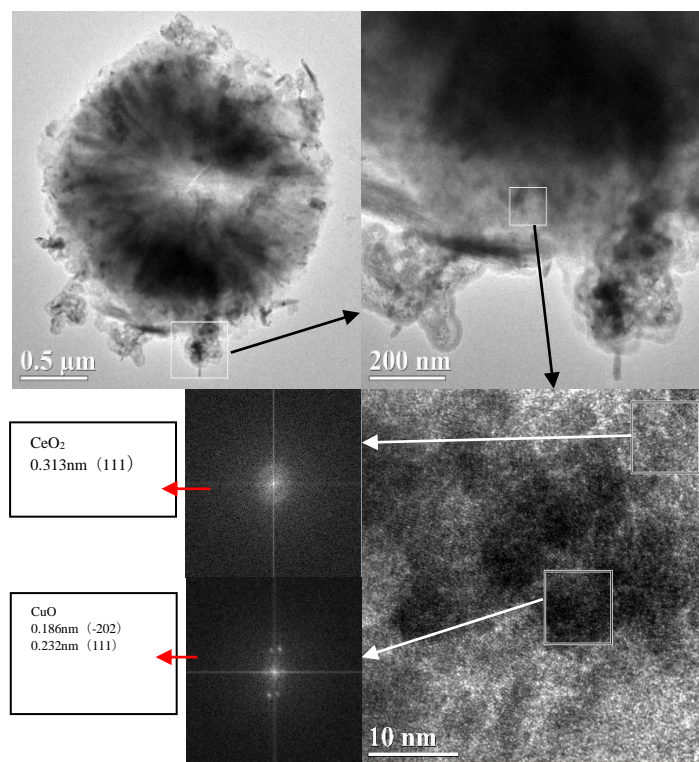


Fig. 7. TEM and HRTEM testing

The catalyst $30\text{CuO-CeO}_2@\text{SiO}_2$ was selected for TEM and HRTEM analysis and analyzed by Digital Micrograph. It can be seen from the transmission analysis that the entire catalyst is in a spherical shape with incomplete coating of SiO_2 at the outer edge and a clear exposure of CeO_2 . CuO is supported on the ribs of the flower-like catalyst so that it can contact CeO_2 better, and the SEM is further verified. The topography observed in the figure. The crystal plane spacing was calculated by Fourier diffraction and compared with the XRD data, it can be seen that most of the exposed (111) crystal planes of CeO_2 , while the copper is more of the (111) and (-202) crystal planes. . Confirms with XRD data. At the same time, it can be concluded that the middle part is mostly CeO_2 , while the outer part is CuO . According to the XRD and projection test results, the lattice spacing of CuO and CeO_2 is significantly reduced, indicating that Cu ions enter the CeO_2 lattice, so the catalytic performance is better. (Select the cards as PDF#98-005-4356 and PDF#98-005-0455.)

Conclusion: CeO_2 is incompletely encapsulated in SiO_2 , improving the stability of the catalyst. CuO is supported on the ribs of spherical $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$, and keeps the morphology and specific surface area of the catalyst larger. From the results of XRD analysis, the particle size of CeO_2 and CuO decreased with the decrease of CuO loading. From the analysis of SEM and EDS results, with the decrease of CuO loading, the agglomeration phenomenon is obvious and has a greater impact on the activity of the catalyst. Through the activity test, it can be proved that the conversion rate of CO in the temperature window of $30\text{CuO-CeO}_2@\text{SiO}_2$ at $135\text{ }^\circ\text{C}$ - $235\text{ }^\circ\text{C}$ is obviously improved, the stability is better, and the catalytic activity is the best.

This research is supported by Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Physics, Inner Mongolia University and China Scholarship Council (CSC).

References:

1. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: I. Catalyst Composition and Activity, *J. Catal.*, 1995, 153:304.

2. X. C. Zheng, X. L. Zhang, X. Y. Wang, S. R. Wang, S. H. Wu, Preparation and characterization of CuO/CeO₂ catalysts and their applications in low-temperature CO oxidation, *Appl. Catal. A*, 2005, 295:142.
3. M. F. Luo, J. M. Ma, J. Q. Lu, Y. P. Song, Y. J. Wang, High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation, *J. Catal.*, 2007, 246: 52.
4. G. B. Hoflund, S. D. Gardner, D. R. Schryer, B. T. Upchurch, E. J. Kielin, Au/MnO_x catalytic performance characteristics for low-temperature carbon monoxide oxidation, *Appl. Catal. B*, 1995, 6:117.
5. 张鑫, 徐柏庆, Au/ZrO₂ 催化剂中 ZrO₂ 的尺寸效应:1, 3—丁二烯加氢反应, *高等学校化学学报*, 2005, 26(1): 106.
6. Carrettin S, Concepcion P, Corma A, et al, Nanocrystalline CeO₂ Increases the Activity of Au for CO Oxidation by Two Orders of Magnitude, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 2538.
7. Ayastuy J L, Gurbani A, Gonzalez-Marcos M P, et al, Kinetics of Carbon Monoxide Oxidation over CuO Supported on Nanosized CeO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48: 5633.
8. Zhu Pengfei, Li Jing, Zuo Shufeng, Zhou Renxian, Preferential oxidation properties of CO in excess hydrogen over CuO-CeO₂ catalyst prepared by hydrothermal method, *Applied Surface Science*, 2008, 255: 2903.
9. Avgouropoulos G, Ioannides T, Matralis H, Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 56 (1-2): 87.
10. Liu Y, Fu Q, Stephanopoulos M F, Preferential oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ catalysts, *Catalysis Today*, 2004, 93: 241.
11. 詹姆斯·拉米尼,安德鲁·迪克斯.燃料电池系统 - 原理·设计·应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
12. Z. G. Liu, R. X. Zhou, X. M. Zheng, Preferential oxidation of CO in excess hydrogen over a nanostructured CuO-CeO₂ catalyst with high surface areas, *Catal. Commun.*, 2009, 9: 2183.
13. Cheekatamarla P K, Epling W S, Lane A M. J. *Power Sources*, 2005, 147: 178.
14. Martínez-Arias A, Hungría A B, Fernández-García M, Conesa J C, Munuera G. J. *Power Sources*, 2005, 151: 32.
15. Martínez-Arias A, Hungría A B, Munuera G, Gamarra D. *Appl. Catal. B*, 2006, 65: 207.
16. Cheekatamarla P K, Epling W S, Lane A M. J. *Power Sources*, 2005, 147: 178.
17. Martínez-Arias A, Hungría A B, Fernández-García M, Conesa J C, Munuera G. J. *Power Sources*, 2005, 151: 32.
18. Martínez-Arias A, Hungría A B, Munuera G, Gamarra D. *Appl. Catal. B*, 2006, 65: 207.
19. D. Gamarra, C. Belver, M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, Selective CO Oxidation in Excess H₂ over Copper Ceria Catalysts: Identification of Active Entities/Species, *J. AM. Chem. Soc.*, 2007, 129:12064.
20. H. L. Mai, D. S. Zhang, L. Y. Shi, T. T. Yana, H. R. Li, Highly active Ce_{1-x}Cu_xO₂ nanocomposite catalysts for the low temperature oxidation of CO, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257.
21. Hailing Mai, Dengsong Zhang, Liyi Shi, Tingting Yana, Hongrui Li, Highly active Ce_{1-x}Cu_xO₂ nanocomposite catalysts for the low temperature oxidation of CO. In *Applied Surface Science* 2011, 257(17):7551.

О.Г. КАРАНДАШОВ, аспирант, В.Л. АВРАМЕНКО, профессор, к.т.н.,
Л.Ф. ПОДГОРНАЯ, доцент, к.т.н.

Национальный Технический Университет «Харьковский Политехнический Институт»,
г. Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ

Исследована возможность использования метода инфракрасной спектроскопии для оценки полноты протекания реакции структурирования, а именно степени структурирования в эпоксидных стеклопластиковых трубах полученных методом косослойной продольно-поперечной намоткой.

The possibility of using the method infrared spectroscopy to evaluate the completeness of the course of the structuring reaction, namely the degree of structuring in epoxy glass-fiber pipes manufactured by the cross-fibred longitudinal-circumferential winding, is investigated.

Ключевые слова: конструкционные стеклопластики, степень структурирования, инфракрасная спектроскопия, оптическая плотность

Конструкционные стеклопластики нашли широкое применение в различных отраслях. Из них производят изделия разных размеров и форм: трубопроводы и реакционную аппаратуру, строительные насыпи и кровлю, корпуса автомобилей и судов, самолетов, ракет и т.д. Стеклопластики, как конструкционный материал пригодны для получения изделий цилиндрической формы [1].

Трубы из стеклопластика применяются в системах орошения и мелиорации, коллекторно-дренажных системах, как технологические магистрали трубопроводов противопожарных систем и систем водоснабжения, транспортирования химических агрессивных сред, нефтепродуктов, для газопроводов и канализационных систем, водоподъемных колонн и др [2]. Особое место среди них занимают стеклопластиковые трубы, изготовленные методом косослойной продольно-поперечной намотки (КППН). Метод КППН относится к специфическим методам формования изделий из стеклопластиков, которые характеризуются анизотропной или трансверсально-изотропной структурой [3].

Структурирование изделий происходит на оправке, специальная конструкция которой позволяет с постоянной скоростью смещать отвержденное изделие с ее поверхности. При этом, продолжительность процесса структурирования, которая складывается из времени нагрева полимерного компаунда до температуры отверждения, времени отверждения и времени охлаждения отвержденного полимерного компаунда (готового изделия), определяется скоростью вращения, длиной оправки и составляет 20-60 минут [4].

Экстремальные технологические условия структурирования стеклопластиковых труб методом КППН, а именно высокая температура и малое время протекания процесса структурирования, могут привести к его неоднородности и незавершенности, что влияет на качество получаемых изделий. Известно, что для получения стеклопластиковых изделий со стабильными, постоянными физико-механическими характеристиками их степень отверждения должна быть не меньше 92% [5]. Таким образом, возникает необходимость постоянного контроля степени структурирования при производстве стеклопластиковых труб методом КППН.

Одним из самых распространенных и доступных методов определения степени структурирования является экстракция непрореагировавших исходных веществ при помощи экстрактора Сокслета. Однако данный способ является продолжительным (не

менее 20 часов) и его применение ограничивает количество стеклопластиковых изделий прошедших контроль при непрерывном производстве. Возникает проблема оптимизации контроля степени структурирования путем уменьшения времени ее определения. Для решения этой проблемы исследована возможность использования инфракрасной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Получены ИК спектры поглощения образцов стеклопластиков с различной степенью структурирования, а так же спектр эпоксидного олигомера до начала процесса структурирования. После пересчета получены графические зависимости десятичного логарифма оптической плотности от длины волны падающего света, которые представлены на рисунках 1 и 2.

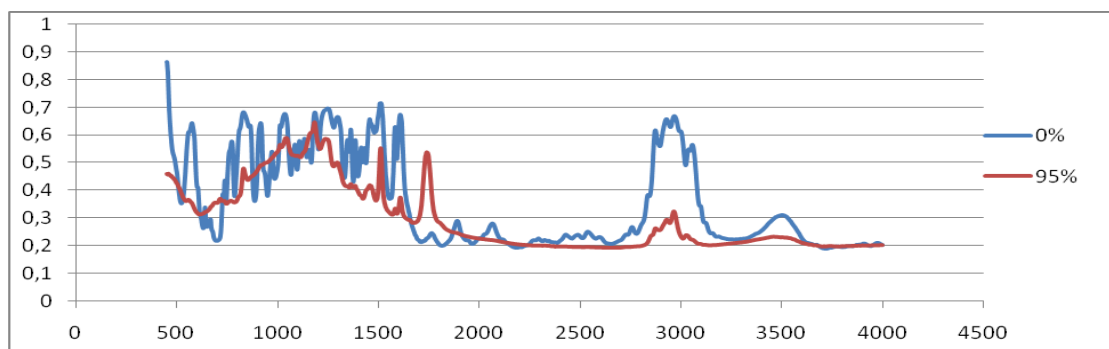


Рис. 1 Графическая зависимость десятичного логарифма оптической плотности эпоксидного олигомера до начала процесса структурирования и стеклопластикового изделия со степенью структурирования 95 % от длины волны пропускаемого света

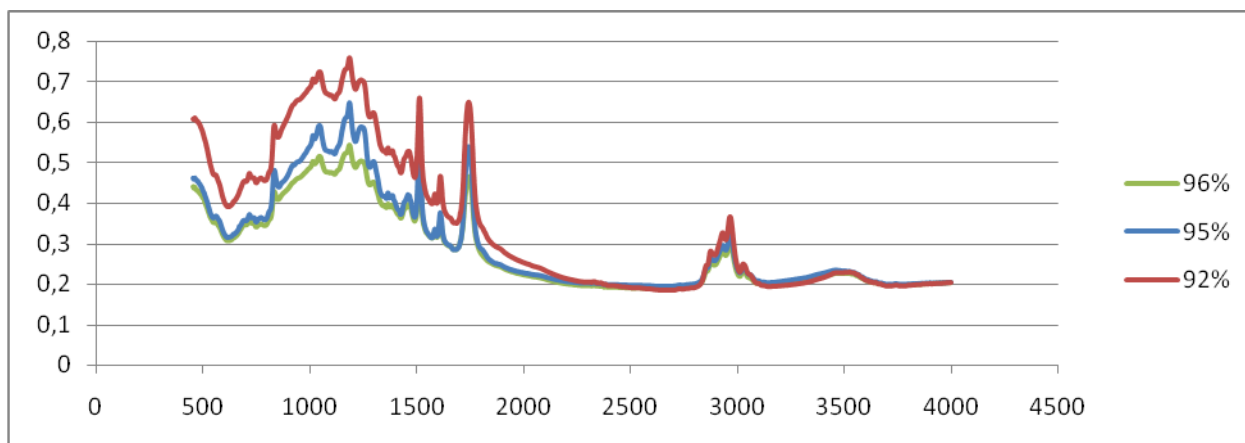


Рис. 2 Графическая зависимость десятичного логарифма оптической плотности стеклопластиковых изделий с различной степени отверждения от длины волны поглощаемого света

Графическая зависимость, изображенная на рисунке 1, показывает изменение структуры эпоксидного олигомера после окончания процесса структурирования. Из рисунка видно, что характеристические пики поглощения (деформационные колебания связей эпоксидных циклов при 830, 915 и 3057 см⁻¹) уменьшили свою оптическую плотность, что свидетельствует о протекании реакции отверждения за счет связывания эпоксидных групп, количество которых в процессе реакции уменьшается. Более детально о полноте протекания реакции структурирования можно судить, сравнивая графические зависимости оптической плотности структурированных эпоксидных компаундов стеклопластиковых труб изготовленных с различной степенью структурирования от длины волны поглощенного света. Так для изделий со степенью структурирования 96% и 95%, значения оптической плотности при характеристических пиках имеют очень близкие значения. Например, при длине волны 3057 см⁻¹ оптические плотности составляют 0,213 и

0,214 відповідно. А уже при більшій низкій ступені структуризації 92%, оптична густина при довжині хвилі 3057 см^{-1} становить 0,221. Такі ж співвідношення зберігаються і при аналізі десятичного логарифма оптичної густоти при довжинах хвиль поглиненого світла 830 і 915 см^{-1} .

Таким чином, використовуючи ІК спектроскопію можливо точне встановлення повноти і ступені структуризації, зменшення якої викликає погіршення показників фізико-механічних властивостей, і отримати характеристичну еталонну графічну залежність, використовуючи яку можна буде робити висновки про величину ступені структуризації.

Література:

1. Wang ZM. Mechanics of composite materials and structural mechanics of composite materials. Beijing: China Machine Press, 1990
2. Jamal M. Khatib (2016). Sustainability of Construction Materials (Second Edition). Elsevier: Woodhead Publing
3. Басова Н., Броя В.: Техніка переробки пластмас. Хімія, Москва 1985
4. О.Г. Карандашов, В.В. Данільцев, В.Л. Авраменко, Л.П. Підгорна.: UA 114679, 10.07.2017, Бюл.№13
5. О. Н. Karandashov, V.L. Avramenko. Studies of Thermal stability of epoxy compound for glass-fiber pipes. Chemisrty & Chemical Technology V ol. 11(1), 2017, p 61-64

UDC 544.032.

O. MYRONYK², S. BARRAT¹

¹Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, Département CP2S, (UMR CNRS 7198), 2 rue André Guinier, 5400 Nancy Cedex, France.

² Department of Chemical Technology of Composite Materials of National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”.

THERMOCHROMIC EFFECT AT ROOM TEMPERATURE OF $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ THIN FILMS

Термохромні плівки на основі $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ синтезовані з використанням реактивного магнетронного ко-розпилення з наступним випалюванням на повітрі. Структура плівок була досліджена за допомогою рентгеноструктурного аналізу. З метою оцінки термохромного ефекту $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ електричний опір та спектр пропускання плівок в ІЧ-області був записаний в діапазоні температур від 77 К до 420 К. Під час нагрівання оптична прозорість плівок в інфрачервоному діапазоні зменшується, що вказує на наявність термохромного ефекту на широкому діапазоні довжин хвиль при кімнатній температурі.

$\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ thermochromic thin films were synthesized using DC reactive magnetron co-sputtering and subsequent annealing in air. The film structure was studied by X-ray diffraction analysis. To validate the thermochromic potentiality of $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, electrical resistivity and infrared transmittance spectra were recorded for temperatures ranging from 77 K to 420 K. Upon heating, the optical transmission decreases in the infrared domain showing a thermochromic effect over a wide wavelength range at room temperature.

Keywords: thermochromic effect, optical transmission, thin films

Manganese perovskites $A_xB_{1-x}MnO_3$ where A (A=La, Pr, Nd, Sm...) is a trivalent cation of the lanthanide series and B (B=Ba, Sr, Ca...) a divalent cation, are subjected to significant developments due to their large range of combined thermal, electrical and magnetic properties. Among these oxides, $Sm_xCa_{1-x}MnO_3$ (SCMO) would open numerous applications based on negative colossal magnetoresistance, thermoelectric power, decontaminating electrodes for leachates treatments.^{1,2,3} The properties of SCMO have been intensively studied but few of them concern its optical and infrared (IR) behavior. Recently Ammar *et al.*⁴ presented $Sm_{0.35}Ca_{0.65}MnO_3$ as a temperature modulated infrared optical switches. This last item so-called thermochromic effect based on a charge order (CO) transition versus temperature is a real challenging in the domain of the passive thermal regulation and the infrared discretion.⁵

This work is motivated by diversification and optimization of potential thermochromic materials in different transparency bands of the atmosphere corresponding to the wavelength ranges 1-2.8 μm (Band I), 3-5 μm (Band II) and 8-14 μm (Band III). Some applications like infrared detection materials and devices need materials which are optically active in these domains while keeping a good contrast between the transparent and the opaque states, respectively below and above the transition temperature.

An interesting behaviour of SCMO is the modulation of the T_{CO} versus the content of Sm. Indeed, the Mn^{3+} enrichment in the $CaMnO_3$ starting compound depending of the Sm addition, which gradually incorporates mobile electrons in the e_g band and decreases the electrical resistivity. The interaction of these carriers through the t_{2g} electron spins induced a ferromagnetic coupling (FM) and a metallic behavior.⁶ However, a tendency to a charge order and therefore an antiferromagnetic insulating state (AFMI) occurs with the Mn^{4+} increase. As a consequence, the competition of these two opposite effects promotes the electronic transport for low Mn^{4+} contents while the charge order becomes predominant for higher Mn^{4+} contents. In this way, the control of the Ca:Sm atomic ratio allows to adjust readily the electrical resistivity. Considering applications like IR furtivity, the T_{CO} has to take place close to the ambient temperature. Such temperatures are observed for intermediate contents with $0.5 \leq x \leq 0.6$. $Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ shows a semiconducting behavior around the room temperature and a semi-metallic behavior above the transition.⁷ Although the thermochromic properties of SCMO materials have been studied in the bulk form, no information is related for SCMO thin films.⁵ This work focused on the elaboration of $Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ coatings using reactive magnetron sputtering and on the ability of such manganite films to thermochromic applications in IR domain.

References:

1. D. A. Filippov, R. Z. Levitin, A. N. Vasil'ev, T. N. Voloshok, H. Kageyama and R. Suryanarayanan, Phys. Rev. B 65, 100404 (2002).
2. A. N. Vasil'ev, T. N. Voloshok, and R. Suryanarayanan, JETP Letters, 73, 7, 349 (2001).
3. B. M. Ferreira, M. E. Melo Jorge, M. E. Lopes, M. R. Nunes, and M. I. da Silva Pereira, Electrochimica Acta, 54, 5902 (2009).
4. M. R. Ammar, C. Napierala and P. Laffez, Smart Mater. Struct., 18, 055002 (2009).
5. P. Laffez, C. Napierala, M. Zaghrioui, V. Ta Phuoc, A. Hassini, and M. R. Ammar, Appl. Phys. Lett. 93, 1 (2008).
6. C. Martin, A. Maignan, F. Damay, M. Hervieu, and B. Raveau, J. Solid State Chem. 134, 198 (1997).
7. V. Sivasubramanian, M.V. Rama Rao, T. Shripathi, V. Subramanian, V.R.K. Murthy, Mater. Sci. Eng. B 77, 128 (2000).

А.Р. ШЕНДЕРА, студент, Л.І. МЕЛЬНИК, к.т.н., доц.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ ПЕРОКСИДІВ НА ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ СИЛІКОНОВИХ ГУМ

У роботі розглянуто вплив двох різних типів органічних пероксидів на процес зшивання силіконових каучуків, а також представлені дані фізико-механічних випробувань реальних зразків.

The influence of organic curing agents on silicone rubber curing process and properties was investigated. The results show that silicone rubber can be crosslinked with a wide range of curing agents based on organic peroxides.

Ключові слова: органічні пероксиди, вулканізація, силіконові каучуки

Силіконові каучуки мають унікальну молекулярну структуру, що складається з почергово розташованих атомів кремнію та кисню. Ця особлива структура надає органічні та неорганічні властивості, а також відповідає за підвищену термостійкість, хімічну стійкість та гнучкість матеріалу при впливі широкого діапазону температур.

Під час процесу отвердження у полімері утворюється тривимірна сітка. Завдяки цим властивостям силіконові еластомери можуть застосовуватися майже в усіх галузях, наприклад, в автомобільній та медичній промисловості.

Силіконові каучуки можна розділити за щільністю на дві групи: рідкі та з високою густиною. На відміну від першої, друга група має довші молекулярні ланцюги й зазвичай зшивка відбувається за допомогою органічних пероксидів. Вони розкладаються на вільні радикали, які забирають атоми гідрогену з бічних груп полідиметилсиліоксану та формують хімічні зв'язки на основі силіконового каучуку. Основна відмінність пероксидів один від одного включає три типи радикалів, їх енергетичні рівні та час напіврозпаду. Реакція зшивання тим швидша, чим менше час напіврозпаду. Приклади механізму зшивки представлені в роботах [1],[2]. Вулканізація викликає виникнення продуктів розпаду. Вони мають бути видалені до використання за призначенням за допомогою додаткової термічної обробки, зазвичай, при температурі 200⁰С протягом чотирьох годин.

Як відомо, кількість отверджувача має фундаментальний вплив на умови обробки в тій же мірі, що й тип зшиваючого агенту та властивості силіконового каучуку. Параметри обробки знаходяться в залежності з часом напіврозпаду використовуваного пероксиду. Декомпозиція є термочутливим процесом і, згідно до цього, реакція зшивання відбувається з різними швидкостями. Ступінь зшивання пропорційна до концентрації зшиваючого агенту. При збільшенні кількості зшиваючого агенту, щільність зшивання також збільшується. Ступінь зшивання впливає на твердість, абсолютне подовження та інші властивості, такі як міцність на розрив.

Для розгляду впливу органічних пероксидів на властивості силіконових гум можна взяти до розгляду два досить розповсюджених представника: ди(2, 4дихлорбензоїлу) пероксид та 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан. На (рис.1) та (рис. 2) представлені молекулярні структури кожного з них:

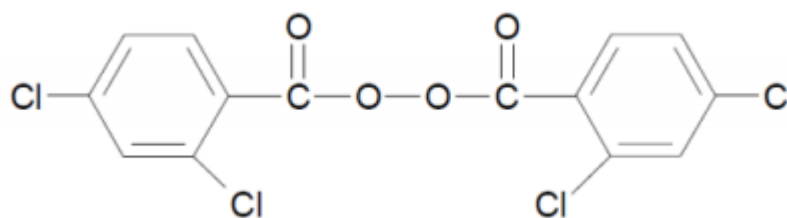


Рис. 1. Ди(2, 4дихлорбензоїлу)пероксид

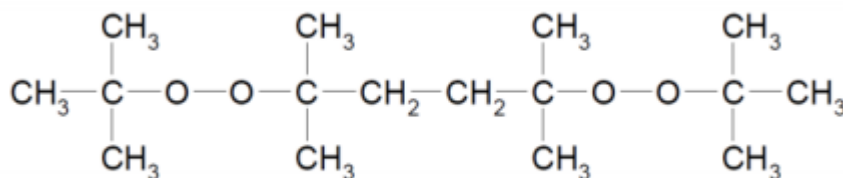


Рис. 2. 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан

У результаті вулканізації гумових сумішей на основі силоксанового каучуку марки КСС SH1060U пероксидами PEROXAN BD-Paste 50 SI (ди(2, 4дихлорбензоїлу) пероксид) та PEROXAN HX-45 SP (2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан - 45%) у кількості від 0,6 до 1,5 м. ч. на 100 м. ч. каучуку та проведення фізико-механічних випробувань були отримані дані, викладені в (табл. 1).

Таблиця 1 – Фізико-механічні показники

Найменування показників	Норма технічних показників	PEROXAN BD - Paste 50 SI, Германія	PEROXAN HX - 45 SP, Германія
Умовна міцність при розриві, МПа	6,5, не менше	7,0 – 8,0	9,0 – 10,0
Відносне подовження при розриві, %	330, не менше	340 – 390	500 – 530
Твердість по Шору А, ум. од.	58 – 70	58 – 63	60 – 63
Коефіцієнт морозостійкості за еластичним відновленням на 20% стискання при температурі -50°C	0,45	0,7 – 0,75	0,7 – 0,78
Зміна відносного подовження після термічного старіння при температурі 250°C протягом 72 годин, %	Від -50 до 0	Від -20 до -45	Від -5 до -15
Відносна остаточна деформація при стисканні на 20% при температурі 200°C протягом 24 годин, %	55, не більше	42 – 45	22 – 25

В результаті аналізу залежності показників від кількості вулканізуючого агенту виявилось, що оптимальна доза PEROXAN BD - Paste 50 SI на 100 мас. ч. г/с складає 1,1 м. ч. При збільшенні кількості перекису відносне подовження при розриві зменшується і збільшується відносна остаточна деформація при стисканні. При цьому зміна відносного подовження після термічного старіння зменшується, як наслідок утворення більш щільної зшивки молекул каучуку при збільшенні кількості агенту вулканізації.

У випадку з PEROXAN HX – 45 SP виявилось, що при збільшенні його кількості умовні міцність та подовження при розриві зменшуються, при цьому збільшується залишкова деформація при стисканні. Спостерігалася зміна відносного подовження після термічного старіння в сторону зменшення, у результаті впливу перекису на міжмолекулярну зшивку каучуку. Тому в залежності від потреб, оптимальна доза складає 0,6-1,1 м. ч. на 100 м. ч. г/с.

Висновки:

У результаті проведеної роботи були встановлені залежності фізико-механічних властивостей силіконових гум від кількості та виду агенту вулканізації. Наведені експериментальні дані показують, що в залежності від очікуваних властивостей при вулканізації можуть використовуватися різні види органічних пероксидів.

Список використаних джерел:

1. Lopez, L.; Cosgrove, A.; Hernandez-Ortiz, J.; Ossward, T. Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber. – Polymer Engineering & Science, 47 (2007) 5, S. 675-683.
2. Vaquey, G.; Moine, L.; Degueil, M. Decomposition of Di-tert-butyl Peroxide in Siloxane: An Approach of the Free Radical Crosslinking of Silicones. - Macromolecules, 38 (2005) 23, S. 9571-9583.
3. Піднебесний А.П., Мельник Л.О., Савельєва Н.В., Силоксанові гуми та їх властивості / А.П. Піднебесний. – К.: Фітосоціоцентр, 2006. – 320 с.
4. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н., Технология эластомерных материалов / А. Е.Корнев. – Учебник для вузов. – 3-е перераб. и доп. – М.: НППА „Истек”, 2009. – 504с.
5. Heiner, J.; Stenberg, B.; Persson, M. Crosslinking of siloxane elastomers. – Polymer testing, 22 (2003) 3, S. 253-257

УДК 678.743.22

В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, д.т.н., проф., О.М. СТАДНИЦЬКА, студент,
О.М. ШНИРУК, асистент, О.С. МУСІЄНКО, студент

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна, м. Київ

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ КРЕЙДИ НА ДОПУСТИМІ НАПРУГИ ПРИ РОЗРИВІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ВТОРИННОГО НПВХ

В даній роботі було звернуто увагу на вплив концентрації крейди на характеристику міцності композиції на основі вторинного НПВХ при різних температурах переробки.

In this paper, attention was paid to the study of the influence of calcium carbonate concentration on the strength characteristics of a composition based on secondary PVC in different processing temperature.

Ключові слова: Вторинний НПВХ, крейда, міцність на розрив.

Жорсткий непластифікований полівінілхлорид (НПВХ) є одним з найкращих матеріалів для виробництва складних профілів, водопровідних труб, покриттів та інших виробів, де від композиційного матеріалу потрібна стійкість до погодних факторів, помірна міцність, стійкість до агресивних середовищ, нетоксичність, важкогорючість та

інше. Непластифікований полівінілхлорид найбільш дешевий з конструкційних матеріалів з перерахованим рядом характеристик[1].

Одним з основних питань відносно виробництва віконних профілів з НПВХ залишається довговічність, яка залежить як від стійкості його конфігурації і конформації, так і міцності хімічних зв'язків СІ та його полярних груп з макромолекулами ПВХ.

Профілі з жорсткого ПВХ широко використовуються з кінця сімдесятих – початку вісімдесятих років минулого століття. За експертною оцінкою, основну масу побутових відходів складають профілі ПВХ від непридатних і заміненних вікон і дверей[1]. Сьогодні в ряді країн, у тому числі і у нас, вони йдуть на вторинну переробку. При цьому додаткові операції, такі як сортування відходів, видалення фурнітури, а також відмивання вторинної сировини при нинішніх цінах на ПВХ і аддитиви не тільки не роблять процес збитковим, але і дають певний прибуток. Більшість українських виробників ПВХ-профілів працюють на вторинній сировині.

Другим по кількості компонентом в композиції на основі непластифікованого полівінілхлориду є крейда (CaCO_3). Карбонат кальцію є найбільш поширеним наповнювачем для використання в області екструзії профілів з вінілових смол. Цьому сприяють, перш за все, загальний баланс властивостей, що досягаються та низька вартість цього наповнювача. Промислово високоякісні сорти основного карбонату кальцію є кальцитом зі ступенем чистоти вище 94%, з яскравістю в сухому стані вище 92[2].

При використанні в якості наповнювача крейди з ультрадисперсними частинками для виготовлення віконних профілів та сайдингів для роботи на відкритому повітрі на основі НПВХ спостерігається слабкий вплив на вплив на погоду стійкість. Але збільшення фракції карбонату кальцію в поєднанні з двоокисом титану може значно покращити атмосферо стійкість та ударну міцність композиції, якщо буде знаходитися в межах 10-30м.ч. крейди на 100 м.ч. ПВХ, що справедливе для середньо- та високомолекулярних смол[1,3]. Намагаючись здешевити композицію ще більше виробники часто збільшують кількість крейди до 60 м.ч., що може призвести до значного зниження морозостійкості та ударної міцності по виробу та суттєвого ускладнення технологічного процесу [1].

Дослідження проводилися на трьох сумішах вторинної композиції з НПВХ з співвідношенням крейди до полімеру відповідно 10/100, 30/100 та 50/100 м.ч/м.ч, крейда марки Мікрокарб 90Т.

Зразки були отриманні за допомогою капілярного пластометра на капілярі довжиною 8,0 мм, діаметром 2,0 мм, при температурах 180°C та 190 °C і навантаженні 196 Н. Зразки необхідною товщини, для іспитів на розривній машині, на гідравлічному пресі між двома полірованими металевими пластинами до необхідної товщини (2мм), відповідно стандарту ГОСТ 11262-80.

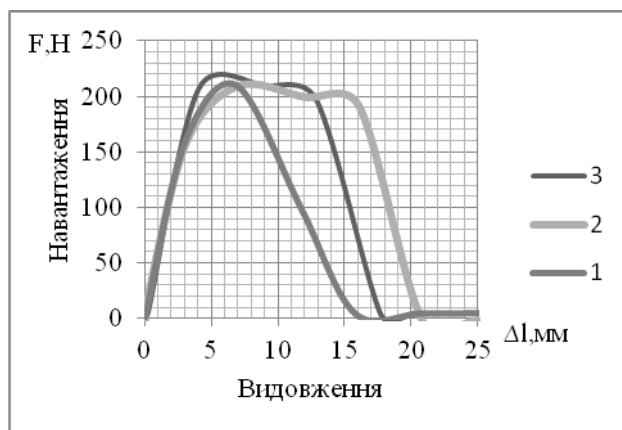


Рис. 1. Діаграма розтягу для композиції на основі вторинного НПВХ з вмістом крейди, м.ч/м.ч. 1 - 10/100 м.ч., 2 - 30/100 м.ч., 3 - 50/100 м.ч.

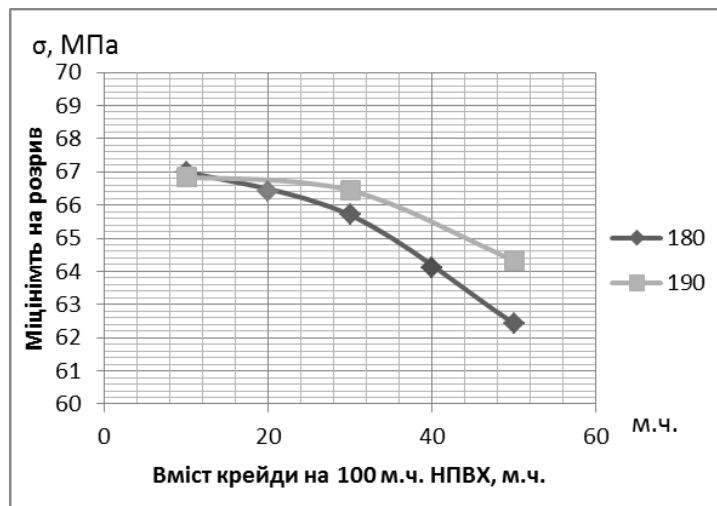


Рис. 2. Залежність міцності на розрив композиції на основі вторинного НПВХ для температури 180°C та 190°C, від масової частки крейди в композиції.

Відомо з основ полімерного матеріалознавства, що введення дисперсного наповнювача призводить до зниження міцності за рахунок зменшення площі питомої поверхні поперечного перерізу полімеру та відсутності армуючого ефекту, це підтверджується лінійним зменшенням міцності на розрив композицій на основі дисперсних наповнювачів таких, як мармур [4], що підтверджується графіком (рис.2). В класичному способі орієнтування молекул при температурах близьких до температури плавлення формування профілю калібруванням при незначній відстані між профілюючою голівкою і калібром, а також невисокому ступені витяжки, не призводить до розвороту сегментів молекул через їх малу рухливість. Підвищення температури значно покращує результат. А для надання більшої міцності потрібно б було ввести додаткову стадію орієнтування. Тому на перший план виходить саме вплив на міцність концентрації наповнювачів[2].

Наш експеримент показав, що температура 180 °C й ступінь деформації були недостатньо низькими для розвороту сегментів молекули, що спостерігалось при більш високих температурах, що пояснює зростання міцності (рис.1.), а зміна концентрації крейди призводить до зміни пластичності (рис.1).

Література:

1. Шерышев М.А., Тихонов Н.Н. Производство профильных изделий из ПВХ / М.А. Шерышев, Н.Н. Тихонов.– СПб.: Профессия, 2012. – 614 с.
2. Володин В.П. Экструзия профильных изделий из термопластов / В.П. Володин. – СПб.:Профессия,2005.–480 с.
3. Уилки Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс. Пер. с англ. Под ред. Г.Е. Заикова. – СПб: 2007 – 728 с.
4. Тьортих Т.С. Вплив концентрації наповнювача на допустимі напруги при розриві в композиції поліетилену та деревного. /Т.С. Тьортих, О.М. Шнирук/Збірка матеріалів X Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали» (квітень 2017). – м.Київ, 2017.- с.80-82.

І.В. НІКОЛАЄВА; А.Д. ПЕТУХОВ, д.т.н., професор; О.М. ШНИРУК;
Л.І. МЕЛЬНИК, к.т.н.; Л.А. НУДЧЕНКО, О.С. МУСІЄНКО

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

УФ ПРОМІНЬ – РУЙНІВНИК ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ СТРЕТЧ-ПЛІВОК ПОЛІЕТИЛЕНУ ВИСОКОГО ТИСКУ

Досліджено процес руйнування представників існуючих стретч-плівок УФ-опроміненням, з доведенням цих плівок до простіших структур, які наближаються до стану прийняттого для біоруйнування.

Исследован процесс разрушения представителей существующих стретч-пленок УФ-облучением, с доведением этих пленок до простых структур, приближающих их к состоянию приемлемому к биоразрушения.

The process of destroying representatives of existing stretch-membrane with UV-irradiation, with the addition of these membrane to simple structures that approximate them to a state which acceptable to biodestruction.

Ключові слова: стретч-плівка, УФ-опромінення, біодеградація.

Полімери принесли величезні позитивні зміни в життя сучасного суспільства [1]. Але збереження довкілля, в наслідок великого накопичення побутових відходів, стало зараз на перше місце турбот людства. Так поліетиленова продукція та інша полімерна розкладається десятки років. А вирішення цієї проблеми не можна залишати на потім. Наші українські вчені Мандзюк І.А. (ХНУ, м. Хмельницький [2]; Савченко Б.М. (КНУТД, м. Київ) [3]; Мікульонок І.О. (НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського, м. Київ) [4] зробили значний внесок в наукові основи рециклінгу полімерних відходів, руйнування поліконденсаційних полімерів, особливо ПЕТФ.

Відповідальність за навколишнє середовище стимулює нові розробки в сфері екополіетилену. Вже сьогодні стала доступною сучасна альтернатива звичним достатньо товстим поліетиленовим пакетам, це оксо-біорозкладні пакети. Для виробництва біопакетів використовуються спеціальні домішки до звичайного поліетилену високого тиску (ПЕВТ). В той же час процентний вміст таких добавок в поліетилен невеликий, що дозволяє пакетам зберігати лідерські позиції і за їх економічністю [5].

Пакет з оксоздатної композиції ПЕВТ за своїми експлуатаційними характеристиками нічим не відрізняється від звичайного ПЕВТ, тобто в пакеті зберігаються міцність, прозорість, герметичність. Домішок викликає руйнування зв'язків в молекулярних ланцюжках матеріалу, що призводить до його розкладанню на воду, біомасу і вуглекислий газ. Розкладання починається через заданий період часу з моменту виробництва (від декількох місяців до декількох років) і, в залежності від умов навколишнього середовища, триватиме від 1-го до 3-х років [5].

Інша ситуація у виробників та споживачів тонких пакувальних плівок. Збір і підготовка до рециклінгу вживаних стретч-плівок, кульок, пакетів типу майка, смітєвих мішечків та інших подібних виробів практично не вирішувани. Їх щомісяця у нас у державі використовуються мільярди штук. Ця глобальна проблема з'явилася не сьогодні. Її вирішення – пошук способів деградації полімерів та полімерних композицій, вироби з яких зможуть самі себе утилізувати і в більш короткий час, чим деградація біопакетів.

Полімерні матеріали, котрі застосовувані в упаковці харчових продуктів та інших швидкопсувних об'єктів споживання, або тих предметів, які потребують захисту при

транспортуванні – гідрофобні та біологічно інертні. Це робить їх незамінними в нинішній роздрібній торгівлі. А учасники "зеленого" руху закликають до заборони їх виробництва.

Серед плівок одним з сучасних, надійних і економічних у використанні видів упаковки є стретч-плівка, котра володіючи традиційними властивостями звичайних пакувальних матеріалів, має низку безсумнівних переваг. По-перше, завдяки своїй здатності до оборотного розтягування стретч-плівка надійно скріплює вантаж на палеті, а високий рівень її попереднього розтягування дозволяє досягати значної економії матеріалу в розрахунку на одну палету. По-друге, така якість цього матеріалу, як стійкість до проколу і роздіру захищає вантаж від пошкоджень, забруднення та розкрадання. Висока прозорість полегшує контроль вмісту палети, а здатність шарів плівки при зіткненні прилипати один до одного не вимагає додаткових засобів фіксації.

На жаль після їх вживання в силу своєї малої ваги і великої парусності вони потоками повітря розносяться по всій окрузі знизу доверху. Зібрати окремо стретч-плівки для рециклінгу практично неможливо, тому для їх деградації необхідне залучення сил природи, а саме – навколишнього середовища.

Мета наших досліджень – одержання стретч-плівок з керованими експлуатаційними властивостями, якими встановлюється термін їх існування та час руйнування під дією навколишнього середовища. По-перше, було досліджено процес руйнування представників існуючих стретч-плівок УФ-опроміненням, з доведенням цих плівок до простіших структур, доступних для їх подальшої біодеградації. По-друге, буде проведено дослідження – створення композицій стретч-плівок з домішками-термінаторів, а саме антистабілізаторів світла.

Для проведення УФ-опромінення було використано камеру на основі витяжної шафи з УФ лампою ДРТ-1000. Стінки шафи були закриті фольгою для зменшення нагріву стінок камери. Лампа ДРТ-1000 розташована посередині камери. А зразки було закріплено з двох сторін на стінках камери. Схема представлена на рис. 1.

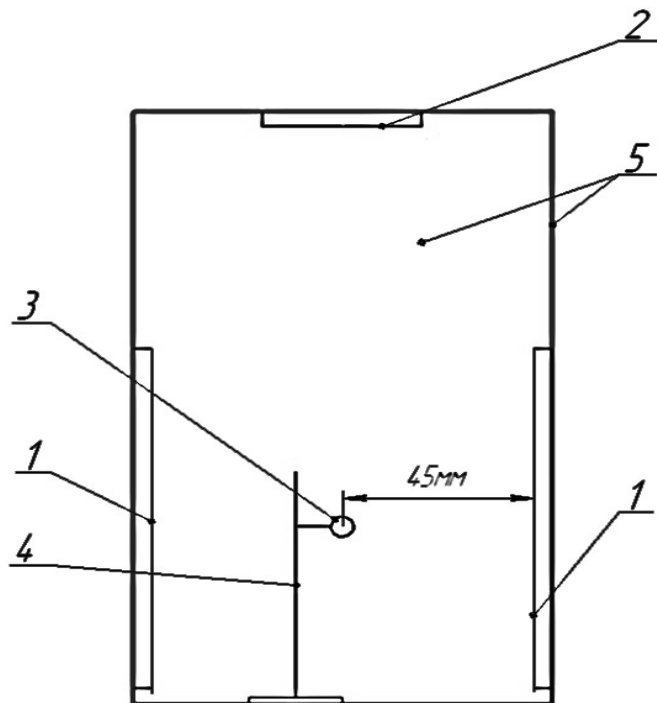


Рис. 1. Камера для витримки під УФ випромінюванням: 1 – зразки; 2 – витяжка; 3 – УФ лампа ДРТ-1000; 4 – штатив; 5 – фольга

Зразки у камері витримувалися під ультрафіолетом (лампа потужністю 1000 Вт) протягом 2, 4, 8, 30 годин. Вплив опромінювання на характеристики стретч-плівок визначався на стенді на рис. 2.

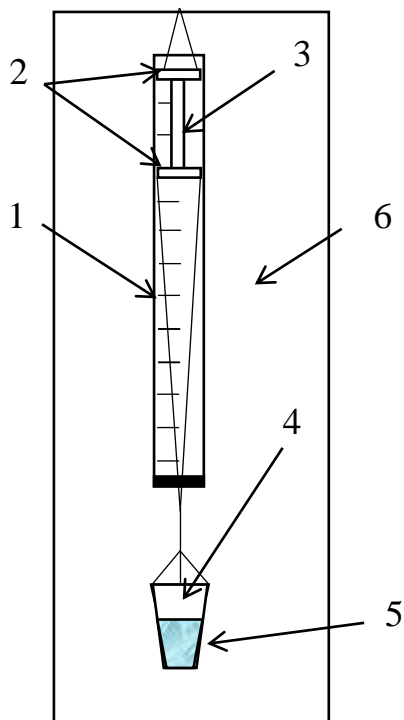


Рис. 2. Стенд для дослідження характеристик стретч плівки: 1–лінійка з мірною шкалою; 2 – верхній і нижній затискачі; 3 – зразок; 4 – ємність; 5 – рідина; 6 – приладна панель

Досліджувались властивості стретч-плівок виробництва China Source, Китай: престретч, деформацію та пружне відновлення (релаксацію). Визначався вплив УФ-опромінення на хімізм полімерних зв'язків.

На рис. 3 представлений графік, на якому ви можете побачити результати цього дослідження. Як видно з графіку, розтягується плівка приблизно при однаковому навантаженні, однак з різною інтенсивністю. Таким чином плівка без УФ-опромінення має велике значення видовження 550%, і незначне значення усадки 83%. А при УФ-опроміненні протягом двох годин значення відносного видовження зменшується до 450%, в той час як значення усадки також зменшується за дві години до 75%. Це означає, що під час УФ-опромінення еластичність плівки зменшується.

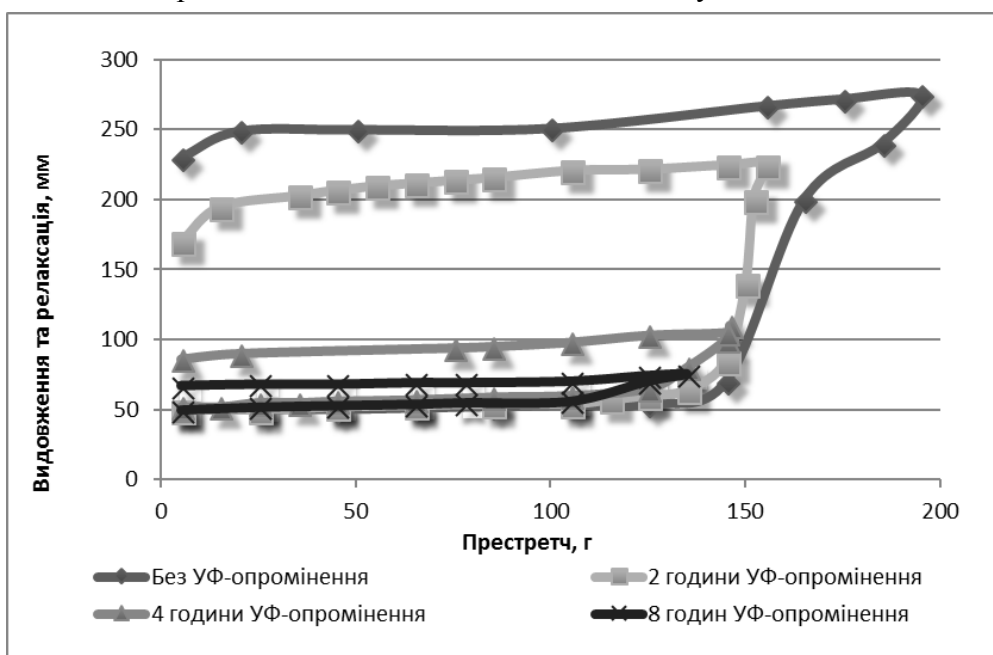


Рис. 3. Залежність відносного видовження та релаксації плівки від престретча

Для визначення хімізму цієї реакції за допомогою ІЧ-спектроскопії було досліджено ІЧ-спектри плівок. В ІЧ-області 1720 см^{-1} було зареєстровано характерний пік, який свідчив про утворення в плівці зв'язку $>\text{C}=\text{O}$. Тобто довгі ланцюги руйнуються під дією УФ-опромінення, утворюються нові, коротші ланцюги, по краях яких розташовується $>\text{C}=\text{O}$.

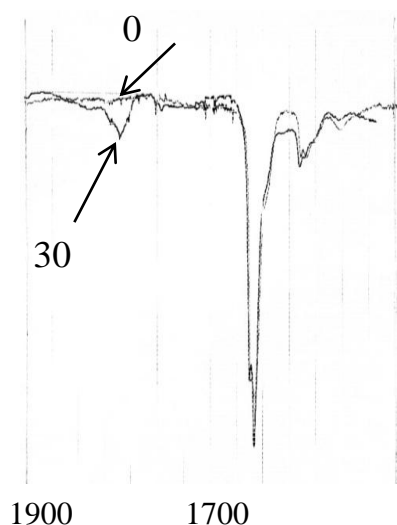


Рис. 4. ІЧ спектр стретч-плівки в ІЧ-області 1900-1300 нм

Таким чином, можна підбити підсумок: були досліджені властивості стретч-плівок після впливу на них УФ-опромінення і було встановлено що ця дія, безумовно, руйнує полімерні ланцюги до більш дрібних з утворенням характерних $>\text{C}=\text{O}$ зв'язків на поверхні досліджуваної плівки. В ході роботи, визначено що плівка добре руйнується під дією УФ-опромінення, і завдяки розривання її ланцюгів на більш дрібні, вона наближається до стану прийняттого для біоруйнування.

Список використаних джерел:

1. Абдель-Бари Е.М. Полимерные плёнки / Е.М. (ред.). пер. с англ. Под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2006. – 352с.
2. Мандзюк І.А. Розвиток наукових основ технології рециклінгу полімерних відходів: дис.. докт. Техню наук : 05.18.18 / Мандзюк Ігор Андрійович. – Хмельницький, 2012. – 270 с.
3. Савченко Б. М. Фізико-хімічні перетворення в процесах рециклінгу вторинних конденсаційних полімерів та їх сумішей : дис. докт. техн. наук : 05.17.06 / Савченко Богдан Михайлович – Київ, 2014. – 390 с.
4. Мікульонок І.Щ. Технологічні основи перероблення полімарних матеріалів: навч. посіб. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, «Політехнік», 2017. – 324 с.
5. Изготовление пакетов с логотипом. Полиэтиленовые пакеты от производителя. Украина [Електронний ресурс] // ВІОnew – Режим доступу до ресурсу: www.paketroff.Kiev.ua.

O. MYRONYK², S. BARRAT¹, D. BAKLAN

¹Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, Département CP2S, (UMR CNRS 7198),
2 rue André Guinier, 5400 Nancy Cedex, France.

² Department of Chemical Technology of Composite Materials of National Technical
University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”.

INTUMESCENT COATINGS: WAYS OF STRUCTURE REGULATION

The influence of the components of intumescent coatings on the structure of the char is established. It is shown that the mechanical properties of foams and their density increases with the introduction of fillers, the pore structure can be optimized by the use of complex of plasticizing and elasticizing additives.

Keywords: intumescent coatings, char foam, elementary cell

Intumescent coatings are a means of passively protection of the metal, wood and plastic substrates from the loss of strength during fires. The advantage of these coatings over other methods of passive protection are that they do not require a change in the composition of the structural material, and also have the appearance of an ordinary paint coating with a thickness of up to 2 mm (typically up to 1 mm) [1].

In the condition of the fire, the coating convert into the char with the volume from 25 to 60 of the initial. Coal foam is a good heat insulator, which makes it possible to increase the resistance of construction materials to heat in cellulose fire conditions from 15 minutes to 2.5 hours.

The integral heat-shielding property is a complex parameter, which is determined by thermal conductivity of the coal foam (which includes both the degree of swelling and the optimality of the structure), its adhesion and mechanical strength, and the absence of defects in the form of cracks, peeling. The structure of foam, therefore, is the central factor, the regulation of which leads to the loose of heat-shielding properties. The tools for regulating the structure is both a change of components ratio, and the introduction of functional additives [2]. The purpose of this work is to evaluate the effectiveness of various regulators of structures of intumescent coatings.

In this paper, the method of adjusting the structure of foam by changing the rheological parameters of melt (chloroparaffin plasticizers of different molecular weight, phthalates) and elasticizing (polybutene) additives is considered. The influence of the disperse filler (titanium dioxide) on the porous structure of carbon foams is also considered.

During the study of the effect of plasticizers on the foam structure, it was found that it can be flexibly regulated due to both their total content and the mass ratio of high molecular weight and low molecular weight plasticizers.

It has been found that the introduction of fillers, in particular titanium dioxide, makes it possible to obtain a more compact and adhesively stable structure of coal foam, but at the same time the size of its elementary cell decreases (Fig. 1a, b), which leads to an increase in thermal conductivity and a subsequent decrease in the quality of thermal protection.

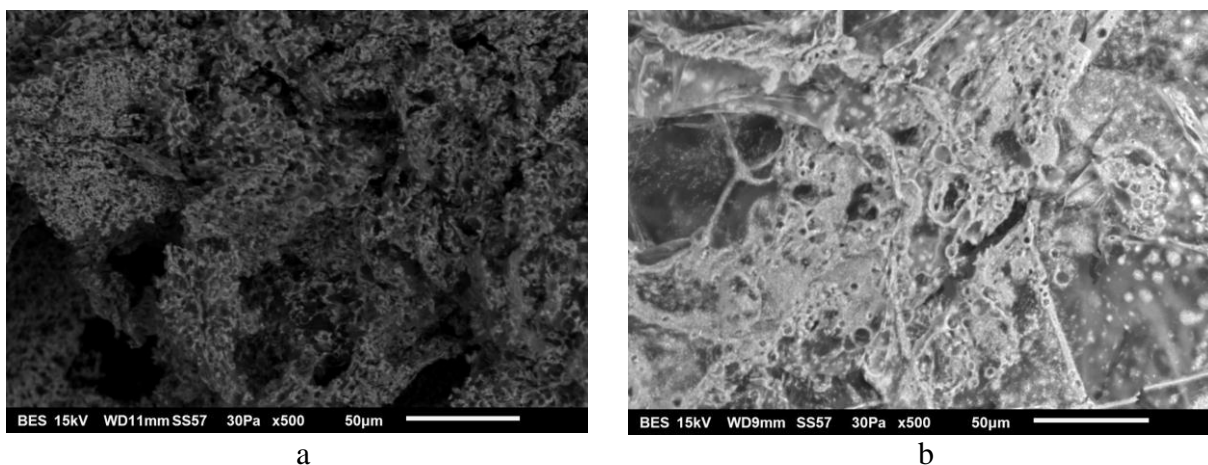


Fig. 1. Influence of the filler (titanium dioxide) on the structure of the char foam:
a – filler concentration 12 wt. %;
b – filler concentration 10,5 wt. %.

For example, with a titanium dioxide concentration of 10.5 wt. % in the basic formulation, the time of the substrate temperature heating to 450 ° C was 94 minutes, and if it was 12 wt. %, only 62 minutes.

The introduction of a complex of low-molecular and high-molecular plasticizers can partially solve this problem by reducing the viscosity of the melt, but it requires the search for local optimum of properties, since it reduces the overall strength of the structure. The addition of low-molecular-weight elastomers increases the value of the melt flow strength, which causes an increase in the stability of the foam. The maximum time of fire protection was achieved at the optimum ratio of components was 108 minutes.

Thus, it is shown that the use of fillers, high-molecular and low-molecular plasticizers, and also elasticizers are effective tools for regulating the structure of the coal foam produced. Specific parameters of the structure can be obtained by carrying out the optimal design of the experiment to select the effective ratio of these components.

References:

1. Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates / S.Duquesne, S. Magnet, C. Jama, R. Delobel. // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – №180. – C. 302–307.
2. Alongi J. Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review / J. Alongi, Z. Han, S. Bourbigot. // *Progress in Polymer Science*. – 2015. – №51. – C. 28–73.

NARIGELE¹, X. LI¹, D.V. BAKLAN², A.V. KHARCHENKO², O.V. MYRONYUK²

¹Inner Mongolia University

²National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

SUPERHYDROPHOBIC COATINGS THEORY AND PRINCIPLES

This work considers to the investigation and reviewing of the theories and principles of the superhydrophobic coatings.

Key words: superhydrophobic coating, theory of superhydrophobicity.

In recent years, with the continuous improvement of people's demands for quality of life and the growing awareness of environmental protection and energy saving, the surface with self-cleaning function has been rapidly developed. Self-cleaning surface refers to the surface of the pollutants or dust in the gravity or rain, wind and other external forces automatically shedding or degradation of a surface, based on the principle of self-cleaning super-hydrophobic surface mainly refers to the contact angle $CA > 150^\circ$, rolling angle $SA < 10^\circ$ like lotus leaf surface [1].

Self-cleaning surfaces due to its unique properties, in reality, a wide range of applications. Due to its unique surface microstructure and excellent superhydrophobic properties, self-cleaning surfaces based on the superhydrophobic principle make it difficult to attach rainwater, ice and snow to the surface of building glass, automobiles and aircraft windshields, satellite antennas, high voltage electric wires, and even motorcycle and aircraft coating has important application prospects. If the building's exterior walls, open billboards and other surfaces like lotus leaves, you can keep clean. Vessels waiting for water to navigate need to consume a lot of energy to overcome the frictional resistance during their travel. For underwater vehicles such as submarines they can even reach 80%. For transport pipelines such as oil and gas pipelines, almost all their energy used to overcome the frictional resistance of the fluid solid surface. With the development of MEMS, the scale of the mechanism is getting smaller and smaller, and the friction force in the solid-liquid interface is relatively larger and larger. The friction resistance problems such as microchannel flow have become an important constraint for the development of related devices. [2]Therefore, minimizing surface friction resistance is the main way to increase speed and save energy. In recent years, the use of super-hydrophobic surface drag reduction research by more and more researchers. Such as the use of super-hydrophobic silicon surface drag reduction study found that drag reduction of up to 30% -40%. Using modified silicone rubber and polyurethane resin as main materials, adding low surface energy inorganic fillers or organic fillers, we found in the experiment of hydrophobic surface drag reduction of the made two-component paint that at the relatively low flow velocity, the maximum surface drag reduction up to 30%, but with the flow rate increases drag reduction effect, due to the impact of surface roughness. At present, the research in this area needs further study.

The principle of self-cleaning superhydrophobic surfaces is based on the "lotus leaf effect". The 20th century, 90's, the German botanist Born University et al revealed the structure of the lotus leaf surface and found that lotus leaf "self-cleaning" from its surface micro-nano structure, lotus leaf surface has micron-level of the papillae, papillary nano-wax material on the wax, the micro-nano-rough structure can greatly increase the contact angle of the water droplets on it, leading to water droplets easily rolled down. Movement of water droplets on a superhydrophobic surface is a complex physical phenomenon that plays a crucial role in the self-cleaning process: water droplets roll away from the surface contaminants or dust while rolling to achieve a self-cleaning effect.

Artificial preparation of superhydrophobic surface, although not long, but the development of particularly rapid and effective preparation methods are also more and more, mainly template method, electrospinning, phase separation and self-assembly method, sol-gel method, etching Method, hydrothermal method, chemical deposition and electrodeposition method, nano-silica method, corrosion method. Currently superhydrophobic surfaces mainly include superhydrophobic surface superhydrophobic coating film, superhydrophobic metal surface and super-hydrophobic fabric and so on.

Due to its unique surface properties, the superhydrophobic surface has a wide range of applications. Although there are many ways to prepare superhydrophobic surfaces, there is still a need to develop a method that can produce a durable, stable superhydrophobic surface economically over a large area. The research in this field should now focus on the following aspects.[3]

Most existing methods of making superhydrophobic surfaces are either difficult to apply to large area preparation or to more expensive low surface energy materials such as fluorosilicone or to specific organic solvents. In order to expand the range of application of superhydrophobic surfaces, simple and economical and environmentally friendly preparation methods have to be developed. Such as the template method and the existing industrial production of general plastic film casting technology combination, the development of industrial production for the production of super-hydrophobic film innovative technology

The principle of self-cleaning superhydrophobic surface is not TiO₂ ultra-hydrophilic surface by photocatalytic degradation and super hydrophilic determine, but by pure superhydrophobic physical properties of the decision. Therefore, during prolonged outdoor use, the contact angle of many superhydrophobic surfaces to water decreases as the outdoor use time increases, and the hydrophobicity and self-cleaning properties decrease. This is mainly due to dust and organic pollutants in the air caused by the adsorption and aggregation on the solid surface. In order to improve the persistence of superhydrophobic self-cleaning surfaces, Nakajima et al. And Yamauchi et al. Found that adding a small amount of TiO₂ powder to a superhydrophobic clear coating can impart self-cleaning properties to the coating, Keep superhydrophobic for outdoor use.

Super-hydrophobic surface is generally lipophilic. In oily environment or long-term use, oil will accumulate on the surface, which will affect the surface microstructure and thus affect self-cleaning performance. In order to improve the oil repellency of the superhydrophobic surface, in addition to the above-mentioned introduction of TiO₂ nanoparticles, a superdispipe surface can also be developed. Super double sparse surface refers to the contact angle with water and oil.

Due to its wide range of applications, superhydrophobic surfaces have also become hot topics in recent years. At present, most of the industrialized products of superhydrophobic surfaces are superhydrophobic coatings. For example, German company STO developed the silicone lotus leaf effect latex paint with the effect of lotus leaf. The surface contact angle is up to 142° and shows excellent self-cleaning ability. Beijing Nano Science and Technology Co., Ltd. successfully developed a series of "nano-protective solution," the product is an aqueous liquid containing special nano-structured substances, coated on the surface of textiles, glass and stone substrates can be self-assembled into a lotus leaf surface Structure of the coating, giving the surface waterproof, oil and anti-fouling self-cleaning effect. Shanghai Huzheng Nanotechnology Co., Ltd. has developed a colorless and transparent glass self-cleaning coating. Products can be painted or sprayed onto various surfaces of metal, glass, marble, ceramic tile, plastic, textile and wood products within a few seconds The result is a durable, nano-protective coating that mimics the self-cleaning lotus leaf's super-hydrophobic nature, which slides quickly over the lotus leaf to keep the coating surface clean. In the super-hydrophobic fabric, nano-self-cleaning technology based on the principle of super-hydrophobic has basically matured. Nano-care functional fabrics developed by Nanotex, USA, using nanotechnology, is a self-cleaning fabric that is more durable than conventional protective coated fabrics and maintains a soft feel

and breathable fabric ; And Schoeller Textil AG of Switzerland has introduced a new generation of Nano-Sphere coating technology that forms a very fine nanoparticle structure on the fabric surface that alters water or other contaminants (oil, ketchup , Coffee, wine, honey, etc.) and fabric surface contact area, so that water or dirt will fall off from the coating surface, so as to achieve the effect of waterproof antifouling. If the residual dirt only needs a small amount of water can be washed (can be washed at low temperature), and after repeated washing, still valid; In addition, the German company BASF also imitation lotus leaf effect - Mercury TM TX technology applied to textiles , In 2006 successfully developed a super-hydrophobic self-cleaning polyester awning, to further expand the range of applications of super-hydrophobic self-cleaning textiles. Although many preparation methods are already available for mass production on superhydrophobic films and superhydrophobic metal surfaces, no commercial report has yet been made. [4]

Conclusions: Although the superhydrophobic self-cleaning coating has been industrialized, the stability and durability of the superhydrophobicity have yet to be improved. In particular, the hydro-hydraulic impact resistance has yet to be studied to prevent the surface structure from being destroyed after rainstorm erosion. Embedded micro-nano-pit, reduce super-hydrophobic properties. In addition, the existing superhydrophobic coating function is relatively simple, if you can doping other functional particles in it, you can greatly expand the scope of application of superhydrophobic coating. Although superhydrophobic self-cleaning film has mass production technology, but the uniformity of the surface is more difficult to control. In the existing superhydrophobic thin film preparation method is the most easy to control the surface uniformity of the template method, but most of the templates are now used by the lotus leaf mold made of soft template, durability is not enough, not easy to re-use many times, the area It is far from the large-scale preparation requirements. If we can get a soft template similar to the hard metal template, especially the roll template, you can use the current mainstream of plastic film technology - casting technology for large-scale preparation of super-hydrophobic film, for industrial mass production to provide a simple and effective route .

References:

1. 基于无机纳米结构调控材料表面润湿性（学位论文）作者：郭翠 分类号：430.15
2. 基于超疏水原理的自清洁表面研究进展及产业化状况 作者：郑建勇 中图分类号：TB 383
3. 超疏水表面润湿性与流动减阻机理研究（学位论文）作者：吕田上海交通大学 分类号：0647
4. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料 作者：江雷 中图分类号：0647.11

С.А. ГОЛОВЧУК, Д.О. САВЧЕНКО, к.т.н.,
С.О. ПАЩЕНКО, д.т.н., професор, Н.А.ЩУР

Національний технічний університет України "КПІ імені Ігоря Сікорського", м. Київ
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ФРАГМЕНТІВ В ПОЛІФЕНОЛЯТАХ АЛЮМІНІЮ

В роботі запропоновано механізм формування неорганічних фрагментів в поліфенолятах алюмінію та простежено як відбувається ріст кластерів і частинок металу шляхом висхідної дифузії.

The mechanism of formation of inorganic fragments in polyphenolates of aluminum was proposed and it was traced how the growth of clusters and metal particles through climbing diffusion occurs.

Ключові слова: поліфенолят, алюміній, кластер, металополімер, графен, графан.

Створення композиційних матеріалів на основі гібридних полімерів є перспективним напрямом сучасного матеріалознавства. Такі композити володіють підвищеними значеннями міцності, зносостійкості, теплопровідності і ін. Ряд переваг пов'язаний з присутністю в їх структурі нанорозмірних неоднорідностей органічної та неорганічної природи. На відміну від органічної складової таких матеріалів, яка вже розглядалась в деяких працях, механізм формування та природа неорганічної складової мало вивчені.

В процесі полімеризації на прекурсорах графена і графана, а також на шарах графена і графана, існує надлишкова делокалізована електронна густина, яка може бути компенсована за рахунок взаємодії прекурсорів та шарів з іонами і кластерами металу. Така взаємодія, мабуть, можлива при проходженні між площинами графанів і графенів перших іонів і кластерів металу в процесі полімеризації. В результаті цього електронна густина локалізується. Центром такої локалізації якраз і стає іон або кластер, який проходив (рис. 1).

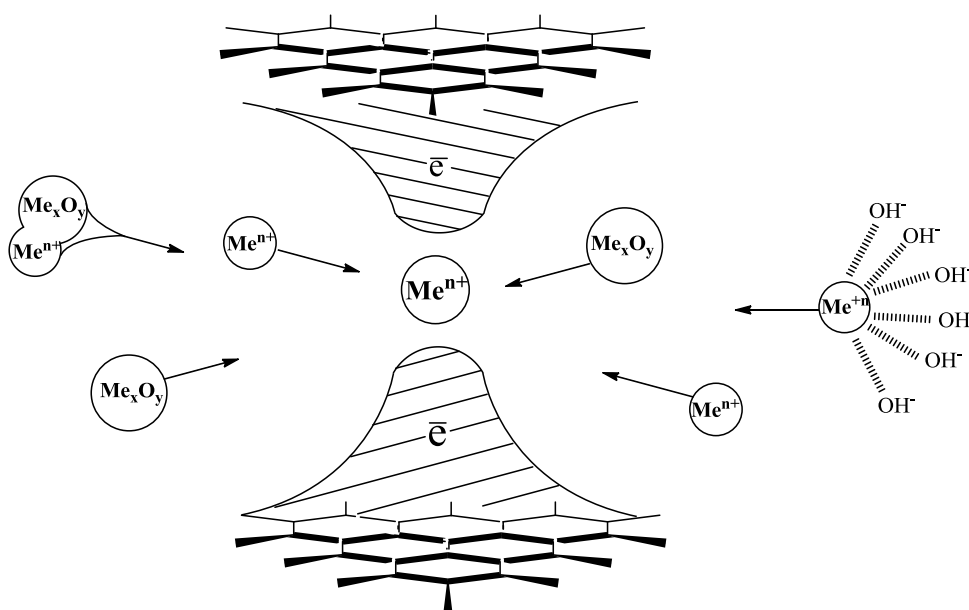
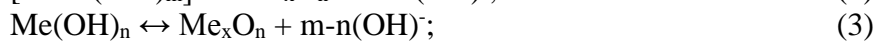


Рис. 1. Локалізація електронної густини між площинами графанових і графенових циклів за рахунок проходження іона металу між ними.

У місці локалізації густина негативного заряду вище, ніж в інших областях реакційного об'єму. Тому інші частинки металу, що мають позитивний заряд,

спрямовуються до такого центру, за рахунок високої електронної густини на ньому. Їх хід сильно обмежений за рахунок сольватних оболонок навколо них. Поступово проходячи до центру густини негативного заряду, іон металу може вступати в ряд хімічних реакцій з утворенням оксидів і гидроксидів, які згодом переходять у оксиди з можливістю зворотних реакцій:



Таким чином, може відбуватися утворення частинок оксидів металу. Такі частинки як і раніше активні і можуть продовжувати просуватися в бік центрів високої густини негативного заряду. Однак швидкість їх просування стає меншою. Частинки оксидів металів на своєму шляху можуть злипатися з іншими частинками оксидів, а також з іонами і кластерами металів, що приводить до збільшення їх маси і зменшення швидкості просування.

Сильні труднощі при просуванні частинок створюються за рахунок того, що всі органічні фрагменти зростаючих металополімерів здатні на короткі проміжки часу зшивати між собою поперечними зв'язками. Це призводить до їх стягування (рис. 2) і якщо місце такого зшивання знаходиться на шляху просування іонів, кластерів і частинок металу до центру негативного заряду, то проникнення іонів і частинок металу до центру густини, або сповільнюється, або повністю зупиняється.

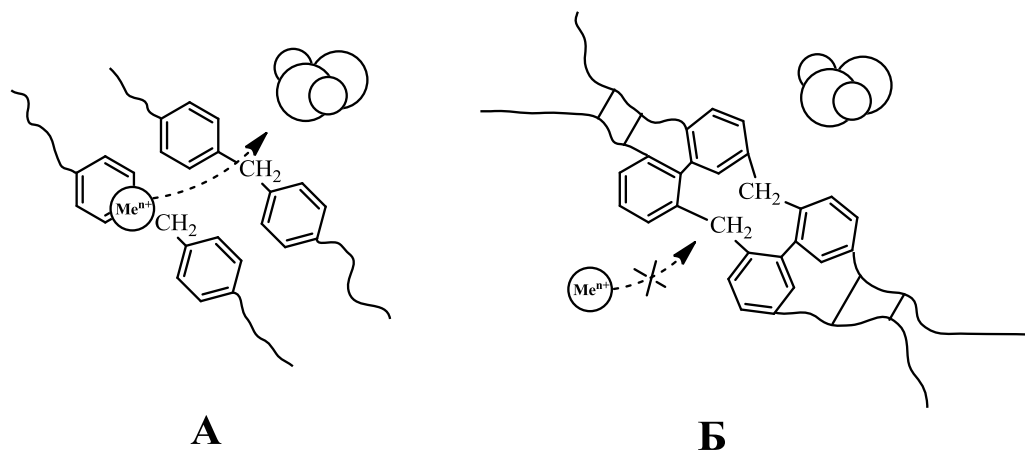


Рис. 2. Схематичне зображення перешкод, що виникають при просуванні іонів металу: А, Б - утворення короточасних зв'язків між ланцюжками

Також через велике підведення енергії, зростаючий полімерний ланцюг має велику рухливість і може «відкинути» або «відштовхнути» частку металу, що просувається.

В кінцевому підсумку, в центрі локалізації електронної густини утворюються великі частки металу, оточені «сонячним гало» з менших за розміром кластерів і частинок.

Це дало можливість запропонувати наступний механізм утворення кластерів і частинок металу шляхом висхідної дифузії (рис.3).

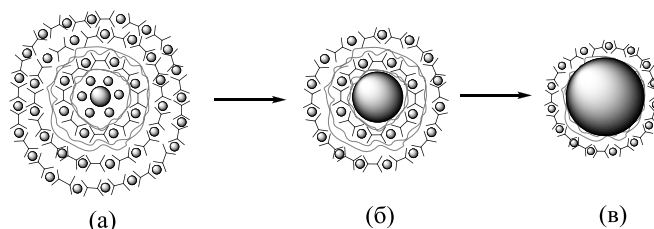


Рис. 3. Етапи росту кластерів і частинок металу шляхом висхідної дифузії при полімеризації гібридних полімерів: а - утворення гало з кластерів металу, б - утворення центрального кластера, в - зростання центрального кластера

Ріст металевих кластерів і частинок відбувається в три етапи: утворення великого гало з дрібних кластерів металу (рис. 3, а), утворення центрального кластера і частинки (рис. 3, б) за рахунок «налипання» кластерів на центральний іон, що знаходиться між графен-графановими площинами і ріст центральної частинки за рахунок поглинання навколишнього гало (рис. 3, в).

Ми простежили, як впливає ріст кластерів на механічні властивості матеріалу, на прикладі ударної в'язкості (табл. 1).

Таблиця 1 - Залежність ударної в'язкості гібридних полімерів на основі алюмінію від часу полімеризації

Час полімеризації, хв	30	45	60
Ударна в'язкість, кДж/М ²	14	22	11

Результати, представлені в таблиці свідчать про те, що найкращими механічними показниками володіють гібридні полімери в яких ріст неорганічних фрагментів зупинений на другому етапі.

Таким чином, показано, що в процесі полімеризації кластери і частки металу утворюються шляхом висхідної дифузії. Центрами дифузійних потоків при цьому служать міжплощинні об'єми між шарами графену і графану.

Список використаних джерел:

1. Pomogailo A.D. Metallopolymer nanocomposites / A.D. Pomogailo, V.N. Kestelman. – New York : Springer, 2005. – 564 p.
2. Елецкий А.В. Графен: методы получения и теплофизические свойства/ А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков // Успехи физических наук. – 2011.– Т. 181. – № 3. – С. 234–268
3. Савченко Д.А. Гибридные органо-неорганические полимеры как новый класс инструментальных материалов. Оптимизация синтеза и механизм реакции // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сборник научных трудов.– Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2013.– Вып.16.– С. 381.
4. Савченко Д.О. «Формирование графен-графановых структур в полифенолятах ванадия, железа, меди в процессе полимеризации» / Д.О. Савченко, Е.А. Пашенко, Н.Н. Нековаль, С.А. Головчук, О.В. Лажевская, В.Н. Бычихин, А.Н. Черненко // Матеріали ІХ Міжнародної науково-технічної web-конференції «композиційні матеріали» - - Київ - 2016. – с.67
5. Serhiy Holovchuk «Chemical interaction between the polymeric matrix and inorganic components» / S. Holovchuk // Матеріали XVI Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Science and technology of the future» - Київ - 2016 – Ч.1 – с. 128.

X. LI¹, NARIGELE¹, D.V. BAKLAN², A.V. KHARCHENKO², O.V. MYRONYUK²

¹Inner Mongolia University

²National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

SUPERHYDROPHOBIC COATINGS ON PAPER SURFACE

This work considers to the investigation fabrication of microsized roughness on linerboard paper using commercially available PCC filler; hydrophobic modification of PCC filler with very low cost fatty acid; developing a simple coating technique to fabricating superhydrophobic or semisuperhydrophobic paper surface; studying water penetration through the paper produced.

Key words: superhydrophobic, PCC filler, paper surface

Much attention has been paid to the fabrication of superhydrophobic surface due to their potential application as self-cleaning products. It is well known that nanoscaled surface roughness with a thin hydrophobic layer plays an important role in the fabrication of hydrophobic surfaces [1].

Own hydrophobicity of the surface is necessary for the fabrication of superhydrophobic surface. Fluorine containing chemicals, such as 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane (CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂SiCl₃, FOTMS) were commonly used to provide hydrophobicity of the surface [2]. Goncalves et al. [3] processed superhydrophobic cellulose nanocomposites with nanoparticle silica and fluorine containing surfactant. Except for fluorine containing materials, silicon containing surfactant also was used to process hydrophobic surface [4]. Li et al. [5] fabricated a superhydrophobic surface on a cellulose-based material (cotton fabric or paper) where a surface roughness was provided by silica nanoparticle coming from a reaction between potassium methyl silicate and CO₂ through a solution-immersion method where polymethylsilsesquioxane coating was used to provide hydrophobicity.

Paper product is widely used in food and liquid packaging. Water resistance is one of important properties of paper packages. Some of paper products such as corrugated package for ice-packed fish, poultry, and meat often require high water resistance. Traditionally, wax barrier coating has been used to provide high degree of water resistance at a low coating cost. However, the difficult in paper recycling limits the applications of wax coating. Polymer barrier coated papers can also provide high water resistance and are commonly considered as recyclable papers. Unfortunately, the cost of polymer barrier coating is several times higher than wax coating. An important characteristic of superhydrophobic surface is its repelling to water. Theoretically, a superhydrophobic surface over packaging paper product should increase not its surface contact angle, but also the resistance of water penetration. In previous investigation [6] we reported fabrication of superhydrophobic paper with silica nanoparticles and 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane. We investigated the influence of moisture on paper strength and found that the tensile strength of paper at high humidity condition was dramatically improved. However, the moisture effect may not be directly related to the water penetration, and the later unfortunately has not been studied. Balu et al. [7] fabricated superhydrophobic paper using plasma technology. This research obtained paper with a water drop rolling-off property but the water penetration through the paper was also not studied. To the best of our knowledge, although several research articles reported the fabrication of superhydrophobic papers, the water penetration through superhydrophobic paper have not been studied.

Even though some researches on hydrophobic modification of paper have been reported, a low cost and simple procedure, acceptable for paper making industry does not exist. Fabrication of nanosized roughness generally means high cost. Current procedure for fabrication of superhydrophobic surface is also difficult for large-scale industrial manufacturing. The

chemicals used to provide hydrophobic surface in most publications is often expensive and toxic for food package. It is well known that PCC was widely used as filler in paper making, which can markedly decrease cost of paper, increase paper brightness, opacity, stiffness and so on.

Conclusions: fabrication of microsized roughness on linerboard paper using commercially available PCC filler; hydrophobic modification of PCC filler with very low cost fatty acid; developing a simple coating technique to fabricating superhydrophobic or semisuperhydrophobic paper surface; studying water penetration through the paper produced. The success of these approaches could lead to a technology that is acceptable by the current food packaging manufacture for producing high quality, low cost and recyclable paper packages.

References:

1. X. Zhang, M. Järn, J. Peltonen, V. Pore, T. Vuorinen, E. Levänen, T. Mäntylä, Analysis of roughness parameters to specify superhydrophobic antireflective boehmite films made by the sol-gel process, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 2177–2181.
2. W. Xu, H. Liu, S. Lu, J. Xi, Y. Wang, Fabrication of superhydrophobic surfaces with hierarchical structure through a solution-immersion process on copper and galvanized iron substrates, *Langmuir* 24 (2008) 10895–10900.
3. G. Gil, P.A.A.P. Marques, T. Trindade, C.P. Neto, A. Gandini, Superhydrophobic cellulose nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science* 324 (2008) 42–46. *Physicochem. Eng. Aspects* 351 (2009) 65–70
4. S.D. Bhagat, Y.-H. Kim, K.-H. Suh, Y.-S. Ahn, J.-G. Yeo, J.-H. Han, Superhydrophobic silica aerogel powders with simultaneous surface modification, solvent exchange and sodium ion removal from hydrogels, *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 504–509.
5. S. Li, S. Zhang, X. Wang, Fabrication of superhydrophobic cellulose-surfaced materials through a solution-immersion process, *Langmuir* 24 (2008) 5585–5590.
6. B. Balu, V. Breedveld, D.W. Hess, Fabrication of “roll-off” and “sticky” superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing, *Langmuir* 24 (2008) 4785–4790.
7. G. Londe, A. Wesser, H.J. Cho, L. Zhai, A. Chunder, S. Subbarao, A passive microfluidic valve using superhydrophobic/hydrophilic nanostructures for lab-on-a-chip (LOC) systems, in: *Transducers and Eurosensors '07 – 4th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, 2007, pp. 1801–1804.

УДК 671.5

Д.Ю. ГАРЬКАВЫЙ, В.Л. АВРАМЕНКО

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт",
г. Харьков, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследовано влияние содержания различных полимеров, наполнителей и пластификаторов на адгезионные и когезионные свойства герметизирующих бутилкаучуковых композиций.

The effect of the content of various polymers and plasticizers, fillers on the adhesion and cohesion properties of sealing butyl rubber compositions was studied.

Ключевые слова: бутилкаучук, полиизобутилен, этиленвинилацетат, полиэтилен, невысыхающий герметик, пластификатор, адгезия, когезия.

Одним из самых актуальных вопросов в настоящее время является создание композитов на основе полимерных материалов. Пластические массы обладают многими ценными физическими и химическими свойствами, а композиционные материалы на основе полимерной матрицы приобретают дополнительные свойства, которые делают материал еще более полезным с точки зрения эксплуатации и, соответственно, привлекательным для потребителя. В композитах отдельные компоненты существенно отличаются по свойствам, а их сочетание даёт определенный синергический эффект, который можно предусмотреть заранее [1-3].

Герметизирующие композиции на основе высокомолекулярных соединений в настоящее время нашли своё применение практически во всех сферах деятельности человека.

Все герметизирующие материалы подразделяются на отверждаемые и неотверждаемые. Неотверждаемые герметизирующие материалы представляют собой термопластичные композиции, которые размягчаются при нагревании до определенной температуры и переходят в вязкотекучее состояние. При охлаждении они возвращаются в исходное состояние, независимо от количества циклов – нагревания и охлаждения. Такие герметизирующиеся материалы обладают пластическими и эластическими свойствами в процессе эксплуатации, что даёт возможность применения их для герметизации различных соединений, которые подвержены периодическим смещениям [4-5].

Были проведены исследования влияния отдельных компонентов на адгезионно-когезионные свойства герметизирующих композиций.

Основой для создания герметизирующих материалов является полимерная матрица, от которой зависят адгезионные и когезионные свойства композиции. Было изучено влияние сополимера этилена с винилацетатом (ЭВА) марки VA900 (Корея) и полиэтилена низкой плотности марки м. F 7000 на основные свойства композиций.

Когезионная прочность композиций с повышением содержания полиолефинов, увеличивается. Введение ПЭНД более 25 мас. ч приводит к большему повышению прочности композиций, чем введение таких же количеств ЭВА, что связано с разницей в когезионной прочности самих полиолефинов. Ввод ПЭНД незначительно сказывается на повышении адгезии бутилкаучуковых композиций к алюминию. Введение ЭВА, наоборот, позволяет существенно увеличить адгезию. Высокие адгезионные свойства композиций обусловлены наличием в составе ЭВА полярных функциональных групп.

Было изучено влияние технического углерода 330 и каолина. Зависимость прочности композиций от содержания техуглерода носит экстремальный характер. С увеличением дисперсности наполнителя когезионная прочность увеличивается. Также при увеличении содержания техуглерода в композиции наблюдается зависимость: когезионная прочность увеличивается, а адгезионная – снижается. Введение минерального наполнителя – микроталька, не приводит к значительным повышениям когезионной прочности композиции [6-9].

Одним из основных компонентов в герметизирующих композициях являются пластификаторы, которые используются для повышения адгезионных свойств и эластичности герметиков.

Для испытаний были выбраны следующие пластификаторы: парафино-нафтенный пластификатор – индустриальное масло И-20А и фталатный высококипящий пластификатор – диизонилфталат (ДИНФ). Введение пластификаторов в рецептуру герметизирующих материалов уменьшает когезионную прочность, но улучшает ее адгезионные свойства, эластичность и однородность герметизирующей композиции.

Ранее было установлено, что природа пластификатора существенно влияет на свойства герметизирующих композиций. В исследуемых композициях совместно с неполярным бутилкаучуком содержатся также и полярные компоненты, такие как канифоль. Введение более полярного, чем бутилкаучук, фталатного пластификатора

ДИНФ, улучшает совместимость канифоли и бутилкаучука, что способствует улучшению пластифицирующих свойств. Исходя из этого следует, что фталатный пластификатор ДИНФ увеличивает адгезионную прочность композиций.

Испытания показали, что фталатный пластификатор ДИНФ является оптимальным решением и обладает лучшими пластифицирующими свойствами, чем парафино-нафтенное масло И-20А.

По результатам проведенных исследований, было установлено влияние полимеров и пластификаторов на свойства неотверждаемых герметизирующих бутилкаучуковых композиций. Из полимеров, предпочтительней использовать полиолефин ЭВА, повышающий основные свойства, такие как адгезия и когезия, при введении в небольших количествах до 15 мас.ч, а для создания прочных герметизирующих композиций была показана эффективность полиэтилена низкого давления, который в значительной мере увеличивает когезионные свойства. Также были проведены испытания по пластифицирующим компонентам в герметизирующих композициях на основе неполярного бутилкаучука и показана эффективность применения парафино-нафтенных и фталатных пластификаторов.

Список использованных источников:

1. И. В. Гармонова (ред.) Синтетический каучук. – Л.: Химия, 1976. – 752 с.
2. В.С. Пени. Технология переработки синтетических каучуков, [пер. с англ.]. – М.: 1У64, Hofmann W., Riibb. Chcm. Techno, 1964. – 138-223 с.
3. Д.А. Кардашов. Синтетические клеи. Издание третье, переработанное и дополненное. – М.: Химия, 1976. – 504 с.
4. А.Е. Нестеров, Т.Д. Игнатова. Совместимость компонентов и фазовое разделение в наполненных полимерных смесях в книге «Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах» К.: Наукова думка, 2012. – 83-100 с.
5. П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. Химия и технология синтетического каучука. – Л.: Химия, 1975. – 480 с. [2, С.224]
6. Ю.С. Липатов. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
7. В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев Структура и механические свойства полимеров. – М.: Лабиринт, 1994. – 367 с.
8. С.Я. Френкель, Б.М. Бартенев. Физика полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
9. А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопян. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. – 240 с.

В.М. ПАХОМОВА, асистент, В.Я. КРУГЛИЦЬКА, к.т.н., проф.,
С.Р. ФЕДОРОВИЧ, магістр, В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, д.т.н., проф.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені
Ігоря Сікорського», м. Київ

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СТИРОЛ-АКРИЛОВИХ КОМПОЗИЦІЯХ В СТАТИЧНИХ УМОВАХ

Досліджено вплив мінеральних наповнювачів на структурно-механічні показники водно-дисперсійних захисних покриттів на основі стирол-акрилової дисперсії. Виконано порівняльний аналіз структурно-механічних показників композицій на основі хімічно осадженої крейди і оксиду титану.

The effect of mineral fillers on structural-mechanical parameters of water-dispersion protective coatings on the basis is investigated. styrene-acrylic dispersion. A comparative analysis of the structural and mechanical properties of compositions based on chemically precipitated chalk and titanium oxide was performed.

Ключові слова: стирол-акрилова дисперсія, хімічно осаджена крейда, структурно-механічні показники.

Введення твердих часток в стирол-акрилові полімери підвищує опірність деформуванню і знижує величину граничних деформацій плівок, одержаних з таких композицій [1]. Кількісні характеристики таких систем можна визначити, виконавши структурно-механічний аналіз системи стирол-акрилова дисперсія з наповнювачем у статичних умовах, оснований на експериментальному визначенні за постійного навантаження $P = \text{const}$ кривих: $\varepsilon = f(\tau)$ - деформація чистого зсуву – час. Це дозволяє визначити пружно-пластично-в'язкісні параметри досліджуваної системи.

З одержаної серії кривих $\varepsilon = f(\tau)$ визначаємо величини швидкої та повільної еластичних деформацій, а також пластичної деформації. Ці результати використовуються для розрахунків структурно-механічних характеристик та констант як для системи стирол-акрилова дисперсія – крейда хімічно осаджена (КХО), так і для композиції, в якій КХО частково замінювалась на двооксид титану (табл.1,2).

Таблиця 1 - Пружно-пластично-в'язкісні властивості наповненої КХО стирол-акрилової дисперсії

Відсоток наповнення системи, Т:Р	Структурно-механічні константи				Структурно-механічні характеристики			Сумарний модуль еластичних деформацій E , Па
	Модуль швидкої еластичної деформації, $E_1 \cdot 10^{-3}$, Па	Модуль повільної еластичної деформації, $E_2 \cdot 10^{-3}$, Па	Статична пластичність, P_{kl} , Па	В'язкість практично незруйнованої структури, Π_1 , 10^{-5} Па·с	Еластичність, λ	Період релаксації, $\theta_1 \cdot 10^{-2}$ сек	Межа текучості $P_{kl} / \Pi_1 \cdot 10^6$, сек ⁻¹	
30:70	6,0	21,3	9,3	1,2	0,3	0,12	7,75	4,68
40:60	7,3	40,2	8,9	3,6	0,15	0,58	2,47	6,19
50:50	8,2	48,4	9,0	5,8	0,14	0,8	1,55	7,02
60:40	15,53	46,6	11,6	5,8	0,25	4,98	2,0	11,65

Розрахунки швидкої еластичної ε_0 , повільної еластичної ε_2 та пластичної деформації свідчать, що в досліджуваних системах значно переважають швидкі еластичні деформації ($\varepsilon_0 \approx 75\%$, $\sum \varepsilon_2$ і $\dot{\varepsilon} \tau \approx 25\%$). За класифікацією структурно-механічних типів

С.П. Ничипоренко досліджувана система належить до нульового структурно-механічного типу з переважним розвитком швидких еластичних деформацій [2]. Це вказує на високу стійкість суспензії, що має важливе значення для процесів виробництва, транспортування, нанесення ЛФМ. Для них характерно крихке руйнування структури. Отже, типи структур і структурно-механічні характеристики дисперсій визначають їхню поведінку при експлуатації [2].

Збільшення структурно-механічних параметрів, а також збільшення періоду релаксації θ_1 свідчить про те, що з підвищенням концентрації наповнювача в суспензії відбувається тиксотропне зміцнення коагуляційної структури і поступове зростання стійкості системи, тобто її здатність не розшаровуватися з часом [3].

Зниження значень еластичності λ і статичної пластичності R_{kl}/η_1 також підтверджує, що зі збільшенням вмісту дисперсної фази, тобто крейди хімічно осадженої та її суміші з двооксидом титану, стабільність системи зростає (табл. 2).

Таблиця 2 - Пружно-пластично-в'язкісні властивості наповненої КХО та оксидом титану стирол-акрилової дисперсії

Відсоток наповнення системи, Т:Р	Структурно-механічні константи				Структурно-механічні характеристики			Сумарний модуль еластичних деформацій E , Па
	Модуль швидкої еластичної деформації, $E_1 \cdot 10^{-3}$, Па	Модуль повільної еластичної деформації, $E_2 \cdot 10^{-3}$, Па	Статична пластичність, R_{kl} , Па	В'язкість практично незруйнованої структури, η_1 , 10^{-5} Па·с	Еластичність, λ	Період релаксації, θ_1 , 10^{-2} сек	Межа текучості $R_{kl}/\eta_1 \cdot 10^6$, сек ⁻¹	
35%КХО/5%TiO ₂ /60% 1М	39,9	66,1	11,0	5,1	0,38	202	2,27	25,29
30%КХО/10%TiO ₂ /60% 1М	70,1	89,8	10,8	4,9	0,44	124	2,37	39,37

Показано, що структурно-механічні константи і період істинної релаксації збільшуються з підвищенням вмісту твердої фази, а еластичність і пластична статичність – знижуються. Аналогічна картина спостерігається для систем, в які введено TiO₂.

Таким чином, реологія структурованих дисперсних систем, як наука про деформацію і течію цих систем в умовах механічної дії, дозволяє дати фізично обґрунтовану характеристику основних структурно-механічних констант різних систем.

Список використаних джерел:

1. *Каравасев Т. А.* Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т. А. Каравасев, В. А. Свідерський // Вісник Національного+ технічного університету «ХП» : зб. наук. праць. – 2012. – № 32. – С. 116–124. – (Серія : «Хімія, хімічні технології та екологія»).
2. *Круглицкий Н.Н.* Основы физико-химической механики / Н.Н. Круглицкий. – К.: Наукова думка, 1976 – ч.1. - 268 с.
3. *Свідерський В. А.* Дисперсність та структура карбонатних наповнювачів для водно-дисперсійних фарб / В. А. Свідерській, Т. А. Каравасев // Вісн. Черкаського держ. технол. ун-ту. - 2012. - № 2. - С. 102-108. - (Серія : "Технічні науки").

Л.В. ЛЕВИЕВ, аспирант БГТУ, Н.Р. ПРОКОПЧУК, д.х.н., проф.,
Л.А. ЛЕНАРТОВИЧ, к.т.н., ассистент

УО «Белорусский государственный технологический университет»,
г. Минск, Белоруссия

ЭПОКСИНОВОЛАКВИНИЛЭФИРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПОВЫШЕННОЙ ХИМСТОЙКОСТИ

Изучено влияние различных антикоррозионных наполнителей и пигментов на стойкость покрытий в агрессивных средах в диапазоне температур от 10 до 90°C. Определены наилучшие композиции, обладающие высокими значениями прочности на сжатие, максимумом значений гель-фракции, высокими барьерными защитными свойствами.

Influence of various anticorrosive fillers and pigments on durability of coverings in aggressive environments in the temperature range from 10 to 90°C. It was estimated the best compositions possessing high values of durability on compression, the maximum of values of gel fraction, high barrier protective properties.

Ключевые слова: эпоксиноволаквинилэфирная смола, антикоррозионный наполнитель

Современные лакокрасочные материалы (ЛКМ) для антикоррозионных покрытий являются сложными многокомпонентными системами [1], содержащими как моно-, так и полифункциональные ингредиенты. Важнейшим компонентом ЛКМ является полимерное связующее, от которого во многом зависят свойства покрытия. Лакокрасочные материалы на основе эпоксиноволаквинилэфирной смолы нашли применение для покрытий с высокой стойкостью к широкому диапазону кислот, щелочей, отбеливателей и растворителей. При этом материал покрытия обладает превосходной ударной вязкостью и усталостной прочностью.

Такие покрытия могут использоваться для защиты внутренних и внешних поверхностей емкостей хранения агрессивных сред, трубопроводов, а также систем водоподготовки и водоочистки, эксплуатируемых внутри закрытых помещений. Кроме того, другой областью их применения являются интерьерные покрытия для защиты бетонных стен, перекрытий и металлических конструкций от воздействия промышленных сред химических и нефтехимических предприятий.

К защитным покрытиям стальных поверхностей от коррозии предъявляется ряд требований [1, 2]: высокая химическая стойкость к агрессивным средам компонентов лакокрасочных композиций; низкая проницаемость отвержденных на металле покрытий, обеспечиваемая чешуйчатыми частицами наполнителей, создающих барьеры для проникновения к металлу молекул окружающей среды; высокая адгезия покрытий к металлу, препятствующая проникновению химически активных веществ под покрытие к защищаемой поверхности.

Целью данной работы являлось установление влияния антикоррозионной добавки (стеклянных чешуек) на защитные свойства, долговечность и процесс отверждения лакокрасочных композиций на основе эпоксиноволаквинилэфирной смолы.

Долговечность антикоррозионных покрытий зависит от многих факторов: агрессивностойкости пленкообразователя, наполнителей, пигментов и прочих компонентов, входящих в состав лакокрасочных материалов; уровня адгезионного взаимодействия покрытия с металлом; проницаемости покрытий к агрессивным средам и др. Для получения защитных покрытий использовалась двухупаковочная система: эпоксиноволаквинилэфирная смола производства компании «ASHWAND»; отвердитель компании «Akzo Nobel» – 90%-ный раствор гидропероксида кумола в ароматическом растворителе. Пленкообразователь и отвердитель смешивались в соотношении 98:2 мас. частей на лабораторном диссольвере WD-200S.

Для повышения защитных барьерных свойств покрытий в лакокрасочные композиции вводились: стеклянные чешуйки «Glassflake» широкого диапазона толщины от 80-120 нм до 5,5-9,0 мкм; алюмосиликатная слюда «МИСА»; природный чешуйчатый кристаллический графит GS-4.

Стеклянные чешуйки производства компании Glassflake имеют следующий состав: 64,6% SiO₂; 4,1% Al₂O₃ · Fe₂O₃; 13,4% CaO; 3,3% MgO; 9,6% Na₂O · K₂O; 4,7% B₂O₃; 0,9% BaO. Шифр и геометрические размеры чешуек представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики использованных стеклянных чешуек

Шифр чешуек	Толщина чешуек	Средняя длина частиц, мкм
C ₁	80-120 нм	74
C ₂	200-300 нм	
C ₃	450-650 нм	
C ₄	750-900 нм	
C ₅	1,3-0,9 мкм	
C ₆	2,3-1,3 мкм	
C ₇	3,5-2,3 мкм	
C ₈	5,5-3,5 мкм	
C ₉	9,0-5,5 мкм	

Алюмосиликатная слюда – МИСА производства компании Gunpatroy Private Limited со свойствами: средняя длина частиц – 47 мкм; средняя их толщина – 7,2 мкм; плотность – 2,82 г/см³; pH водной вытяжки – 6,9; твердость по Моосу – 2,5; содержание воды – 0,5%.

Технический углерод – производства компании Evonik с характеристиками: плотность – 2,15 г/см³; содержание пигмента 23 мас. %; содержание летучих 40,8% мас.

Показано, что наилучшие защитные характеристики имеют покрытия, полученные при использовании чешуек с размером 750 нм – 3,5 мкм.

Установлено, что максимум значений гель-фракции, коэффициента сшивания олигомерных молекул пленкообразователя, прочности покрытий на сжатие, стойкости в агрессивных средах приходится на содержание стеклянных чешуек 15 % мас. Снижение прочности композиций при превышении содержания чешуек свыше 20 мас. % обусловлена нарушением сплошности матрицы из-за недостатка связующего. Выявлено, что при одном и том же содержании наполнителя 15 мас.% в композитах, наибольшая прочность достигается в случае наполнения чешуйками с их толщиной в диапазоне 750 нм–3,5 мкм. Твердость покрытий по Барколу с наполнением в начале возрастает от 43 усл. ед. до 60 усл. ед., однако при превышении этого содержания она снижается до 50-53 усл. ед. из-за разрыхления матрицы. С ростом толщины чешуек твердость незначительно возрастает, что можно объяснить уменьшением глубины проникновения индентора вследствие слоистого их расположения.

Изучены защитные свойства разработанных покрытий в агрессивных средах разной химической природы в диапазоне температур от 10°C до 90°C. Установлена высокая стойкость покрытий в минеральных и органических кислотах от малых до высоких концентраций до 60°C, очень хорошая стойкость к большинству растворов солей в изученном температурном интервале, исключительная стойкость к действию нефти, достаточная стойкости к топливам, маслам и растворителям.

Доказана возможность эффективной защиты от коррозии стальных поверхностей в средах кислот, растворов солей, нефтепродуктов. Разработанные покрытия перспективны на нефтехимических предприятиях.

Список использованных источников:

1. Фрейтаг В., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители. СПб.: Профессия. 2007. 528 с.
2. Брок Т., гротэклаус М., Мишке П. европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: ООО «Пейнт-Медиа», 2007. 548 с.

А.Д. ПЕСТУХОВ, д.т.н., професор; Л.І. МЕЛЬНИК, к.т.н.; І.В. НИКОЛАСВА, студент

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

ПРОФІЛЬ ТИСКУ В ЗОНІ ПІДГОТОВКИ РОЗПЛАВУ ПОЛІМЕРУ В ОДНОЧЕРВ'ЯЧНОМУ ЕКСТРУДЕРІ

Запропонована методика дає можливість конструктору визначити профіль тиску уздовж осі черв'яка, в т.ч. максимум, необхідний для обґрунтованого розрахунку основних параметрів роботи преса (потужність приводу, місця максимального зносу циліндра і черв'яка) за загально прийнятими методиками, а також властивостями міцності основних його елементів.

Ключові слова: профіль тиску, екструдер, поліетилен високого тиску

Екструзійники, як і виробники іншої полімерної продукції, прагнуть підвищити ефективність експлуатаційних витрат без шкоди для характеристик обладнання і властивостей виробів. Під назвою «полімерної» розуміємо полімерні композиційні матеріали (ПКМ), матрицею котрих є термопласти.

Фірма «Technomatic» (Італія) представила свої інноваційні рішення для екструзії труб [1]. Відомо, що для їх виготовлення значна частина енергії витрачається на підготовку розплаву ПКМ. Саме на зниження енерговитрат екструдера були спрямовані зусилля фірми. Для чого в екструдерах збільшена довжина черв'яка (до 40 діаметрів), у складі котрого передбачені зсувні та змішувальні елементи, застосовані двигуни змінного струму з водяним охолодженням. При довгому циліндрі знижується рівень сухого тертя ПКМ, котрий виникає при транспортуванні сировини; зменшується крутний момент на валу черв'яка; зростає питома і загальна пропускна здатність екструдера. Удосконалюється конструкція черв'яка, стає можливою керована оптимізація утворення крутного моменту по довжині, зниження осьового зусилля. А застосування зсувних і змішувальних елементів не тільки підвищує продуктивність і якість розплаву, а й дозволяє знизити температуру розплаву.

Зараз більшість перерахованих позитивів досягається численною кількістю виконаних експериментальних досліджень, виготовлених дослідних зразків, їх випробувань. Для зменшення їх необхідна теоретична основа – удосконалення параметричного розрахунку одночерв'ячного екструдера з урахуванням сучасного його дозуючого завантаження вихідною сировиною. А початок методики – розрахунок профілю тиску в полімерному матеріалі, котрий знаходиться в каналі черв'яка.

Основною особливістю запропонованої методики параметричного розрахунку одночерв'ячного екструдера є використання теоретично розрахованого профілю тиску уздовж осі черв'яка (його конструктивних зон) для подальшого визначення всіх основних параметричних величин екструдера, наприклад, крутного моменту, температурного поля, осьового зусилля.

Попередня і дійсна практика параметричного розрахунку одночерв'ячних екструдерів використовує в основному припущення про лінійний характер зростання тиску, котрий досягає максимуму на кордоні черв'як-головка. Хоч раніше проведені експериментальні дослідження профілю тиску уздовж осі черв'яка відображали своєрідний характер зміни, при якому максимум тиску знаходиться між початком і кінцем черв'яка, тобто не збігається з границею між черв'яком і голівкою.

У даній роботі розглядаються основи методики теоретичного розрахунку профілю тиску уздовж осі черв'яка, яка базується на наступному, наближеному до дійсного, поданні про механізм плавлення ПКМ в каналі черв'яка. Відомо, що плавлення матеріалу починає відбуватися при контакті гранул, котрі безпосередньо примикали до поверхні нагрітого циліндра; розплав матеріалу з'являється на поверхнях циліндра, перших після завантаження витків; температура металевої поверхні котрої вище температури плавлення ПКМ; частка перетину каналу, заповнена розплавом, зростає в міру просування матеріалу до головки. Крім того допускається, що температура матеріалу при русі вздовж каналу черв'яка зростає пропорційно пройденого шляху.

Рух полімерного матеріалу в каналі черв'яка розглядається спочатку як переміщення в каналі високоеластичного, потім в'язкого по поверхні до циліндра тіла, далі – потоку розплаву, наповненого гранулами (розплав ПКМ – матриця).

Сили опору руху матеріалу розглядається, на відміну від деяких авторів, не як сила сухого тертя ПКМ, а як напруга зсуву його в'язкої течії. Це дозволяє спростити схему розрахунку. Протидія руху ПКМ, як в'язкого тіла, сприяє появі градієнта тиску уздовж осі черв'яка.

Для визначення співвідношення осьових і радіальних тисків в зоні каналу черв'яка, де матеріал знаходиться в високоеластичному стані, використовується не "гідростатичний" тиск, а коефіцієнт бокового тиску. В зоні повного розплаву цей коефіцієнт дорівнює одиниці [2].

Величиною зусиль, що виникають на ділянці черв'яка, де температура поверхні циліндра або черв'яка менше температури плавлення, можна знехтувати, так як ці початкові витки виконують роль безнапірного транспортера. Це підтверджують Гладченко А.Н. та інші дослідженнями впливу контактного тертя гранул на першій стадії завантаження їх в екструдер на знос циліндра і черв'яка [3].

При аналізі профілю тиску уздовж осі черв'яка і головки (рис. 1) є можливим виділити зростаючу до максимуму P_{max} частина кривої тиску, коли $P > 0$ і спадну частину кривої тиску після P_{max} , коли $P < 0$. На спадній частині кривої тиску в свою чергу виділяється ділянка профілю тиску, відповідна зоні головки.

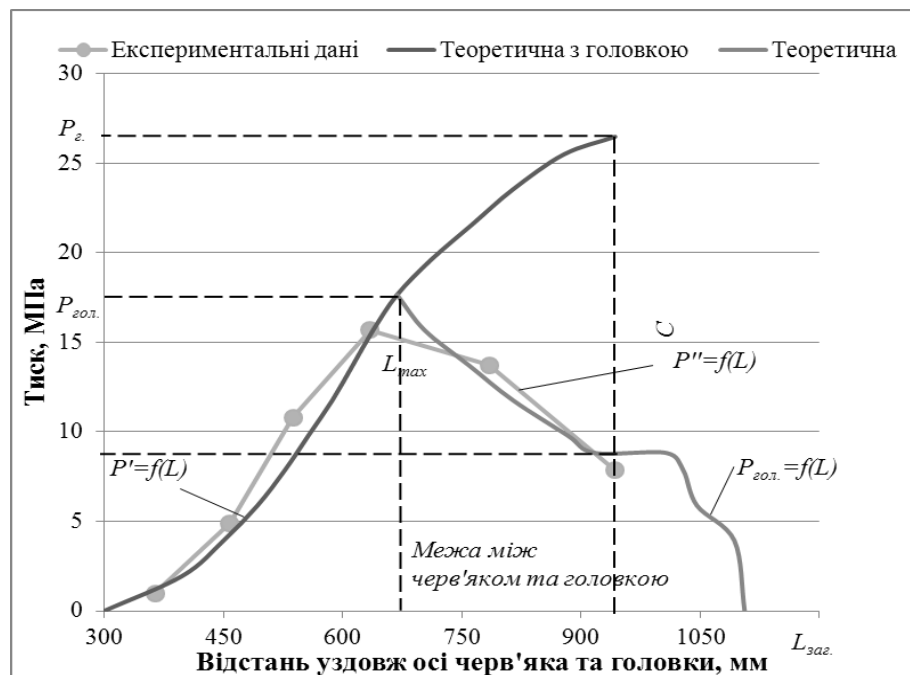


Рис. 1. Побудова профілю тиску уздовж осі черв'яка і головки (труби з ПЕНТ):

Є можливість вивчати вплив зміни геометрії черв'яка на профіль тиску і тим самим сприяє визначенню оптимальної геометрії, що забезпечує поряд з високою продуктивністю гарну якість розплаву.

Запропонована методика дає можливість конструктору визначити профіль тиску уздовж осі черв'яка, в т.ч. максимум, необхідний для обґрунтованого розрахунку основних параметрів роботи преса (потужність приводу, місця максимального зносу циліндра і черв'яка) за загально прийнятими методиками, а також властивостями міцності основних його елементів.

У технолога-переробника з'являється можливість управління процесом переробки (температурний режим, температура розплаву, опір на виході з черв'яка і ін.) з метою оптимізації процесу (зміщення максимуму до завантажувального воронці).

Література:

1. Передовые решения для производства труб [Электронный ресурс] // Tecnomatic. – 2017. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.tecnomaticsrl.net/>.
2. Силин В.А. Коэффициент бокового давления полиэтилена и его определение / В.А. Силин, В.В. Герн, А.Д. Петухов //Химическое машиностроение: Сб. науч.-техн.– Киев: изд. «Техніка», 1970. – С. 83-85
3. Гладченко А.Н. Износостойкость оборудования для переработки полимерных материалов. / А.Н. Гладченко, В.Г. Зверлин, С.Д. Петренко, И.В. Шевеля. – М.: Машиностроение, 1992. – с. 256

СЕКЦІЯ №2
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ
НЕМЕТАЛІЧНИХ І СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ
(МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИБОРИ)

Д.О. ФЕДОРЕНКО, мол. наук. співр., В.О. ФЕДОРОВИЧ, д.т.н., проф.,
О.Ю. ФЕДОРЕНКО, д.т.н., проф., К.Б. БОГДАНОВА, к.т.н., наук. співр.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

ВИЗНАЧЕННЯ РАЦІОНАЛЬНОГО СКЛАДУ КЕРАМОМАТРИЧНИХ АЛМАЗНО-КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ АНАЛІЗУ КРИТЕРІЇВ РУЙНУВАННЯ ЗЕРЕН ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ АЛМАЗНО-АБРАЗИВНОГО ІНСТРУМЕНТУ

На основі аналізу напружено-деформованого стану моделей, що імітують структурно-фазові особливості керамоматричного алмазно-композиційного матеріалу з підвищеною поруватістю, визначено раціональні співвідношення основних структурних елементів алмазозносного шару кругів для шліфування. З використанням наданих рекомендацій виготовлені зразки високоресурсного алмазно-абразивного інструменту з відкритою структурою.

On the basis of the analysis of the strained-deformed state of the models simulating the structural-phase features of the ceramic-matrix diamond-composite material with increased porosity, the rational ratios of the basic structural elements of the diamond-bearing layer of circles for grinding are determined. Using the presented recommendations, samples of high-resource diamond-abrasive tools with an open structure are made.

Ключові слова: високопористі алмазні круги, кінцево-елементне моделювання, передчасне руйнування зерен, раціональний структурно-фазовий склад

Шліфування із застосуванням алмазних кругів є найбільш високопродуктивним способом обробки деталей, виготовлених з матеріалів різних груп. Одним з напрямків підвищення ефективності шліфування є використання високопористих алмазних кругів інструменту з відкритою структурою (№8-12) [1]. Збільшення пористості робочої поверхні інструменту створює більш сприятливі умови для інтенсивного різання матеріалів при зменшенні дефектності оброблюваної поверхні деталей. Наявність великих пор забезпечує розміщення стружки, що зрізується зернами, і сприяє додатковому охолодженню заготовки за рахунок прискорення проникнення мастильно-охолоджуючої рідини (МОР) в зону різання. Основними перевагами пористих шліфувальних інструментів є: підвищений з'йому металу в одиницю часу і скорочення тривалості циклу шліфування; простота профілювання і збільшення терміну служби інструменту внаслідок значного зменшення частоти правки; суттєве зменшення ризику прижогів завдяки високій проникності алмазозносного шару; зменшення залишкових напруг після шліфування [2]. Наразі високопористі круги виготовляються переважно з білого електрокорунду марки 25А, хромотитаністого електрокорунду марки 91А, карбиду силіцію марки 64С.

Реалізація переваг керамоматричних алмазних кіл із заданою пористістю можлива за умови науково-грунтового вибору складу і структури алмазозносного шару, що базується на моделюванні процесу його формування та визначенні умов, що забезпечують цілісність алмазних зерен на етапі виготовлення інструменту. Для здійснення кінцево-елементних розрахунків використовували програмний пакет COSMOS-Works. Як критерії руйнування зерен розглядали міцність алмазів даної марки та зернистості ($\sigma_p=0,2$ ГПа) та об'єм зерна ($V_{кр}$), в якому напруги, що виникають під дією термосилових навантажень, перевищують міцність зерен.

При проведенні модельних експериментів використовували мікрорівневі 3D моделі алмазозносного шару, які відрізнялися за вмістом довільно орієнтованих замкнутих пор розміром 50-100 мкм. Алмазні зерна марки АС6 зернистістю 125/100 змодельовані у вигляді октаєдрів, що містять включення металофази (металу-розчинника $Fe_{95}Si_5$) ~6 об. %, представлені у вигляді довільно розташованих прямокутних паралелепіпедів. Вміст

(концентрацію) зерен в композиціях варіювали в межах від 10 до 50 об. % шляхом зменшення межзеренної відстані. Зв'язку моделювали у вигляді призматичних фрагментів. Фізико-механічні та теплофізичні властивості керамічної зв'язки призначали згідно результатів попередніх досліджень [3]: теплопровідність $\lambda = 0,6 \div 0,75$ Вт/м·К, КТР $(6 \div 7) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, модуль пружності $E = 95-110$ ГПа, модуль здвигу $G = (35 \div 45) \cdot 10^3$ МПа. Пористість зв'язки варіювали в межах 15-50 об.%. Враховуючи особливості процесу формування поруватого алмазозносного шару кругів, при здійсненні модельних експериментів термосилові навантаження були обмежені тиском пресування 30 МПа та температурою спікання 700 °С.

Визначення раціонального кількісного співвідношення структурно-фазових складових алмазно-композиційних матеріалів для виготовлення керамоматричних алмазних кругів здійснювали з використанням симплекс-решітчастого методу факторного планування.

З огляду на можливу нелінійність залежностей властивостей алмазозносного шару від складу, використовували спеціальну кубічну модель. Як фактори X_i ($i = 1 \dots 3$) потрібного симплекса прийнято об'ємний вміст основних складових алмазозносного шару: зерен, зв'язки і пор. Роль відгуків виконували напруги $\sigma_{екв}$, що виникають в системі «зерно – металофаза – зв'язка – пора», а також об'єм зерна $V_{кр}$, в якому напруги перевищують міцність зерна АС6 125/100 ($\sigma_p = 0,2$ ГПа). Результати досліджень подані на рис. 1.

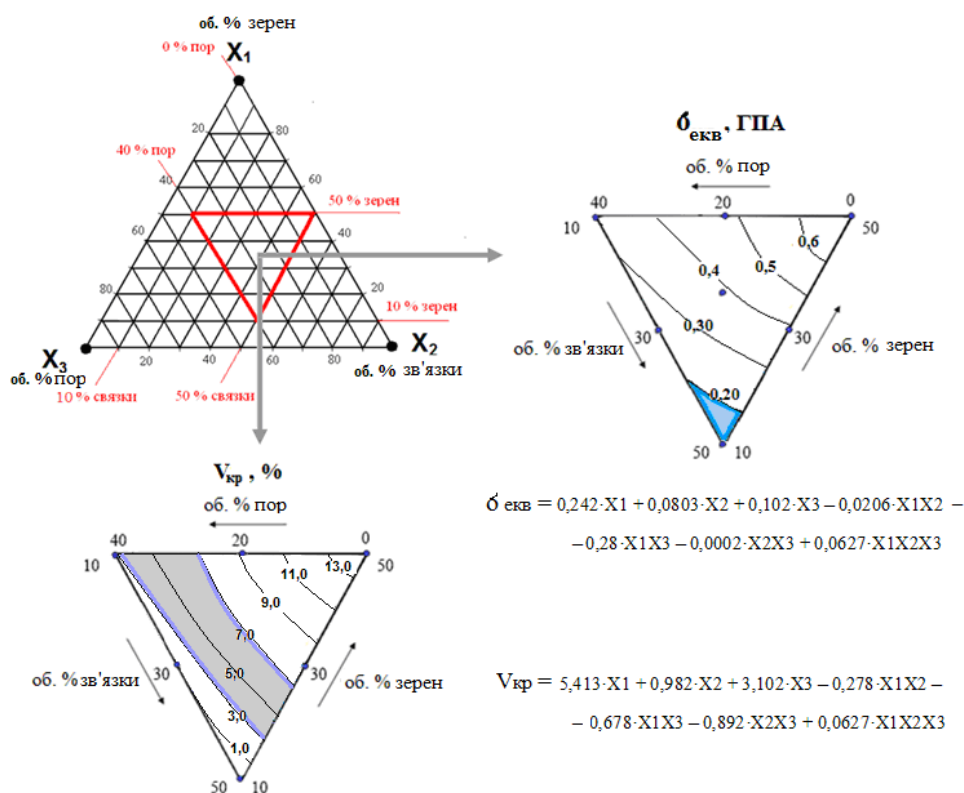


Рис. 1. Залежність критеріїв руйнування зерна при спіканні алмазозносного шару від співвідношення структурно-фазових складових в межах дослідного факторного простору

Оцінка адекватності отриманих математичних моделей показала, що відхилення даних, розрахованих за рівнянням регресії, з даними модельних експериментів не перевищує 2 %, що свідчить про хорошу збіжність даних, отриманих розрахунковим шляхом і результатів імітаційних експериментів. Результати моделювання процесу спікання керамоматричного алмазно-композиційного матеріалу свідчать про те, що за однакового вмісту пор із збільшенням частки зв'язки і зниженні концентрації зерен спостерігається зменшення рівня напруг: мінімальні напруги виникають в композиціях з вмістом пор 35–40 об. %. Для зберігання цілісності зерен на етапі спікання алмазозносного шару при виготовленні інструменту та забезпечення раціонального

самозагострення зерен при шліфуванні необхідно забезпечити дотримання умови $V_{кр} = 3\div 7$ об. %. Отримані дані свідчать про те, що для забезпечення цілісності алмазів АС6 125/100 при спіканні керамоматричного алмазно-композиційного матеріалу слід забезпечити наступний вміст їх основних складових: зв'язка – 40÷50 об. %; пори – 35÷40 об.%, алмазні зерна – 10÷15 об.% (що відповідає концентрації зерен від 35 до 50 %). Для реалізації раціонального самозагострювання зерен при шліфуванні та підвищення ресурсу експлуатації алмазно-абразивного інструменту вміст структурно-фазових складових в композиті має перебувати в таких межах: зв'язка – 10÷37 об. %; пори – 28÷40 об.%, алмази – 15÷30 об.% (що відповідає концентрації зерен від 50 до 125 %).

Результати теоретичних досліджень послужили основою для створення пористих алмазних кругів на керамічних зв'язках. З використанням розробленої легкоплавкої керамічної зв'язки шляхом вільного спікання шихт, що містили як газоутворювач 3 мас. % Li_2CO_3 , при температурі 620 °С виготовлені зразки керамоматричних алмазно-композиційних матеріалів з підвищеною поруватістю. Експериментально досліджена макроструктура отриманих матеріалів (рис.2а), визначена поруватість ($\Pi = 36$ %) та розподіл пор за розмірами (рис. 2б).

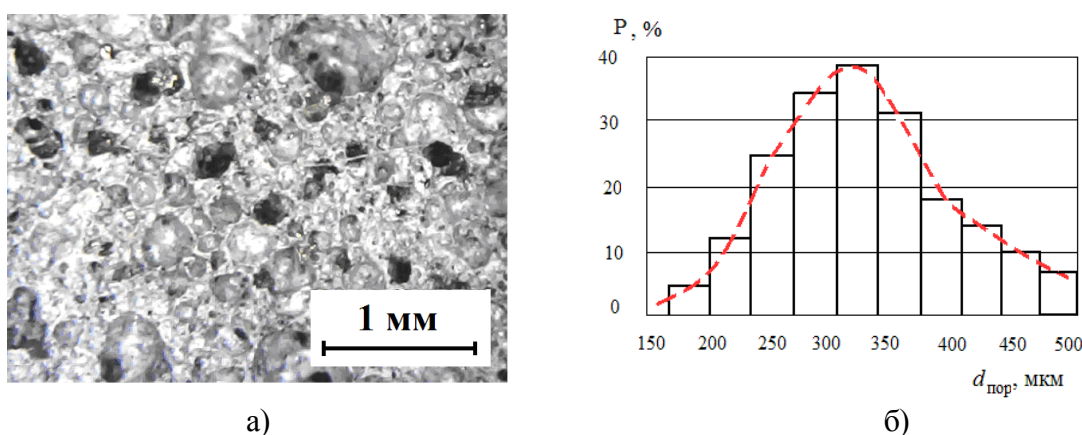


Рис. 2. Структура алмазнокомпозиційного матеріалу: а) зображення зламу: б) розподіл пор за розмірами

Слід зазначити, що підвищення поруватості зв'язки не чинить негативного впливу на утримання зерен, оскільки для забезпечення їх адгезії достатньо дуже тонкого склоподібного прошарку (~ 100 мкм).

Висновки.

В результаті реалізації мікорівневого 3D моделювання визначено раціональний структурно-фазового склад і морфологічні характеристики керамоматричного алмазозносного шару з підвищеною поруватістю, що дозволило отримати зразки алмазних кругів з відкритою структурою. Результати теоретичних досліджень пройшли експериментальну перевірку, яка підтвердила можливість створення пористих алмазно-абразивних інструментів на керамічній зв'язці при температурі 620 °С. Виготовлені зразки алмазних кругів демонструють всі переваги пористих шліфувальних кругів, які значною мірою розширюють можливі області їх застосування. Перспективним є їх використання при обробці в'язких і пластичних сталей, чавуну, при інтенсивних режимах обробки на операціях профільного глибокого шліфування деталей з нікелевих і титанових сплавів прецизійного шліфування, а також для заточки інструменту без використання МОР.

Список використаних джерел:

1. Handbook of Machining with Grinding Wheels / I. D. Marinescu, M. P. Hitchiner, E. Uhlmann, W. B. Rowe, I. Inasaki. – CRC Press, 2006 г. – 632 p.
2. Effect of porosity on the grinding performance of vitrified bond diamond wheels for grinding PCD blades / [Yong-gai Hou, Gui-ying Qiao, YongShang and oth.] //Ceramics International. – 2012. –Vol. 38.–Iss. 8.–P. 6215-6220.
3. Оптимизация результатов 3D моделирования процесса изготовления алмазно-абразивных инструментов / [В. А. Коваль, В. А. Федорович, И. Н. Пьжов и др.] // Газотурбинные технологии. – 2014. – № 2 (121). – С. 28-31.

О.О. ГОНЧАРУК, к.т.н., О.Д. КАГЛЯК, к.т.н., доцент, А.М. ЛУТАЙ, ст.вик.,
Р.В. ВОРОН, студ.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені
Ігоря Сікорського" м. Київ

ВПЛИВ УМОВ ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗВ'ЯЗКИ ХТН НА ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ АБРАЗИВНИХ ШАРІВ З КНБ

Повідомляються результати досліджень по встановленню оптимальних технологічних параметрів спікання інструментальних композитів з КНБ з мінімально можливою щільністю потужності і максимально можливими швидкостями руху лазерного випромінювання відносно дослідного зразка.

Optimal technological parameters of laser sintering with the aim to minimize laser beam power density and to maximize travel speed of laser beam or workpiece for the formation of cutting tools from super-hard composites were determined in this paper.

Ключові слова: лазерне спікання, КНБ, металеві зв'язки.

Розширення використання нових важкооброблюваних конструкційних матеріалів вимагає створення нових високоефективних інструментів, у тому числі на основі кубічного нітриду бору (КНБ). Метою проведеного дослідження було знаходження оптимальних технологічних параметрів спікання композитів з КНБ з мінімально можливою щільністю потужності і максимально можливими швидкостями руху лазерного променя відносно дослідного зразка, при використанні у якості зв'язки порошку евтектичного сплаву ХТН-23. ХТН-23 на основі заліза з дибориду титану і хрому, Склад сплаву (мас.%): *Fe* - основа; *Ni* 6 ÷ 8; *Cr* 20,0 ÷ 20,5; *Ti* 2,4 ÷ 2,5; *B* 2,5 ÷ 2,6; *Al* 5,6 [1].

Як відомо [2-4], якість інструмента, його працездатність значною мірою залежать від механічних, фізичних і хімічних властивостей зв'язки, особливостей міжфазних процесів, що протікають на границі розділу КНБ - зв'язка, в умовах формування робочого шару інструмента.

Технологічна схема лазерного спікання [5-6] суттєво впливає на якість композитів із КНБ і їх розмірні характеристики. Зокрема це стосується напрямку подачі порошкової суміші в зону дії лазерного променя. Отриманий шар композиту має більш гомогенну структуру, оскільки плавно поступаючий підігрітий порошок безперервно захоплюється рухомих потоком попередньо розплавленого металу, переміщується в більш глибинні шари, переміщується і потім кристалізується.

Лазерне опромінювання дослідних зразків композитів виконували на лазерно-технологічному комплексі "ЛАТУС 31" (CO₂ – лазер, довжина хвилі $\lambda=10,6$ мкм).

Технологічні режими спікання дослідних зразків композитів з КНБ наведені в табл. 1. На Рис. 1 представлені залежності розмірних характеристик шару композиту від швидкості відносного руху лазерного променя і дослідного зразка.

З метою визначення технологічних режимів лазерного випромінювання на фізико-механічні властивості композитів ХТН-23+КНБ, зокрема мікротвердості, була проведена вимірювання мікротвердості проводили у центрі сформованого валика і в зоні термічного впливу під ним.

При формуванні абразивного шару зв'язкою ХТН-23, основою якого є нержавіюча сталь 12Х18Н10Т, а зміцнюючими фазами TiB₂ і CrB₂, утворюється характерний валик зі структурою литого сплаву, дендрити якого орієнтовані в напрямку максимального тепловідводу. Металографічні дослідження показали, що наплавлені шари сплаву ХТН мають високодисперсну структуру рис.3. Подрібненість надлишкових кристалів

зміцнюючих фаз і евтектики значно вище, ніж у плазмових покриттів. У наплавлених шарах спостерігаються ділянки підвищеного травлення, подібні мартенситних голок.

Таблиця 1 - Технологічні режими спікання дослідних зразків композитів

Зв'язка	v , м/хв.	Час, с	d_0 , мм	Потужність, Вт	$W_p \cdot 10^3$, Вт/см ²
ХТН23	1	0,18	2	700	5,57
	0,6	0,30			
	0,7	0,26			
	0,8	0,23			

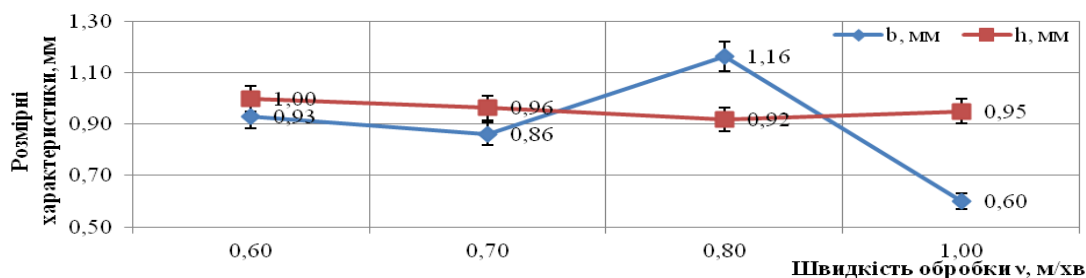


Рис. 1. Вплив швидкості лазерної обробки на розмірні характеристики композиту ХТН-23: b – ширина та h – висота отриманого шару

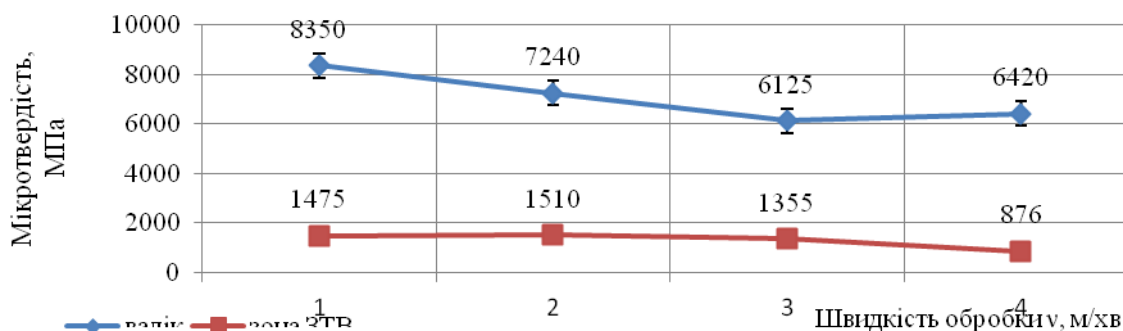


Рис. 2. Вплив швидкості лазерної обробки на мікротвердість отриманого шару ХТН-23 + КНБ

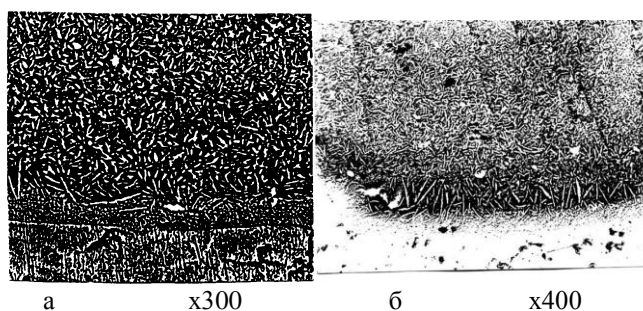


Рис. 3. Мікроструктура шару ХТН, отриманого лазерним спіканням, включаючи зону сплавлення з основою.

Вони являють собою евтектичні локальні ділянки з дисперсною структурою. Зміцнюючі фази й γ -фаза орієнтовані в напрямку тепловідводу. Величина швидкості охолодження в приповерхніх шарах, розрахована по товщині кристалів зміцнюючої фази становила приблизно $5 \cdot 10^4 \dots 10^5$ °C/с. Зі збільшенням відстані від поверхні дисперсність структури знижується, збільшуються розміри кристалів зміцнюючих фаз. Мікротвердість структури по глибині наплавленого шару змінюється плавно, залежить від режимів обробки й становить 7000-7500 МПа (рис.2). Твердість наплавлених шарів підвищується

зі збільшенням ступеня дисперсності їх структурних складових, ростом частки більш твердої евтектики й твердості матриці.

Електронозондовий аналіз показав, що вихідний сплав має неоднорідну структуру, для якої характерна ліквіація вхідних у сплав компонентів і наявність у междендритних областях і обсязі самих дендритів дрібних включень карбідних фаз. Міжвісний простір в сплаві збагачений хромом і титаном. Вольфрам і кобальт більшою мірою концентруються в осях дендритів; молібден і алюміній ліквіують незначно. Виділення, що спостерігаються в междендритних зонах, являють собою карбіди типу MeC різного складу. Частки білого кольору на зображенні в поглинених електронах мають малий середній атомний радіус, тобто містять в основному більш легкі, ніж матриця елементи. Чорні включення містять велика кількість важких елементів - вольфраму й молібдену. Досить різка відмінність у складі зазначених включень вказує на відсутність у цьому випадку області їх взаємної розчинності.

Нижче розташовується шар сплави, де мало місце краще розчинення матеріалу матриці в рідкій фазі покриття. При цьому боріди зберігаються, а матриця плавиться перемішуючись із розплавом основи. Голки зміцнюючих фаз, які спостерігаються при зйомці в поглинених електронах (рис.4,а) являють собою переважно боріди хрому (рис.4.б).

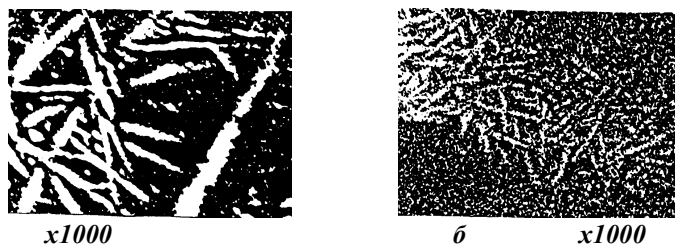


Рис. 4. Фрагменти окремих ділянок мікроструктури наплавленого шару ХТН, зняті в поглинених електронах (б,х1000) і променях хрому (в,х1000).

Як видно із наведених вище графіків, швидкість лазерного випромінювання практично не впливає на мікротвердість досліджуваного композиту і визначається в основному хімічним складом порошкової суміші.

Узагальнюючи наведені вище результати можна вважати, що структури, які утворюються в поверхневому шарі при формуванні абразивних шарів ХТН-23+КНБ, можуть знижувати швидкість процесів рекристалізації, і приводити, з урахуванням підвищення твердості, до росту його зносостійкості в умовах високих температур.

Список використаних джерел:

1. Плазменное покрытие из эвтектического сплава квазитройной системы Fe-TiB₂-CrB₂ [Текст] / В. Е. Панарин, С. М. Захаров, О. А. Шматко, В. М. Кисель, А. Е. Терентьев // Авиационно-космическая техника и технология. – 2014. – № 8 (115). – С. 108-115.
2. Rommela, D., Scherma, F., Kuttnerb, C., Glatzela, U.: Laser cladding of diamond tools: Interfacial reactions of diamond and molten metal. *Surface and Coatings Technology A* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.02.014>.
3. Гончарук О.О. Вплив лазерного опромінення з різною довжиною хвилі на міцнісні характеристики кубічного нітриду бору / О.О. Гончарук, Л.Ф. Головка, О.Д. Кагльак. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХПІ» – 2012. – №33 – С. 37-44.
4. Goncharuk A. A. The influence of laser radiation on the stability of cubic boron nitride. X International Scientific and Technical Web-Conference "Composite Materials". <http://htkm.kpi.ua/conferenc-ua-2017.html> (2017). Access to May 1, 2017
5. Azarhoushang Bahman, Zahedi Ali. Laser conditioning and structuring of grinding tools-a review[J]. *Advances in Manufacturing*, 2017, 5(1): 35-49.
6. Rabiey, M., Walter, C., Kuster, F., Stirnimann, J., Pude, F., Wegener, K.: Dressing of Hybrid Bond CBN Wheels Using Short-Pulse Fiber Laser. *Journal of Mechanical Engineering* 58(2012)7-8. DOI:10.5545/sv-jme.2011.166.

Т.С. ДАШКОВА, ас., В.В. ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., доц., И.В. ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., доц.

Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского
г. Киев, пр. Победы, 37, info@technologies.kiev.ua, (044) 204-91-62

ТЕХНОЛОГИИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

В настоящем обзоре приведен краткий анализ известных и опробованных технологий отверждения жидких радиоактивных отходов, рассмотрены показатели эффективности традиционной технологии цементирования.

This review gives a short analysis of known and tested technologies of liquid radioactive waste hardening, examines efficiency indices of the conventional technology of cementation.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, битумирование, цементирование, остекловывание, включение в полимерную матрицу.

В связи с тем, что разработка и реализация технологических решений по обращению с радиоактивными отходами (РАО) на начальном этапе развития атомной энергетики в силу различных причин были отложены [1], на АЭС Украины накоплено большое количество твердых и жидких отходов, общий объем которых оценивается 37,5 и 31,2 тыс. м³ соответственно [2]. Особые сложности возникают при хранении жидких радиоактивных отходов (ЖРО), которые накапливаются в хранилищах АЭС в виде кубового остатка с содержанием от 200 до 600 г/л, или в виде солевого плава с более высокой концентрацией солей. Кроме РАО, образующихся на АЭС, существуют и другие источники их образования [3], при этом максимальное количество РАО в настоящее время сосредоточено в зоне Чернобыльской АЭС [4]. Сложившаяся ситуация обуславливает необходимость разработки и реализации эффективных технологий отверждения ЖРО с целью решения в качестве первоочередной задачи - организацию переработки и кондиционирования вновь образующихся и накопленных ЖРО. При этом эффективность предлагаемых к реализации технологий должна определяться не только стоимостью используемых материальных ресурсов, но и объемами получаемых в результате переработки компаундов, что определяет эффективность последующих компонентов технологии обращения с РАО – транспортирование и захоронение.

В качестве основных технологий отверждения ЖРО низкого и среднего уровней активности называются технологии битумирования, цементирования, включения ЖРО в полимерную матрицу и остекловывание РАО. Соотношение стоимости отверждения первых трех технологий оценивается как 1:5:9 [5]. Однако, высокая пожароопасность битумированных РАО, при высокой технологичности и низкой стоимости технологии, обуславливает увеличение затрат при их транспортировании, длительном хранении и захоронении, что снижает эффективность данного метода. Технология включения РАО в полимерную матрицу, по техническому исполнению, близка к технологии битумирования, однако, в ней используются более дорогие, по сравнению с технологиями битумирования и цементирования, сырьевые материалы.

Метод остекловывания, в силу присутствия в технологии высокотемпературных процессов, по стоимости существенно превышает остальные методы и его использование целесообразно при переработке высоко активных РАО. При этом необходимо учитывать, что процесс остекловывания РАО также связан с определенными сложностями, поскольку процесс получения стекла является технологически сложным и включает в себя подбор состава шихты, варку и студку стекломассы. Неправильное проведение каждого из перечисленных процессов может привести к кристаллизации в общей массе стекла

отдельных новообразований, что влечет разрушение сплошности стекломассы, ее растрескивание и самопроизвольное диспергирование.

Для каждого состава остекловываемых РАО, при необходимости, могут быть подобраны состав шихты, но, учитывая разброс ЖРО по химическому составу, в промышленных условиях это может привести к неоправданному увеличению затрат. Однако даже в случае решения указанной проблемы, необходимо помнить, что хорошо сваренные стекла не являются полностью водостойкими. Выщелачиваемость стекол характеризуется их гидролитическим классом. Наиболее стойкие в воде стекла (до 95% SiO₂, кварцевые, с температурой варки выше 2000⁰С) при кипячении в воде в течение часа теряют до 0,006 мас.%. А стекла, содержащие в своем составе соединения натрия, калия, магния и алюминия и относящиеся к III и IV гидролитическим классам теряют при кипячении в воде в течение одного часа от 0,01 до 0,1 мас.% [7].

В тоже время необходимо учитывать, что высокотемпературная обработка кубового остатка или солевого плава при температурах выше 350⁰С приводит к разложению нитратов натрия и калия с выделением NO₂, а их нагрев до температуры 700-800⁰С сопровождается возгонкой щелочных оксидов (Na⁺, K⁺ и Cs⁺), что предопределяет необходимость создания мощной системы газоочистки.

Введение ЖРО в цементную матрицу (метод цементирования) называется одним из основных методов отверждения гомогенных (кубовые остатки) и гетерогенных (пульты) РАО [5,6]. Данное мнение обусловлено относительной простотой метода цементирования. При этом не рассматриваются вопросы, связанные не только с экономической эффективностью, но и проблемы, обусловленные физико-химическими процессами, происходящими при затворении цемента концентрированными солевыми растворами либо суспензиями, содержащими компоненты, которые в обычной практике не допускаются (либо запрещены) для введения в цемент.

Суть технологий цементирования ЖРО сводится к разбавлению кубовых остатков до концентрации солей 100-150 г/л, при начальной их концентрации 400-600 г/л и последующем их перемешивании с цементом при раствороцементном отношении (Р/Ц) 0,7, в случае технологической необходимости сохранение хорошей текучести цементного теста, или при Р/Ц равном 0,35, в случае приготовления теста непосредственно в емкости, предназначенной для захоронения отвержденных компаундов [6].

При этом отмечается низкая прочность компаундов, приготовленных при Р/Ц = 0,7 (8 МПа, при требуемых 10 МПа) и их высокая выщелачиваемость (10⁻² – 10⁻³ г/см²·сутки), что обуславливает ограничения, вводимые для захоронения цементных компаундов как по удельной активности (не выше 3,7·10⁻⁶ Бк/кг), так и по условиям хранения. Столь низкие эксплуатационные характеристики цементного камня, получаемого при затворении цемента солевыми растворами с практически не контролируемым химическим составом вполне закономерны, поскольку не учитывают особенностей процессов гидратации и твердения цемента.

Хотелось бы начать со строгих ограничений существующих (и вполне оправдано) для компонентов различных смесей, приготавливаемых с использованием цемента.

Для используемой при затворении цемента воды ограничено содержание органических и поверхностно активных веществ, сахаров и фенолов (каждого не более 10 мг/л), растворимых солей (не более 5 г/л), взвешенных частиц (не более 0,2 г/л). Кроме этого не допускается наличие пленок нефтепродуктов, жиров и масел [8]. Суммарно данные ограничения дают возможное содержание примесей в воде затворения цемента ~ 5,3 г/л. Заполнители, вводимые в цемент, должны содержать пылевидных и глинистых частиц не более 3% по массе, при этом наличие глины в виде отдельных комков не допускается.

Поэтому, вводя в состав цемента до 20% бентонита (для уменьшения выщелачиваемости цезия [5]) мы заведомо существенно снижаем прочность получаемого цементного камня, а, затворяя цемент раствором с содержанием до 100 г/л, мы полностью блокируем процессы гидратации клинкерных минералов и твердения цемента, без полноценного

протекания которых невозможно получить прочную структуру. Блокирующий эффект компонентов солевого раствора подтверждается тем фактом, что в соответствии с известными зависимостями, существующими для обычных цементов, затворяемых чистой водой, прочность цементного камня при водоцементном отношении (В/Ц) 0,7 должна находиться в пределах 20-30 МПа, тогда как прочность компаундов ЖРО составляет не более 8 МПа.

В качестве основного показателя, характеризующего степень гидратации цемента (α) принято отношение количества химически связанной цементным камнем воды к количеству той же воды, связанной полностью гидратированным цементом, в связи, с чем данный показатель может иметь значения от 0 до 1. При этом характер изменения степени гидратации со временем имеет вид экспоненты и если к 28 суткам твердения цемента в нормальных условиях его значение достигает $\sim 0,3-0,4$, то о полной гидратации (при $\alpha = 1$) можно говорить через 1-2 года нормального твердения. В случае же введения с водой затворения большого количества химически и поверхностно активных веществ полная гидратация цемента практически не возможна.

Результаты расчета объемных и ценовых характеристик технологии цементирования, выполненные для растворов с солесодержанием от 100 до 600 г/л, приведены в таблице 1. Расчеты выполнены из условия цементирования 1 м^3 раствора ЖРО. При этом значение средней плотности получаемого компаунда приняты расчетные, без учета объемов вовлеченного воздуха, контракции и усадки твердеющего цементного камня.

Таблица 1 – Объемные и ценовые характеристики технологии цементирования ЖРО при Р/Ц = 0,7.

Показатель	Ед. изм.	Значение показателей для растворов с солесодержанием, кг/м ³			
		100	150	400	600
Количество солей в 1 м^3 раствора	кг	100	150	400	600
Объем раствора после его разбавления до солесодержания 100 кг/м ³	м ³	1	1,5	4,0	6,0
Количество цемента для цементирования при Р/Ц = 0,7	т	1,43	2,14	5,71	8,57
Расчетный объем свежеприготовленного цементного теста	м ³	1,45	2,18	5,81	8,72
Солесодержание 1 м^3 цементного компаунда	кг	69,0			
Массовое солесодержание компаунда	мас. %	4,1			
Стоимость цемента для компактирования исходного объема раствора	грн.	286	428	1142	1714
Увеличение объема	раз	1,45	2,18	5,81	8,72
Стоимость цемента для компактирования 1 кг солей	грн.	2,86			

Представленные в таблице 1 результаты показывают, что при цементировании ЖРО с солесодержанием 600 г/л объем компаунда увеличивается в 8,7 раза при солесодержании компаунда 4 масс. %. При этом стоимость цемента для цементирования 1 м^3 ЖРО составляет 1,7 тыс. грн. При цементировании ЖРО с солесодержанием 400 г/л объем конечного продукта увеличивается в 5,8 раза, а стоимость цемента для цементирования составляет 1,1 тыс. грн.

Аналогичные результаты расчетов объемных и ценовых характеристик для цементирования ЖРО при Р/Ц = 0,35 в таре представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Объемные и ценовые характеристики технологии цементирования ЖРО в таре при Р/Ц = 0,35.

Показатель	Ед. изм.	Значение показателей для растворов с содержанием, кг/м ³			
		100	150	400	600
Количество солей в 1 м ³ раствора	кг	100	150	400	600
Объем раствора после его разбавления до содержания 100 кг/м ³	м ³	1	1,5	4,0	6,0
Количество цемента для цементирования при Р/Ц = 0,35	т	2,86	4,29	11,43	17,14
Расчетный объем свежеприготовленного цементного теста	м ³	1,91	2,86	7,63	11,44
Содержание 1м ³ цементного компаунда	кг/м ³	52,3			
Массовое содержание компаунда	мас. %	2,6			
Стоимость цемента для компактирования исходного объема р-ра	грн.	572	858	2286	3428
Кол-во 200 л бочек для цементирования	шт.	10	15	38	57
Общая стоимость цемента и тары для цементирования (цена бочки 200 грн.)	грн.	2572	3858	9886	14828
Увеличение объема	раз	1,91	2,86	7,63	11,44
Стоимость цемента и тары для компактирования 1кг солей	грн.	~ 25,00			

При цементировании ЖРО в таре (табл. 2) при их исходном содержании 600 г/л конечный объем компаунда увеличивается в 11,4 раза. При этом содержание конечного продукта составляет 2,6 масс. %, а общая стоимость цемента и тары для цементирования 1м³ ЖРО составляет 14,8 тыс. грн. При цементировании 1м³ ЖРО с содержанием 400 г/л объем конечного компаунда увеличивается в 7,6 раза, а стоимость цемента и тары составляет 9,9 тыс. грн.

Приведенные расчеты позволяют оценить лишь внешнюю характеристику рассматриваемой технологии. С целью характеристики получаемого при отверждении компаунда необходимо рассмотреть его структуру, которая в соответствии с общепринятыми положениями химии цемента [9] представляет из себя композит, состоящий из прореагировавшего с водой клинкерных минералов (твердая фаза), связанной и несвязанной воды, при этом последняя подразделяется на воду, заполняющую гелевые и капиллярные поры. Результаты расчета объемных характеристик затвердевшего цементного камня при Р/Ц = 0,7 для случая полной гидратации цемента ($\alpha = 1$) представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Объемные характеристики цементного камня при цементировании 1м³ ЖРО при Р/Ц = 0,7 и $\alpha = 1,0$

Показатель	Ед. изм.	Величина показателя	
		в натуральных единицах	в % от общего объема компаунда
Объем цементного теста при смешивании	м ³	1,45	100
Объем твердой фазы компаунда без связанной воды	м ³	0,46	32,0
Объем химически связанной воды	м ³	0,24	16,6
Объем воды в гелевых порах	м ³	0,30	20,7
Объем воды в капиллярных порах	м ³	0,46	31,7
Общий объем несвязанной (гелевой и капиллярной) воды	м ³	0,76	52,4

Представленные результаты (табл.3) показывают, что при общем объеме компаунда 1,45 м³ объем твердой фазы гидратированного цемента составляет 0,46 м³ или 32% от общего объема конечного компаунда. При этом общее количество химически связанной воды составляет 0,24 м³ или 16,6% от общего объема компаунда. Суммарное количество несвязанной воды (воды, заполняющей гелевые и капиллярные поры компаунда) составляет 0,76 м³ или 52,4% от объема конечного компаунда. Из общего количества раствора, подлежащего цементированию (1м³) 24% или 0,24 м³ связывается продуктами гидратации цемента, а 76% или 0,76 м³ остается несвязанной, т.е. в любое время может быть удалено из компаунда. При этом необходимо учитывать, что расчеты приведены для случая полной гидратации цемента (при $\alpha = 1$). Замедление процессов гидратации присутствующими в цементируемом исходном растворе солями приведет к перераспределению объемов связанной и несвязанной воды в сторону увеличения последних.

Обобщая приведенные данные, необходимо признать, что технология цементирования при всей кажущейся ее простоте, не может быть признана эффективной для отверждения ЖРО.

Наличие солей в воде затворения цемента, ввиду их существенного влияния на процессы твердения, ограничивает солесодержание цементируемых ЖРО, что сопровождается необходимостью увеличения объемов растворов в результате их разбавления и, как следствие, к существенному увеличению объема конечного продукта. Однако, более важным для характеристики качества готового компаунда является тот факт, что даже при условии полной гидратации используемого цемента около 75% воды затворения после затвердевания компаунда остается в несвязанном состоянии. Высокая пористость и низкая прочность компаунда не может гарантировать сохранность этого раствора в компаунде. При этом любые попытки снизить выщелачиваемость радионуклидов вряд ли окажутся эффективными, поскольку при отсутствии диффузионного контроля твердой фазы над этими процессами нельзя ожидать существенного их ограничения.

Кроме этого, наличие в компаунде большого количества несвязанной воды обуславливает возможность образования в результате ее радиолиза свободного водорода, образующего с воздухом взрывоопасную смесь.

Данный метод отверждения не может быть рекомендован и для цементирования тритийсодержащих растворов, поскольку не препятствует свободному испарению из компаунда несвязанной воды. При этом при полном высыхании компаунда из него может быть удалено до 75% «компактированного» трития.

Перечень ссылок:

1. Сорокин В.Т., Сафутин В.Д., Шведов А.А. и др. Экологические проблемы обращения с радиоактивными отходами. // Радиационная безопасность: экология – атомная энергетика. Доклады 4 Международной конференции. Санкт-Петербург:- 2001.-С.78-80.
2. Корчагин П.А., Замостян П.В., Шестопалов В.М. Обращение с радиоактивными отходами в Украине: проблемы, опыт, перспективы. К.: - 1999.-239с.
3. Захоронение радиоактивных отходов. // Сербин В.П., Глуховский В.В., Сорокин В.Т. и др. – Киев:-УкрНТИ.-1993.-36с.
4. Пичурин С.Г., Новиков А.Д., Танский С.Г. Некоторые размышления о путях реализации программы обращения с радиоактивными отходами в Украине. // Ж. «Атомна енергетика та промисловість України». К.: - 2000.-С.14-17.
5. Никифоров А.С. Обезвреживание ЖРО.
6. Мартинов Б.В. Обращение с радиоактивными отходами. «Техника».-1993.
7. Химическая технология стекла и ситаллов. Под. ред. Н.М.Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983.-432с.
8. ГОСТ 23732-79. Вода для бетонов и растворов. Технические условия.
9. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996.- 560с.

Ташкентский архитектурно-строительный институт Республика Узбекистан

ОСНОВЫ РАСЧЕТЫ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ВИБРАЦИОННЫХ ГРОХОТОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕХНИЧЕСКОГО И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗОБНОВЛЕНИЕ

В данной статье рассматриваются основы расчеты производительности вибрационных грохотов в процессе технического и технологического возобновление.

Summary: In given clause is considered bases accounts of productivity vibrating screen during technical and technological renewal.

Ключевые слова: Вибрационный грохот, производительность, сита, просеивание, фракция, отверстия, грохочения, вращения, материал, скорость, коэффициент, щебень, гравия.

Степень совершенства строительных машин и оборудование определяется техническим уровнем и качеством изделий. Основным критерием технического уровня машины является её способность обеспечить высокое качество и производительность выполняемых работ. Каждая механическое оборудования должна отвечать комплексу требований, важными из которых являются высокая производительность при необходимом качестве выполняемых операций, надежность и долговечность сборочных единиц и агрегатов, высокий уровень унификации и стандартизации, безопасность и комфортность работы специалистов, техническая эстетика [1, 2].

На основе актуальности задачи было рассмотрено основы расчеты производительности вибрационных грохотов в процессе технического и технологического возобновление, которое самые много используемое в строительной индустрии.

Как известно рабочей частью грохота является решето или сито, через которое просеиваются материалы, подлежащие грохочению.



Рис. 1. Вибрационный грохот.

Вибрационный грохот с прямолинейной, круговой и эллиптической траекторией движения; наклонные, горизонтальные и с изогнутой формой (рис. 1). Просеивающие поверхности является основным рабочим органом грохотов, от качества и конструкции которых зависят эффективность грохочения, производительность и бесперебойность работы машин. Просеивающие поверхности изготавливаются в виде сита – плетеной или сварной проволочной сетки, решета – стального листа со штампованными отверстиями и колосниковой решетки. В последнее время используются резиновые штампованные или литые решета, а также сетки из резинового шнура (струнные сита).

Достоинством струнных сит являются более высокие производительность и эффективность грохочения при сортировке материалов, склонных к налипанию, а также экономичность (долговечность) при сортировке абразивных материалов.

Современный инерционный наклонный грохот с моделом СМД-121. Грохот СМД-121 предназначен для работы в стационарных дробильно-сортировочных установках (рис. 2). Приемлемая насыпная масса щебня или гравийно-песчаных смесей не должна

превышать 1,6 т/м³. Максимально допустимая крупность кусков 20 см. Производительность грохота СМД-121 на очень высоком уровне.

При создании грохотов применяются исключительно качественные и надежные материалы. После сборки, каждый грохот проходит тщательную проверку на безопасность и надежность работы.

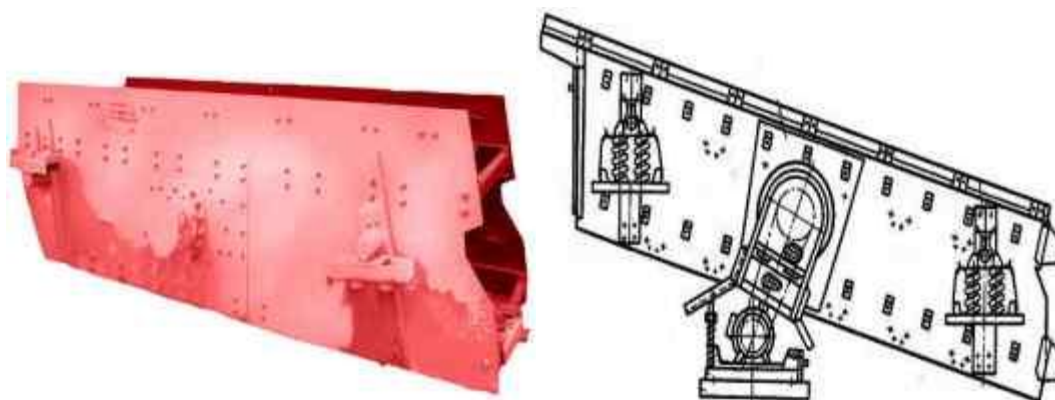


Рис. 2. Инерционный наклонный грохот с моделем СМД-121.

Технические характеристики инерционного наклонного грохота с моделем СМД-121:

Ориентировочная производительность грохота, м ³ /ч.....	178
Размер просеивающего сита, м	
ширина.....	1,70
длина.....	4,50
Наклон корпуса в градусах.....	10-25
Количество сит, шт.....	2
Наивысший размер загружаемого материала, см.....	20
Амплитуда колебаний (полуразмах), мм.....	4,2
Частота колебаний, Гц.....	15
Номинальная мощность электрического двигателя, квт.....	17
Размеры грохота, м	
длина.....	5,80
ширина.....	2,44
высота.....	1,29
Масса грохота исключая массу электродвигателя, т.....	3,8

Показатели процесса грохочения во многом определяются конструкцией просеивающей поверхности: ее размерами, а также размером и формой отверстий. Размеры просеивающей поверхности характеризуются соотношением ее ширины и длины. В грохотах это соотношение обычно равно 1:2,5, при таком соотношении производительность грохота прямо пропорционально площади сита [3].

Расчет производительности Q вибрационных грохотов можно определять по формуле:

$$Q = mqFk_1k_2k_3, \quad (1)$$

где m – коэффициент, учитывающий возможно неравномерность питания и зернового состава материала, форму зерен и тип грохота (значения m приведены в табл. 1); q – удельная производительность сита площадью 1 м², м³/ч; F – площадь сита грохота, м²; k_1 – коэффициент, учитывающий угол наклона грохота; k_2 – коэффициент, учитывающий процентное содержание фракций нижнего класса в исходном материале; k_3 –

коэффициент, учитывающий процентное содержание в нижнем классе зерен, меньших половины размера отверстий сита.

Таблица 1 - Значения коэффициента m

Тип вибратора	Значения коэффициент m для	
	гравия	щебня
Горизонтальный	0,8	0,65
Наклонный	0,6	0,5

Таблица 2 - Значения коэффициентов q ; k_1 ; k_2 ; k_3

Параметры	Размеры квадратных отверстий сит в свету, мм													
	5	7	10	14	16	18	20	25	35	37	40	42	65	70
q для горизонтальных грохотов при угле наклона 18^0	12	16	23	32	37	40	43	46	56	60	62	64	80	82
k_1	Значения коэффициент от угла наклона сита, град													
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
	0,45	0,5	0,56	0,61	0,67	0,73	0,8	0,92	1,0	1,08	1,18	1,28	1,37	1,46
k_2	Значения коэффициентов от зернового состава исходного материала, град													
	10	20	30	40	50	60	70	80	90					
	0,58	0,66	0,76	0,84	0,92	1,0	1,08	1,17	1,25					
k_3	Значения содержания в нижнем классе зерен, меньших $\frac{1}{2}$ размера отверстий сита, %													
	10	20	30	40	50	60	70	80	90					
	0,63	0,72	0,82	0,91	1,0	1,09	1,18	1,28	1,37					

Примечание. Для горизонтального грохота с направленными колебаниями $k_1 = 1$.

Формула (1) предназначена для определения производительности одного сита грохота. Естественно, что производительность двух- или трехситных грохотов следует определять по лимитирующему, чаще нижнему сити, учитывая, что исходным материалом для него будет нижний продукт верхнего сита. Проверочный расчет необходимо выполнять и по другим ситам.

Настоящий метод может применяться и для расчета грохотов, работающих на промежуточных процессах грохочения. В этом случае выбор размеров отверстий сит рекомендуется производить упрощенным способом по данным табл. 3 (где C – содержание фракций нижнего класса в исходном материале (определяется пробным рассевом исходного материала на лабораторном сите, имеющем размеры и форму отверстий идентичными сити промышленного грохота), например $C=50\%$; $d_{гр}$ – размер граничного зерна, мм; a – амплитуда колебаний, мм; $d_{кв.д.}$ – размер квадратного отверстия сита, мм.).

Таблица 3 - Выбор размера отверстий сит для грохотов, работающих на промежуточных процессах грохочения

d _{сит.} , мм	Наклонный грохот						Горизонтальный грохот					
	Щебень			Гравий			Щебень			Гравий		
	C, %	α, мм	d _{к.} , мм	C, %	α, мм	d _{к.} , мм	C, %	α, мм	d _{к.} , мм	C, %	α, мм	d _{к.} , мм
5	Любое	5	6	Любое	5	6	Любое	5	6	Любое	5	6
10		10	12		10	12		10	12			
15	До 60	14	18	До 70	14	18	До 75	14	18	Любое	16	18
	> 60	16	20	> 70	16	18	> 75	16	20			
20	До 60	18	24	Любое	20	24	До 75	18	24	Любое	20	24
	> 60	20	26		20	24	> 75	20	26			
25	До 60	25	30	Любое	25	30	До 75	25	30	Любое	25	30
	> 60	25	32				> 75	25	32			
40	До 60	35	47	Любое	40	47	До 75	35	47	Любое	40	47
	> 60	40	52				> 75	40	52			
70	До 60	70	82	Любое	70	82	До 75	70	82	Любое	70	82
	> 60	70	90				> 75	70	90			

Рассматриваемый метод предназначен для расчета технологических параметров вибрационных грохотов при сухой сортировке на товарные фракции щебня и гравия с влажностью в среднем до 3-6% в зависимости от степени загрязнения материалов, не вызывающей залипания мелких сит. При грохочении на ситах с размером отверстий более 15-20 мм влажность материалов практически не влияет на результаты сортировки.

В приведенных формулах отсутствуют коэффициенты, учитывающие влажность исходных материалов, так как при разной степени загрязнения материалов правильный учет ее практически невозможен. К тому же (и это главное) грохочение относительно мелких материалов с влажностью, превышающей критическую, приводит к нарушению заданных границ деления фракции, к недопустимо большому их засорению и даже к залипанию отверстий сит, вследствие чего товарное грохочение становится невозможным. В этих случаях на ситах с отверстиями до 15-20 мм необходимо применять мокрый способ грохочения, для которого настоящий метод также может быть использован. Практически производительность при этом будет несколько превышать расчетную с обеспечением вполне оправданного запаса. Для режимов грохочения пульпы (при гидродобыче сырья) формула (1) подлежит уточнению путем введения коэффициента, учитывающего характеристику пульпы.

Ниже приведенная формула (2) позволяет определить ожидаемую эффективность грохочения для горизонтальных и наклонных виброгрохотов при вращении вала в сторону движения материала:

$$E_1 = e k_1 k_2 k_3 \quad \% . \quad (2)$$

где e – эталонное значение эффективности грохочения (для средних условий), при котором k_1 , k_2 , k_3 равны 1; k_1 – коэффициент, учитывающий угол наклона грохота; k_2 – коэффициент, учитывающий пропускное содержание зерен нижнего класса в исходном материале; k_3 – коэффициент, учитывающий процентное содержание в нижнем классе зерен, меньших половины размера отверстия сита.

В настоящее же время рекомендуется при грохочении щебня и гравия на товарные фракции применять обратное вращение вала вибратора.

В табл. 4 приводятся значения коэффициентов при прямом и обратном вращениях вала вибратора, а также общее их значение при некотором округлении.

Таблица 4 - Значения коэффициентов k_1 , k_2 , k_3 при прямом и обратном вращениях вала вибратора

Параметры		Угол наклона грохота, град						
		12	15	18	21	24		
k_1	Прямое вращение	1,05	1,03	1,0	0,96	0,88		
	Обратное вращение	1,02	1,01	1,0	0,97	0,92		
	Принято общее значение	1,03	1,02	1,0	0,96	0,90		
Значение, С %		20	30	40	50	60	70	80
k_2	Прямое вращение	0,86	0,9	0,95	0,97	1	1,02	1,03
	Обратное вращение	0,86	0,89	0,93	0,97	1	1,01	1,02
	Принято общее значение	0,86	0,90	0,94	0,97	1	1,015	1,02
Значение, С %		20	30	40	50	60	70	80
k_3	Прямое вращение	0,90	0,95	0,98	1,00	1,01	1,03	1,04
	Обратное вращение	0,89	0,94	0,98	1,00	1,01	1,015	1,02
	Принято общее значение	0,90	0,94	0,98	1,00	1,01	1,02	1,03

Как видно из табл. 4, значения коэффициентов k_2 и k_1 , отражающих влияние зернового состава на эффективность грохочения, в большинстве случаев для прямого и обратного вращений вала получаются одинаковыми или отличаются весьма незначительно. Значения коэффициента k_1 , который отражает влияние угла наклона грохота при прямом и обратном вращениях вала вибратора, отличаются несколько в большей степени. Однако и в этом случае признано целесообразным принять общее усредненное значение коэффициента k_1 в целях упрощения расчета.

Эталонные значения e эффективности грохочения, полученные при средних условиях, тоже представляется возможным обобщить. Ранее принимались отдельные значения e для случая грохочения на каждом типе грохота гравия и щебня. Причем разница значений e для гравия и щебня не превышала 1–2%. Общие (средние) значения e будут отличаться от частных не более чем на $\pm 1\%$. Такая величина лежит в пределах случайного варьирования получаемых значений эффективности грохочения.

Средние обобщенные значения принимаются следующими (см. табл. 5)

Таблица 5- Средние обобщенные значения

Тип грохота	Значение e , %
Наклонный с круговыми колебаниями при прямом вращении вала вибратора	87
Наклонный с круговыми колебаниями при обратном вращении вала вибратора	92
Горизонтальный виброгрохот с прямолинейными колебаниями	90

Полученные значения e , k_1 , k_2 , k_3 позволяют уточнить и несколько упростить определение эффективности грохочения по формуле (2), а также распространить

разработанный ранее метод расчета качественных показателей грохотов на наклонные грохоты с обратным вращением вала вибратора.

Расчет качественных показателей грохотов особенно важен при осуществлении сортировки, т. е. при разделении материалов на товарные фракции.

Хорошая эффективность грохочения достигается при ускорениях, обеспечивающих подбрасывание кусков (частиц) материала на высоту, равную примерно 0,4 размера отверстия сита, при этом происходит самоочищение сита. Величину ускорения сита рекомендуется принимать в пределах до 85 м/сек².

Значение начальной скорости v_0 полета частиц в зависимости от высоты h (м) их подбрасывания над плоскостью сита определяется по формулам (3 и 4):

для горизонтального грохота с направленными колебаниями

$$v_0 = 7,72 \cdot \sqrt{h} \text{ м/сек,} \quad (3)$$

для наклонных гирационных и инерционных грохотов

$$v_0 = 4,28 \cdot \sqrt{h} \text{ м/сек.} \quad (4)$$

В качестве вывода можно сказать, что производительность грохота зависит от зернового состава материала, удельного производительности площади сита, угол наклона грохота и площади сита, процентное содержание фракций нижнего класса в исходном материале, процентное содержание в нижнем классе зерен, меньших половины размера отверстий сита.

Список использованных источников:

1. Сатторов З.М. Основные требования при модернизации и технологическому обновлению механическое оборудование и машины строительной индустрии. //Сборник тезисы докладов международного симпозиума «Сейсмостойкое строительство с применением легких стальных конструкций». // Узбекистан/Ташкент, АК «Узстройматериалы» и Международная группа КНАУФ, 27.11.2014 г. – 56 с.

2. Сатторов З.М. Использование современных энергосберегающих технологий при производстве строительных материалов и изделий для железнодорожных путей. // Научные труды республиканской научно - технической конференции с участием зарубежных ученых “Ресурсосберегающие технологии на железнодорожном транспорте”. // Ташкент, ТашИИТ, 14-15 декабря 2015 г. – 167–169 с.

3. Сергеев В.П. Строительные машины и оборудования. Учеб. для вузов по спец. «Строит. машины и оборудование». – М.: Высшая школа, 1987.

О.О. ГОНЧАРУК, к.т.н., О.Д. КАГЛЯК, к.т.н., доцент, А.М. ЛУТАЙ, ст. вик.,
Р.В. ВОРОН, студ.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені
Ігоря Сікорського" м. Київ

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЛАЗЕРНОГО СПІКАННЯ РІЗУЧОГО ШАРУ АБРАЗИВНОГО КРУГА

Моделювання процесу лазерного спікання інструментальних композитів використано тривимірну нелінійну нестационарну задачу теплопровідності з застосуванням узагальненої постановки задачі Стефана. Особливістю моделі є наявність в системі трьох різних складових «зерно-зв'язка-матриця», матеріали яких суттєво різняться за своїми теплофізичними характеристиками. Під час лазерного спікання формуються геометричні та якісні параметри інструментального шару з кубічним нітридом бору (КНБ), його структура й фазовий склад, зв'язок з металевим корпусом.

The simulation of the laser sintering of instrumental composites used a three-dimensional nonlinear non-stationary heat conduction problem with the use of a generalized statement of the Stefan problem. The peculiarity of the model is the presence in the system of three different components of the "grain-bond-matrix", the materials of which essentially differ in their thermophysical characteristics. During laser sintering, the geometric and qualitative parameters of the instrumental layer with the cubic boron nitride (CNB), its structure and phase composition, the connection with the metal case are formed.

Ключові слова: моделювання, лазерне спікання, кубічний нітрид бору, інструментальні композити.

Структурні й фазові зміни в досліджуваних системах однозначно визначаються умовами їх лазерного нагрівання й наступного охолодження. Рівень температур, їх розподіл за обсягом, швидкості нагрівання й охолодження залежать від ряду факторів, зв'язаних як із джерелом нагрівання, так і з характеристиками оброблюваного матеріалу, умовами їх взаємодії [1-5].

Схема виготовлення робочого шару круга для абразивної обробки, що представляє собою композит, який містить зерна КНБ і металеву зв'язку, із застосуванням лазерного спікання наведено на рис. 1, а. Сталевий корпус круга 1 розміщується між двома мідними дисками - матрицями 2. В одній з матриць по колу виготовлене поглиблення, форма й розміри якого відповідають формі й розмірам шару композита. У це поглиблення примусово доставляється суміш зерен КНБ і металевого порошку зв'язки 3. Під дією сфокусованого лазерного пучка 4, скануючого в радіальному напрямку з амплітудою, рівною ширині заглиблення в матриці, розплавляється периферійний шар металевому корпусу круга й порошок зв'язки, що переміщуються відносно променя зі швидкістю V . Це приводить до їхньої сплавки й утворення між ними металургійному зв'язку. Одночасно розплавляється шар зв'язки, у якому розміщені зерна КНБ. На етапі охолодження при температурах, коли зв'язка перебуває в пластичному стані, сформований шар механічно ущільнюється спеціальним металевим роликком. Для розробки технології лазерного термодеформаційного спікання необхідно визначити рівень температур і закономірності їх розподілу по шару, який спікається, залежно від властивостей матеріалу матриці й порошкової суміші, умов лазерного опромінення, характеристик їх відносного руху.

Температурне поле представленого об'єкта можна описати тривимірним рівнянням теплопровідності в циліндричних координатах r, φ, z :

$$c\rho \frac{\partial U}{\partial t} = , \quad (1)$$

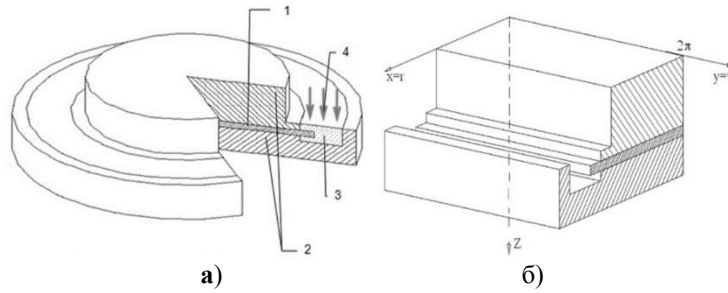


Рис. 1. Схема об'єкта моделювання а) та розрахункова область б)

$$r \in [r_{\text{поч}}, r_{\text{кін}}], \varphi \in [0, \varphi_{\text{кін}}], z \in [0, L_z], t \in [0, T_{\text{кін}}]$$

щодо невідомої температури $U = U(r, \varphi, z, t)$ з початковою умовою $U(r, \varphi, z, 0) = U_{\text{поч}}$.

Оскільки об'єкт складається з матеріалів трьох типів: матеріал матриць, диска, порошкової суміші - параметри c, ρ, λ залежать від координат і кожний ухвалює одне із трьох значень.

Крайова умова на верхній поверхні фізичної області в зоні дії лазерного випромінювання має вигляд:

$$\lambda \frac{\partial U(r, \varphi, z_{\text{вл}}, t)}{\partial z} + q(r, \varphi, t) = 0 \quad (2)$$

поза зоною дії випромінювання, на цій же поверхні:

$$\lambda \frac{\partial U(r, \varphi, z_{\text{вл}}, t)}{\partial z} + \alpha[U(r, \varphi, z_{\text{вл}}, t) - U_c] = 0. \quad (3)$$

Крайові умови на нижній і бічній поверхнях фізичної області моделюють теплообмін з навколишнім середовищем:

$$\lambda \frac{\partial U(r, \varphi, L_z, t)}{\partial z} + \alpha[U(r, \varphi, L_z, t) - U_c] = 0, \quad (4)$$

$$\lambda \frac{\partial U(r_{\text{кін}}, \varphi, z, t)}{\partial r} + \alpha[U(r_{\text{кін}}, \varphi, z, t) - U_c] = 0. \quad (5)$$

Крайові умови на гранях розрахункової області при $\varphi = 0$; $\varphi = \varphi_{\text{кін}}$; $r = r_{\text{поч}}$ мають вигляд

$$\frac{\partial U}{\partial n} = 0, \quad (6)$$

де n - напрямок нормалі до поверхні.

У моделі використані наступні позначення: r, φ, z - просторові координати в циліндричній системі (фізична область); x, y, z - просторові координати в декартовій системі (розрахункова область); t - час; $z_{\text{вл}}$ - координата по осі OZ зони впливу випромінювання; $r_{\text{поч}}, r_{\text{кін}}, \varphi_{\text{кін}}$ - розміри розрахункової області; c - коефіцієнт теплоємності; ρ - щільність; λ - коефіцієнт теплопровідності; q - щільність потужності випромінювання; α - коефіцієнт тепловіддачі; $U_c, U_{\text{поч}}$ - температура навколишнього середовища й початкова температура об'єкту.

Нехай щільність потужності променя q рівномірно розподілена по зоні впливу, яка має вигляд прямокутника, довжина якого збігається з розміром поглиблення нижньої матриці (7мм), а ширина - 0.7мм (0.006 радіан).

Фізичну область (систему циліндрів) можна представити в декартовій системі координат з осями OX , OY , OZ , як розрахункову область у вигляді прямокутних паралелепіпедів (мал.1, б), причому координатам r , φ , z відповідають координати x , y , z .

Більша потужність випромінювання й малі розміри зони фокусування приводять до більших градієнтів температурного поля, яке істотно ускладнює процес моделювання.

Моделювання процесу лазерного спікання абразивного кола проводилося при наступних параметрах:

Круг, зв'язка - матеріал «сталь 13X»: $c=0,578$ Дж/г·°С, $\rho=7800$ кг/м³, $\lambda=0,26$ Вт/см·°С.

Матриця - матеріал «мідь М001»: $c=0,389$ Дж/г·°С, $\rho=8800$ кг/м³, $\lambda=3,85$ Вт/см·°С.

Коефіцієнт тепловіддачі на зовнішніх поверхнях: $\alpha=10$ Вт/м²·°С.

Потужність лазерного випромінювання: $P_{max}=1256$ Вт;

Радіус лазерного променя: $r_{np}=1.0$ мм;

Швидкість променя: $V=0.1$ рад/сек;

Температура навколишнього середовища й початкова температура об'єкта: $U_c=U_{поч}=20$ °С.

Зіставлення результатів моделювання з даними пробних експериментів щодо величин температур і їх розподілу по товщині отриманого шару дозволили скорегувати значення потужності лазерного випромінювання й часу опромінення, суттєво підвищивши його точність. На рис.2 наведені результати моделювання одного з варіантів лазерного спікання КНБвмісного абразивного шару круга, отриманого за один оборот.

Аналіз результатів моделювання показав, що за певних умов, використовуючи лазерне випромінювання, можна послідовно на периферії корпусу круга сформувати шар композита шириною 5-7 мм, товщиною 0,5 - 10 мм і більше управляючи швидкістю відносного переміщення й кількістю проходів (шарів). На рівень температур порошкової суміші найбільший вплив виявляє щільність потужності випромінювання.

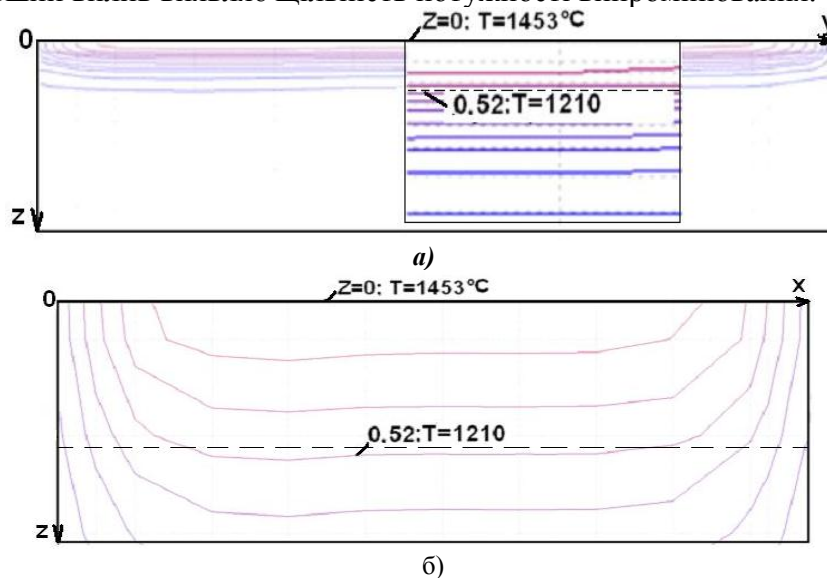


Рис. 2. Розподіл температур по товщині спекаемого композита в поздовжньому (а) і поперечному (б) перетинах робочого шару абразивного круга (потужність випромінювання $P=1300$ Вт, діаметр пучка променя $r_{np}=1.0$ мм; швидкість відносного руху $V=0.1$ рад/сек).

При спіканні композитів зі зв'язуваннями різні температури, що мають, плавлення (300-1500°С), управляти їхнім рівнем доцільно зміною потужності випромінювання в межах від 500 до 2000 Вт, залишаючи незмінними розміри зони фокусування. Іншим важливим параметром процесу є товщина сформованого шару композита за один оборот, обумовлена швидкістю відносного руху, що міняється в межах 0,2 - 1 м/хв.

Список використаних джерел:

1. Gibson, L., Rosen, D., Stucker, B. (2009), "Additive manufacturing technologies: rapid prototyping to direct digital manufacturing", Springer, New York, NY.
2. Zhang, D. Q., Q. Z. Cai, et al. (2010). "Select laser melting of W–Ni–Fe powders: simulation and experimental study." The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 51 iss:5-8 pp. 649-658.
3. Yin, J., H. Zhu, et al. (2012). "Simulation of temperature distribution in single metallic powder layer for laser micro-sintering." Computational Materials Science 53(1): 333-339.
4. Azarhoushang Bahman, Zahedi Ali. Laser conditioning and structuring of grinding tools-a review[J]. Advances in Manufacturing, 2017, 5(1): 35-49.
5. J. C. Nelson, N. K. Vail, et al. "Laser Sintering Model for Composite Materials", available at: <http://utwired.engr.utexas.edu/lff/symposium/proceedings Archive/pubs/Manuscripts/1993/1993-41-Nelson.pdf>(accessed 2 August 2012).

УДК 666.9 : 691.541

М.Ю. ЦИБЕНКО, аспірант, Л.П. ЧЕРНЯК, д.т.н., проф.,
Л.А. НУДЧЕНКО, старший викладач

Національний технічний університет України "КПІ ім. Ігоря Сікорського", м. Київ

МІНЕРАЛЬНЕ В'ЯЖУЧЕ З ВИКОРИСТАННЯМ НЕЗБАГАЧЕНОГО КАОЛІНУ

Проведено аналіз сировинних сумішей для виготовлення в'язучого матеріалу низькотемпературного випалу типу романцементу на основі системи вапняк – незбагачений каолін. Показано особливості фазового складу матеріалу після випалу на 1150 °С при застосуванні незбагаченого каоліну як алюмо- та кремнеземвісного компоненту.

The analysis of raw material mixtures for making of astringent material at low temperature burning by Roman cement type on the basis of the system limestone - kaolin unenriched is done. The features of phase composition of material after burning on 1150 °C at the use of kaolin unenriched as component that contain Al₂O₃ and SiO₂ are shown.

Ключові слова: в'язуче мінеральне, суміш сировинна, склад, випал, аналіз, властивості.

Вступ

Хіміко-мінералогічний склад вихідної сировини є вагомим фактором технології силікатних матеріалів, в тому числі в'язучих [1-3]. Урахування цього фактору важливо при розробці нових складів сумішей для виготовлення мінеральних в'язучих, в тому числі низькотемпературного випалу (900-1200 °С). При цьому глиниста сировина слугує джерелом SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, що мають утворювати з CaO при випалі кристалічні фази силікатів, алюмінатів і алюмоферриту кальцію. Кількість і реакційна здатність вказаних вище оксидів залежить від умов руйнування ґраток породоутворюючих мінералів сировини, перш за все глинистої.

Характеристика об'єктів дослідження

Об'єктом дослідження стали сировинні суміші для виготовлення в'язучого матеріалу на основі системи вапняк – глинистий компонент.

Для виготовлення вихідної сировинної суміші застосовано:

- вапняк Дубовецького родовища Івано-Франківської обл., що промислово використовується ПАТ «Івано-Франківськцемент»;

- каолін КССК Глуховецького родовища Вінницької області.

За хімічним складом проба незбагаченого каоліну КССК відзначається великим вмістом SiO_2 при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6$, підвищеним вмістом лужних оксидів типу $\text{R}_2\text{O} = 4,14$ мас. %, відносно малою кількістю барвних оксидів (табл. 1).

Таблиця 1 - Хімічний склад сировини

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	в.п.п
вапняк	3,13	0,06	1,05	-	52,82	0,52	0,10	-	-	42,32
КССК	69,48	19,27	0,32	0,33	0,31	0,65	0,17	0,60	3,54	5,25

За мінералогічним складом каолін КССК поряд з каолінітом відзначається підвищеним вмістом кварцу та польового шпату, за дисперсністю по вмісту 17,2 мас.% тонкодисперсних частинок фракцій $< 0,001$ мм і 30,0 мас.% частинок фракцій $< 0,01$ мм належить до групи низько дисперсних [4,5].

Комп'ютерні розрахунки та аналіз складу сировинних сумішей

Для розробки в'язучих низькотемпературного випалу застосовано нову комп'ютерну програму «РоманЦем» [6]. При цьому за визнаною методикою щодо романцементу склад мінерального в'язучого розраховують за заданим значенням гідралічного модуля $\text{HM}=1,1-1,7$.

Встановлено (рис. 1), що при використанні бінарних сировинних сумішей на основі системи вапняк- каолін КССК можливий вміст каоліну становить від 22 до 32 мас. %. При цьому виготовлений в'язучий матеріал характеризується значеннями кремнеземного модулю $n=3,42-3,47$ при глиноземному модулі $p = 5,10-7,86$.

Відповідно до викладеного вище аналізу для дослідження особливостей фазового складу та властивостей мінерального в'язучого на основі системи вапняк – каолін КССК було обрано суміш 7-1, які при характеризуються максимально можливим вмістом КССК – 32,0 мас. %.

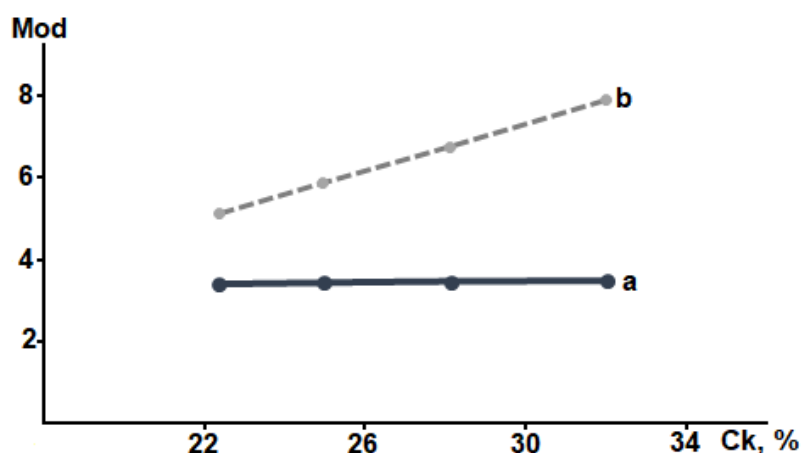


Рис. 1. Залежність кремнеземного (а) та глиноземного (b) модулів в'язучого від концентрації КССК (Ск) в бінарній суміші на основі вапняку

Досліджувана суміш за хіміко-мінералогічним складом характеризується кількісними співвідношеннями оксидів $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,42$ та $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5,54$ (табл. 2).

Таблиця 2 - Хімічний склад сировинної суміші

Код суміші	Вміст оксидів, мас. %				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
7-1	36,03	25,42	6,50	0,82	0,57

Мінералогічний склад суміші відповідає кількісним співвідношенням породоутворюючих мінералів кальцит : кварц = 4,42, кальцит : каолініт = 5,23 при вмісті гідроксидів заліза 0,9 % (рис. 2, табл. 3)

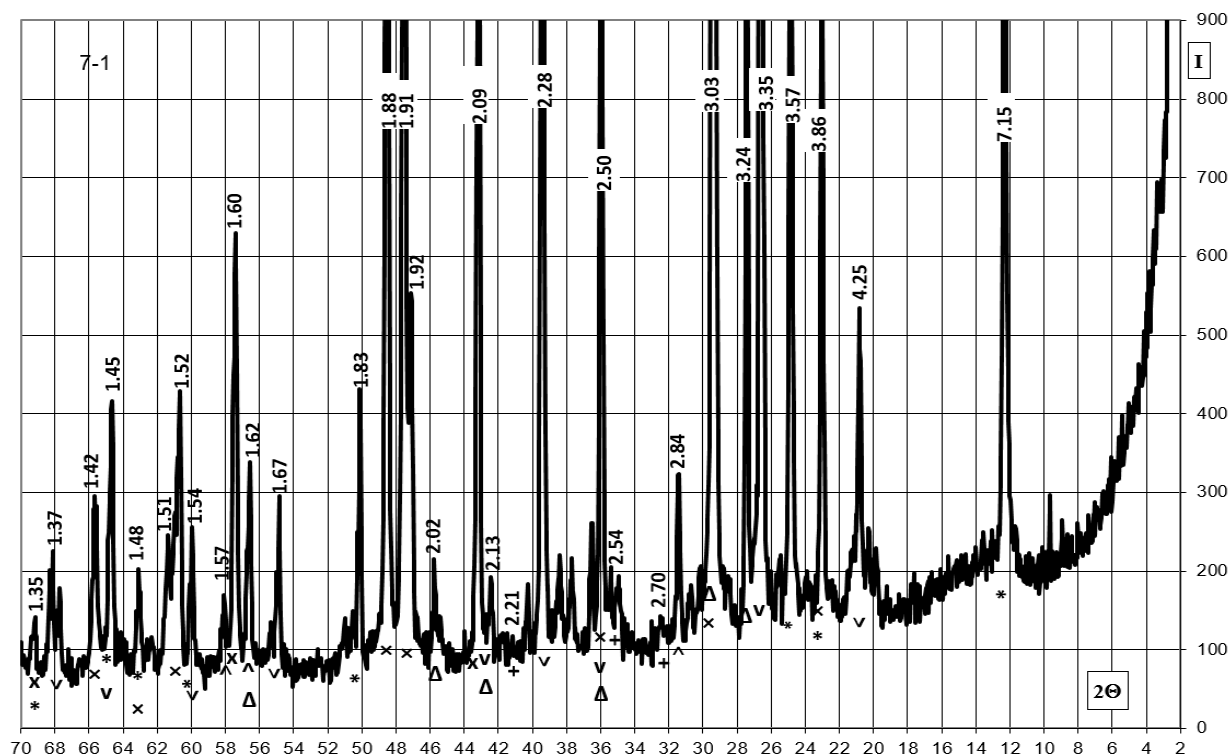


Рис. 2. Дифрактограма суміші вапняк-каолін КССК
Позначення: x кальцит, v кварц, Δ польовий шпат, ● гідрокслюда, + каолініт

Таблиця 4 - Мінералогічний склад сировинної суміші

Код суміші	Вміст мінералів, мас. %					
	кальцит	каолініт	гідро- слюда	кварц	польовий шпат	гідро- киси заліза
7-1	63,3	12,1	0,5	14,3	6,4	0,9

Фазовий склад і властивості в'язучого матеріалу

Рентгенофазовий аналіз, проведений за допомогою дифрактометра ДРОН-3М, дозволив виявити певні особливості фазових перетворень при випалі досліджуваних сумішей [7].

Очевидно, що після випалу на максимальну температуру 1150 °C має місце руйнування кристалічних ґраток основних породоутворюючих мінералів сировинних компонентів – кальциту та каолініту, зменшення кількості вільного кристалічного кварцу (рис. 2,3). При цьому оксиди CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , маючи підвищену вільну енергію як

продукти руйнування кристалічних ґраток мінералів, утворюють нові кристалічні сполуки силкатів (CS , C_2S), алюмосилкату (C_2AS) та алюмінату (CA) кальцію.

Це корелюється зі вказаними вище відмінностями хіміко-мінералогічного складу вихідних сумішей.

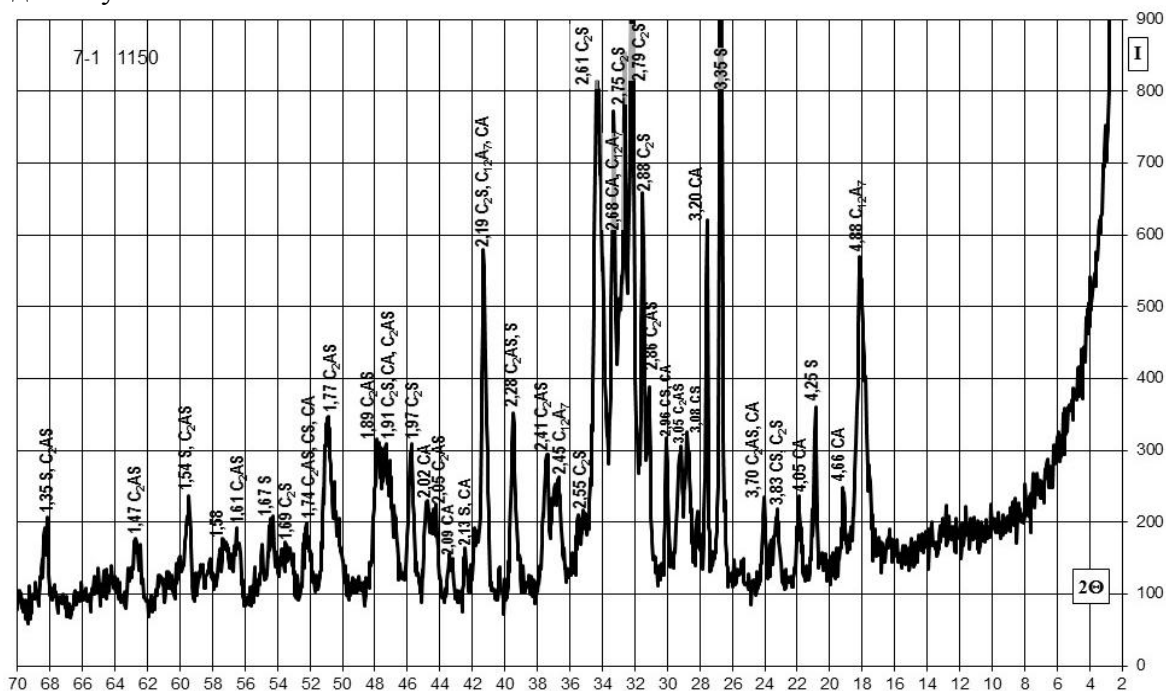


Рис. 3. Дифрактограма матеріалу з суміші 7-1 після випалу на 1150 °C

Отримані результати тестувань проб розробленого матеріалу після випалу з максимальною температурою 1150 °C свідчать про необхідні в'язучі властивості (табл. 6).

Таблиця 6 - Властивості в'язучого матеріалу

Показники властивостей		
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %		8
Терміни тужавлення, хв.	початок	75
	кінець	110
Міцність на стиск через 28 діб, МПа		20

Згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 за швидкістю тужавлення проба в'язучого 7-1 відноситься до групи нормальнотужавлюючих (термін початку від 45 хв. до 2 год.), характерними представником якої вважаються портландцемент та шлакопортландцемент.

Висновки

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

2. З урахуванням особливості складу незбагаченого каоліну типу КССК (підвищеним вмістом каолініту, кварцу, польового шпату), доцільність її застосування в виробництві мінеральних в'язучих як алюмо- і кремнеземвмісного компоненту пов'язана з можливістю регулювання кінетики і напрямку фазових перетворень при випалі матеріалу із зменшенням максимальної температури, що відповідає сучасним вимогам ресурсозбереження.

Література:

1. Winter Nicholas B. Understanding Cement. - WHD Microanalysis Consultants Ltd., 2012. - 206 p.
2. Черняк Л.П. Особливості структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – Т.6.- № 5(14) – С. 8-10.
3. Черняк Л.П. Мінералогічний склад і напрямки застосування глинистої сировини // 36. Матеріали V міжнародної науково-технічної конференції «Композиційні матеріали» - Київ: НТУУ «КПІ».. – 2010. – С. 30 - 33.
4. Сальник В.Г. Особливості застосування каолінів Глуховецького родовища в технології санітарної кераміки // Наукові вісті Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”. – К.: НТУУ “КПІ”. – 2007. - № 5(47) – С.124 - 128.
5. Сальник В.Г. Фізико-хімічна механіка дисперсних структур у технології будівельного фарфору / В.Г. Сальник, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк. - К.: Знання, 2012. – 158 с. – (Сучасна наука).
6. Свідерський В.А. Програмне забезпечення технології низькотемпературних в'язучих матеріалів / В.А. Свідерський, Л.П.Черняк, О.В. Сангінова, Н.О. Дорогань, М.Ю. Цибенко // Строительные материалы и изделия. – К. – 2017. - № 1-2 (93). – С. 22-24.
7. Цибенко М.Ю. Фазовые превращения при низкотемпературном обжиге вяжущего материала / М.Ю. Цибенко, Н.А. Дорогань, Л.П. Черняк // Девятая молодежная научная конференция „Технические науки. Индустриальный менеджмент” - . г.Бургас (Болгария), 2015.- С. 27-28.

УДК 666.651

Г.В. ЛІСАЧУК, д-р техн. наук, проф., Я.М. ПІТАК, д-р техн. наук, проф.,
Р.В. КРИВОБОК, канд. техн. наук, с.н.с., А.В. ЗАХАРОВ, м.н.с,
В.В. ВОЛОЩУК, інженер, Є.В. ЧЕФРАНОВ, аспірант, О.В. КАРПОВИЧ, магістрант

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
вул. Кирпичова, 2, 61002, Харків, Україна

ДО ПИТАННЯ ПРО СТВОРЕННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ РАДІОПОГЛИНАЮЧИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

У роботі розглянуті основні напрямки створення високотемпературних радіопоглинаючих керамічних матеріалів, що можуть бути застосовані для створення нових функціональних матеріалів для космічної, аерокосмічної, електронної техніки та у медицині. Здійснено обґрунтований вибір високотемпературної діелектричної матриці та сегнетоелектричної домішки для одержання градієнтного композиційного радіопоглинаючого матеріалу. Наведені результати досліджень впливу концентрації сегнетоелектричної домішки на фізичні та діелектричні властивості композиційної кераміки отриманої за керамічною технологією.

Проведені дослідження фазового складу та мікроструктури досліджених складів композиційної кераміки дозволили встановити взаємозв'язок між властивостями, фазовим складом та структурою отриманих керамічних матеріалів з різними значеннями діелектричної проникності.

The main directions in the creation of high-temperature radio-absorbing ceramic materials that can be used to create new functional materials for space, aerospace, electronic engineering and in medicine are considered in the article. A well-founded choice of a high-temperature dielectric matrix and ferroelectric additive for obtaining a gradient composite radio-absorbing material is carried out. The results of studies of the ferroelectric impurities

concentration influence on the physical and dielectric properties of composite ceramics obtained for ceramic technology are presented.

Based on the studies of the phase composition and microstructure of the composite ceramics compositions studied, it was possible to establish a relationship between the properties, the phase composition and the structure of the obtained ceramic materials with different values of the dielectric constant.

Ключові слова: високотемпературна радіопоглинаюча композиційна кераміка; градієнтний радіопоглинаючий матеріал; діелектрична проникність; титанат стронцію; славсоніт; мікроструктура; фазовий склад

Вступ

За класифікацією радіопоглинаючі матеріали можуть бути магнітними та немагнітними. Немагнітні радіопоглинаючі матеріали в свою чергу поділяються на градієнтні, інтерференційні та комбіновані.

Градієнтні РПМ мають багат шарову структуру з плавною зміною значення діелектричної проникності по товщині матеріалу $\epsilon_1 > \epsilon_2 > \epsilon_3 > \epsilon_n$. Перший шар РПМ повинен бути виготовлений з радіопрозорого матеріалу, маючого низькі діелектричні втрати (ϵ_1) для узгодження хвильового опору повітря та матеріалу. Інші шари виготовляються з твердих діелектриків з високою діелектричною проникністю (сегнетоелектрики, сегнетомагнетики та інші).

Градієнтні РПМ можуть бути отримані за методом направленої кристалізації в області кристалізації титанату стронцію та за композиційним методом.

У даній роботі нами розглянуто напрям створення радіопоглинаючих матеріалів за композиційним напрямом. Ці матеріали зможуть знайти своє впровадження при створенні багат шарових радіопоглинаючих матеріалів для надвисокочастотної техніки. Традиційно для створення композиційних радіопоглинаючих матеріалів застосовуються композити на основі діелектричної матриці та електропровідного, магнітного, сегнетомагнітного і сегнетоелектричного наповнювача, за рахунок введення яких і відбувається зниження питомої об'ємної опору, збільшення магнітної проникності і діелектричної проникності композиційних керамічних матеріалів.

Слід зазначити, що кераміка на основі титанату стронцію є перспективною для створення другого та наступного шару градієнтного композиційного радіопоглинаючого матеріалу за рахунок відносно високого і практично постійного значень діелектричної проникності і тангенсу кута діелектричних втрат у широкому частотному діапазоні радіохвиль в порівнянні з іншими відомими кристалічними фазами та складає за різними даними $\epsilon = 155-255$ при частоті з 1 кГц до 10 ГГц.

На попередньому етапі нами було теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість створення радіопрозорих керамічних матеріалів на основі композицій системи $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, що характеризуються високими фізико-механічними, експлуатаційними, гігієнічними властивостями, є екологічно чистим і довговічним матеріалом і що важливо мають високу температуру плавлення та саме головне зберігають свої електродинамічні властивості (тангенс кута діелектричних втрат та діелектричну проникність) без змін до температури 1200 °С. Ці склади можуть бути використані при створенні високотемпературних керамічних композиційних радіопоглинаючих матеріалів у якості діелектричної матриці за рахунок таких властивостей: діелектрична проникність – 6,42; тангенс кута діелектричних втрат – 0,0017; водопоглинання – 0,08 %; уявна густина – 2960 кг/м³; міцність при згині – 72,3 МПа; об'ємний опір – $5,9 \cdot 10^{14}$ Ом·см.

Виходячи з вищенаведеного метою проведених досліджень було отримання композиційних високотемпературостійких матеріалів з регульованими діелектричними властивостями шляхом розробки нових складів кераміки. Для досягнення поставленої мети були поставлені такі завдання: розробити нові склади кераміки з регульованими діелектричними властивостями; дослідити вплив кількості кристалічної фази титанату стронцію на фізичні та діелектричні властивості кераміки та вивчити її фазовий склад та мікроструктуру.

Методика експерименту

Технологія виготовлення дослідних зразків була двустадійна. Перша стадія полягала у синтезі окремо титанату стронцію та славсоніту. Далі матеріали, синтезовані на основі кристалічних фаз (славсоніт та титанат стронцію), подрібнювали та змішували у планетарному млині РМ 100 до залишку на ситі № 0063 не більше 1,5 %. Формування зразків для досліджень проводилось напівсухим способом на лабораторному пресі під тиском 20 МПа. Після сушки до залишкової вологості 1 % проводили випал дослідних зразків при двох температурах 1350 та 1400°C з витримкою 1 година у слабоокислювальному середовищі.

Визначення діелектричних властивостей проводили на вимірничій імітансу Е7–8 згідно ГОСТ 24409-80 при частоті 1 кГц. За допомогою вимірних значень електричної ємності зразків було визначено діелектричну проникність.

Визначення показників уявної густини та водопоглинання дослідних зразків проводили способом гідростатичного зважування у воді згідно ГОСТ 24409-80.

Результати та обговорення

У результаті проведеної роботи нами був досліджений вплив концентрації сегнетоелектричної домішки на діелектричні та фізичні властивості композиції. Шихтові складу модельних композицій наведено у таблиці 1.

Таблиця 1 – Шихтовий склад модельних композицій

Шифр композиції	Вміст компонентів, мас. %	
	SrTiO ₃	SrAl ₂ Si ₂ O ₈
E1	10	90
E2	20	80
E3	30	70
E4	40	60
E5	50	50
E6	60	40
E7	70	30
E8	80	20
E9	90	10

Результати визначення водопоглинання, уявної густини та діелектричної проникності в залежності від концентрації сегнетоелектричної добавки та температури випалу дослідних зразків представлені у таблиці 2 та 3.

Таблиця 2 – Властивості синтезованих зразків

Температура, °C	Шифр	Водопоглинання, %	Відкрита поруватість, %	Уявна густина, ρ, кг/м ³
1350	E1	5,92	15,04	2540
	E2	4,11	11,51	2810
	E3	3,26	9,73	2990
	E4	1,38	4,75	3460
	E5	1,51	5,20	3450
	E6	1,07	3,98	3720
	E7	1,09	4,66	4350
	E8	0,79	3,21	4080
	E9	0,46	1,88	4120
1400	E1	4,53	11,86	2620
	E2	1,42	4,20	2970
	E3	0,60	1,91	3210
	E4	0,47	1,58	3380
	E5	0,98	3,44	3500
	E6	1,08	3,95	3670
	E7	1,09	4,13	3790
	E8	0,49	1,95	4010
	E9	0,46	1,91	4130

Таблиця 3 – Діелектричні властивості синтезованих зразків

Шифр композиції	Діелектрична проникність	
	1350 °С	1400 °С
E1	37,32	20,63
E2	32,66	20,54
E3	29,27	22,44
E4	29,13	33,76
E5	38,11	37,48
E6	41,06	49,95
E7	50,50	45,38
E8	51,29	44,05
E9	60,34	50,07

Зіставляючи результати дослідження трьох параметрів (водопоглинання, уявна густина та діелектрична проникність) керамічних композиційних матеріалів, що визначають в комплексі оптимальні характеристики радіопоглинаючого матеріалу, слід зазначити наступні обмеження у використанні окремих співвідношень в композиціях.

З таблиці 2 видно, що значна різниця водопоглинання при двох температурах випалу спостерігається тільки при більшій кількості славсоніту та при рівній кількості славсоніту та титанату стронцію. Це пов'язано з процесами ущільнення композицій в області складів, близьких до евтектики обраних кристалічних фаз, максимально помітним цей ефект є при температурі 1400 °С, коли для зразків E₂, E₃ та E₄ було присутнє високотемпературне деформування. Що стосується значень уявної густини досліджуваних зразків, то при збільшенні температури спостерігається незначне її підвищення.

З підвищенням температури та концентрації сегнетоелектричної домішки (див. таблицю 3) значення діелектричної проникності отриманих зразків наближаються до теоретичних значень, це добре виражено при збільшенні кількості титанату стронцію до 60 мас. %. При вмісті титанату стронцію в зразку у кількості 70 – 90 мас. % діелектрична проникність для досліджуваних температурах зберігається в межах 45 – 60, тоді як теоретичне значення діелектричної проникності має суттєвий зріст і при кількості титанату стронцію в 90 мас. % повинно становити 100.

Аналізуючи вищенаведені властивості у комплексі можна відмітити, що за комплексом властивостей для створення другого та наступного шару градієнтного композиційного радіопоглинаючого матеріалу найбільш підходять склади E₈ та E₉ за рахунок таких властивостей: водопоглинання – 0,79-0,46 %, уявна густина – 4080 – 4130 кг/м³ та діелектрична проникність – 44 – 60 отриманих при температурах 1350 та 1400 °С.

Подальші дослідження направлені на вивчення діелектричних характеристик розробленого матеріалу в області надвисоких частот.

Список використаних джерел:

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика: учебное пособие для вузов. М.: Стройиздат, 1984, 256 с.

Т.С. ДАШКОВА, ас., В.В. ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., доц., И.В. ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., доц.

Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского
г. Киев, пр. Победы, 37, info@technologies.kiev.ua, (044) 204-91-62

ТЕХНОЛОГИИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ КОНТАКТНОГО ТВЕРДЕНИЯ

Приведены результаты работ по разработке и реализации технологий отверждения жидки радиоактивных отходов и растворов, содержащих тритий, с использованием вяжущих контактного твердения.

The results of work on the development and implementation of technologies for curing liquid radioactive waste and solutions containing tritium are presented, using astringent contact hardening.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, вяжущие контактного твердения, тритий содержащие растворы.

Основой разработанной технологии компактирования жидких радиоактивных отходов (ЖРО) являются новые минеральные вяжущие (цементы), твердеющие при прессовании [1]. Особенностью этих цементов является отсутствие воды затворения при их твердении. Контактно-конденсационные вяжущие или вяжущие контактного твердения (ВКТ) представляют собой минеральные дисперсные порошки, которые сразу после прессования при давлении 40-200 МПа образуют камневидное водостойкое тело с прочностью при сжатии 20-100 МПа и с водопоглощением 3-5%. Компаунды на основе этих вяжущих при хранении в воде, аналогично портландцементу, увеличивают свою прочность со временем.

Отсутствие жидкой фазы при компактировании позволяет избежать образования насыщенных солевых растворов, влияющих на процесс структурообразования традиционного цемента, при этом хорошо растворимые соединения, в данном случае, играют роль инертного заполнителя. Отсутствие жидкой фазы при твердении этих вяжущих позволяет существенно увеличить их компактирующую емкость, а высокие физико-механические характеристики конечного компаунда (прочность при сжатии - 20-100 МПа), могут при соответствующей его удельной активности, гарантировать возможность длительного и безопасного хранения без использования дополнительных барьерных систем [2].

В отличие от метода остекловывания, в результате которого получают продукты в виде термодинамически неустойчивых систем (безводных силикатов), получаемые по разработанной технологии вяжущие и конгломераты на их основе аналогичны природным минералам (гидросиликаты и гидроалюмосиликаты), что гарантирует неизменность их физико-химического состояния на протяжении длительных периодов хранения и их высокую радиационную стойкость [3].

Особенностью разработанной технологии является то, что в процессе иммобилизации ЖРО осуществляется химическое связывание воды отверждаемого раствора новообразованиями вяжущего. Термическое разложение синтезируемых новообразований с выделением свободной воды происходит в температурном интервале от 500 до 900⁰С, что дает основание рекомендовать данную технологию отверждения для иммобилизации тритийсодержащих растворов.

Результаты исследований основных физико-механических характеристик компаундов на основе ВКТ, содержащих в своем составе растворы с солесодержанием 400 и 600 г/л приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные эксплуатационные характеристики компаундов на основе вяжущих контактного твердения с солесодержанием 400 – 600 г/л.

Показатель	Ед. изм.	При солесодержании кубового остатка	
		400 г/л	600 г/л
Объемное содержание кубового остатка в компаунде	об. %	45	40
Предел прочности при сжатии:			
сразу после прессования	МПа	37,6	34,3
после 28 суток твердения в воде	МПа	58,4	59,7
после 28 суток твердения над водой	МПа	71,4	54,0
после 25 циклов попеременного замораживания (минус 15 ⁰ С) и оттаивания (плюс 25 ⁰ С)	МПа	73,4	81,4
после 50 циклов попеременного замораживания (минус 15 ⁰ С) и оттаивания (плюс 25 ⁰ С)	МПа	75,2	58,4
Водопоглощение после 28 суток твердения в воде	%	2,5	2,0
Плотность	кг/м ³	1980	2120
Стоимость компонентов ВКТ для отверждения 1 м ³ кубового остатка	грн.	740,00	825,00
Конечный объем компаунда, содержащего 1 м ³ кубового остатка	м ³	2,2	2,5

Результаты исследования влияния облучения на физико-механические характеристики вяжущих контактного твердения, использовавшихся для иммобилизации и компактирования ЖРО приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Предел прочности при сжатии образцов вяжущих контактного твердения до и после облучения

Вяжущее	Предел прочности при сжатии, МПа	
	не облученных образцов	после облучения, доза 6,6 *10 ³ рад
ВКТ	66,2	76,3
ВКТ модифицированное	72,8	74,1

Разработанная технология была опробована на Южно-Украинской АЭС при отверждении жидких радиоактивных отходов – кубовых остатков с солесодержанием 400 г/л (ХЖО – 2, емкости TW10BO2 и TW10BO3). Результаты испытаний выщелачиваемости компаундов, содержащих радиоактивные отходы, выполненных по ГОСТ 29114 приведены в таблице 3 [4].

Таблица 3 - Скорость выщелачивания нуклида, кг/м²сутки

Радио-нуклид	№ образца	Период выщелачивания, сут.				
		1 сутки	3 суток	7 суток	10 суток	14 суток
Co ⁶⁰	10	2,16*10 ⁻³	-	3,5*10 ⁻⁵	2,8*10 ⁻⁵	1,5*10 ⁻⁵
	11	5,3*10 ⁻⁴	-	1,3*10 ⁻⁶	1,48*10 ⁻⁵	-
Cs ¹³⁴	10	-	5,2*10 ⁻⁴	2,5*10 ⁻⁵	1,14*10 ⁻⁴	1,10*10 ⁻⁴
	11	-	2,08*10 ⁻⁴	6,1*10 ⁻⁵	4,0*10 ⁻⁵	3,3*10 ⁻⁵
Cs ¹³⁷	10	3,36*10 ⁻⁴	5,3*10 ⁻⁴	2,2*10 ⁻⁵	1,24*10 ⁻⁴	9,5*10 ⁻⁵
	11	-	1,77*10 ⁻⁴	7,9*10 ⁻⁵	6,8*10 ⁻⁵	3,9*10 ⁻⁵

Приведенные в таблице данные показывают, что величины скорости выщелачивания компаундов, полученных на основе органоминеральных вяжущих всего на порядок ниже аналогичных характеристик остеклованных отходов, полученных при температуре 900-1150⁰С [5].

Результаты расчета объемных и ценовых характеристик технологии отверждения ЖРО с использованием вяжущих контактного твердения, выполненные для кубовых остатков с содержанием 400 и 600 г/л, приведены в таблице 4. Расчеты выполнены из условия иммобилизации и компактирования 1м³ раствора ЖРО.

Таблица 4 – Объемные и ценовые характеристики технологии отверждения ЖРО вяжущими контактного твердения.

Показатель	Ед. изм.	Значение показателей		
		для ЖРО с содержанием, кг/м ³		для тритий содержащих растворов
		400	600	
Количество солей в растворе	кг	400	600	не реглам.
Количество ВКТ для отверждения	т	2,0	1,3	3,0
Объем компаунда после иммобилизации и компактирования ЖРО	м ³	1,6	1,8	2,0
Содержание компаунда	масс. %	15	30	-
Доля химически связанной воды исходного раствора	масс. %	90 - 96		
Температура дегидратации компаунда	°С	500 - 900		
Стоимость компонентов ВКТ для отверждения 1 м ³ раствора	грн.	700	700	1000
Увеличение объема (минимально возможный показатель)	раз	1,8	1,8	2,0
Стоимость ВКТ для компактирования 1 кг солей	грн.	1,75	0,75	-
Прочность компаунда при сжатии	МПа	20 - 40	20 - 40	100
Объемное содержание химически связанной воды в компаунде после отверждения тритий содержащих растворов	об. %	-	-	~ 50

Приведенные результаты (табл. 4) показывают, что при отверждении кубовых остатков по разработанной технологии объем компаунда увеличивается на 60-80% по сравнению с объемом исходного раствора. Необходимо отметить, что при цементировании кубового остатка с содержанием 400 г/л объем компаунда увеличивается на 571%, т.е. в 5,7 раза, а аналогичный показатель при цементировании ЖРО с содержанием 600 г/л составляет 872% [2]. При цементировании ЖРО в таре увеличение объема составляет 763 и 1144 % соответственно [2].

Эффективность разработанной технологии подтверждается стоимостными показателями используемых компонентов. Стоимость компонентов ВКТ для отверждения 1 м³ ЖРО находится в пределах 0,70 тыс. грн., тогда как стоимость цемента, необходимого для отверждения аналогичного объема по традиционной технологии составляет 1,14-1,71 тыс. грн. [2], а при отверждении ЖРО в таре 9,89-14,83 тыс. грн. [2].

Максимальными ценовыми показателями при использовании вяжущих контактного твердения характеризуется технология отверждения тритийсодержащих растворов. В данном случае стоимость компонентов ВКТ для отверждения 1 м³ составляет 1000 грн. Однако разработанный компаунд отличается возможностью полного химического связывания воды раствора при объемной ее концентрации в компаунде до 50 об.%. При этом температурный интервал дегидратации компаунда находится в пределах 500-900⁰С, что свидетельствует о его высоких эксплуатационных характеристиках.

Разработанная технология позволяет полностью связывать тритийсодержащие ЖРО в минеральные компаунды, характеризующиеся соотношением связанной воды и минеральной составляющей 1:1 по объему. Получаемые по разработанной технологии компаунды характеризуются величиной средней плотности 1,5 – 2,0 т/м³ и пределом прочности при сжатии 40 – 90 МПа.

При оценке экономической эффективности предлагаемого метода отверждения ТРО необходимо учитывать, что ориентировочная стоимость захоронения 1 м³ ТРО в приповерхностном хранилище типа «Вектор» составляет ~ 6,0 тыс. грн. При общем объеме хранящихся на АЭС Украины ЖРО 31,2 м³, объем отвержденных по традиционной технологии цементирования отходов составит 181 – 271 м³, а стоимость захоронения данного объема 1,1 – 1,6 млн. грн. Снижение объема отвержденных ЖРО в 2 – 3 раза позволит снизить стоимость захоронения до 0,36 – 0,8 млн. грн.

Аналогичная технология была реализована при создании двух промышленных технологических участков по переработке шламов гальваники (I класс опасности) в компаунды, относящиеся к IV классу. Экологическая безопасность предлагаемого технологического решения была подтверждена комплексом токсикологических исследований (острая токсикология, гидротоксикология, агротоксикология и т.д.), проведенных Институтом фармакологии и токсикологии АМН Украины. В результате этих исследований было установлено, что в результате физико-химических процессов, протекающих при компактировании экологически опасных и токсичных отходов I - II класса опасности, конечный компаунд относится к соединениям IV класса опасности. Значения ЛД₅₀ конечного продукта переработки - гранул находится в пределах ≥ 5700 . Миграция в побуждающую среду (воздух, воду, грунт) значимых в токсикологическом отношении соединений и элементов при этом не происходит [6 - 10].

Перечень ссылок:

1. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны. / Под общ. ред. В.Д.Глуховского.- К.: Вища школа. - 1979.-232с.
2. В.А.Свідерський, В.В.Глуховський, І.В.Глуховський. Низькоенергоємна технологія очищення рідких радіоактивних відходів методом поліконденсації та їх компактування з використанням органімінеральних в'язучих речовин контактного твердіння. // Доповіді семінару з наукових та технологічних розробок у галузі поводження з рідкими радіоактивними відходами. МЧС України.- 1998.- С.4-6.
3. Дубровский В.Д. Радиационная стойкость строительных материалов. М., Стройиздат,1977, стр. 83.
4. В.А.Свідерський, В.В.Глуховський, І.В.Глуховський. Технологія отвердження рідких радіоактивних відходів. // 2 Міжнародна конференція “Композиційні матеріали”. Збірник праць. К.- 2001.- С.135.
5. Мартинов Б.В. Обращение с радиоактивными отходами. «Техника».-1993.
6. Современные методы обезвреживания, утилизации и захоронения токсичных отходов промышленности. / Глуховский И.В., Глуховский В.В. Овруцкий В.М. и др. - Киев: ГИПК Минэкобезопасности Украины.-1996.-100с.
7. Сучасні технології знешкодження та утилізації небезпечних відходів виробництва. / Глуховський І.В., Шумейко В.М., Овруцький В.М., Глуховський В.В., Маторін Є.М. – ДІПК Мінекобезпеки України.- Київ.:1998.-45 с.
8. Екологічна токсикологія. / Шумейко В.М., Глуховський І.В., Овруцький В.М., Глуховський В.В. та інші.- Київ.:АТ “Видавництво “Столиця”. 1998.-204с.
9. Шумейко В.М., Овруцький В.М., Глуховський І.В., Глуховський В.В. Основні підходи до оцінки ефективності знешкодження екотоксикантів при інгаляційному шляху дії. // Екологічна токсикологія на порозі XXI сторіччя. Київ:- ДІПК Мінекобезпеки України.-1997.-С.56-64.
10. Глуховський І.В., Шумейко В.М., Овруцький В.М., Глуховський В.В., та ін. Екотоксикологічна оцінка ефективності переробки відходів виробництва Луганського трубного заводу шляхом компактування.//Екологічна токсикологія на порозі XXI сторіччя. Київ:- ДІПК Мінекобезпеки України.- 1997.-С.99-101.

О.О. ГОНЧАРУК, к.т.н., О.Д. КАГЛЯК, к.т.н., доцент, А.М. ЛУТАЙ, ст. вик.,
В.В. СИНЮЧЕНКО, студ.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені
Ігоря Сікорського" м. Київ

ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА СТРУКТУРУ КУБІЧНОГО НІТРИДА БОРУ

Методами рентгеноструктурного та електроннографічного аналізу вивчені зміни у фазовому складі та структурі кубічного нітриду бору (КНБ) під дією лазерного випромінювання. Досліджувався як вільно опромінений КНБ так і КНБ у складі композиту. Побудована діаграма припустимих параметрів лазерної обробки, які не змінювали вихідну структуру КНБ. Виявлений ефект очищення КНБ від інших нітрідних фаз бору.

Changes in the phase composition and structure of boron cubic nitride (CNB) under the action of laser radiation were studied by X-ray and electron diffraction analyzes. Investigated as freely irradiated by the CNB and the CNB as part of the composite. A diagram of acceptable laser treatment parameters was constructed that did not change the original structure of the CNB. The effect of clearing CNB from other nitride phases of boron is revealed.

Ключові слова: фазовий склад, дифрактограма, лазерне спікання, фазове перетворення, кубічний нітрид бору.

Вступ. Для виготовлення інструменту на базі КНБ використовують різні технології [1]. В даній роботі досліджуються процеси спікання шліфувальних кругів з використанням лазерного випромінювання. Лазерне спікання шліфувальних кругів, що містять cBN, має цілий ряд переваг в порівнянні з іншими методами спікання. Але, аналіз взаємодії лазерного випромінювання з багатофазним композитом, що має в своєму складі крихкі частини, показує [2], що вірогідні декілька процесів, які можуть негативно позначитися на технологічних властивостях шліфувального круга.

Мета роботи. Метою роботи є визначення технологічних режимів лазерного спікання інструментального композиту на базі КНБ, що забезпечують фазову стабільність cBN та його вихідну міцність.

Матеріали та методика досліджень. Досліджувались шліфпорошки КНБ марки KB250/200, розміщеного на графітовій підкладці після прямого опромінювання YAG:Nd – лазером і зерна КНБ, що входили у склад композиту. Останні були попередньо покрити нікелем. Рентгеноструктурні дослідження проводилися на дифрактометрі ДРОН -4 у $\text{CuK}\alpha$ і $\text{CoK}\alpha$ випромінюваннях. Реєстрація дифрактограм здійснювалася в режимі дискретного сканування з кроком $0,05^\circ$ і експозицією в кожній точці тривалістю 3сек. Зйомки електроннограмм проводилися на електроннографі ЕМР - 100 при прискорювальній напрузі $U = 75\text{кВ}$

Результати роботи та їх обговорення. На рис.1 представлена штрих – діаграма вихідного порошку марки KB250/200. Суттєво, що крім лінії фази, ідентифікованої як cBN с періодом кристалічної решітки $a=3,615\text{\AA}$, фіксується додаткове відображення поблизу лінії 111 КНБ (рис.1, вставка). Співставлення з теоретичними дифракційними спектрами дозволяє вважати, що відображення зазначене стрілкою належить з'єднанню V_{13}N_2 . В залежності від параметрів лазерного випромінювання у фазовому складі вільно опромінюваного порошку виявляються 4 фази: cBN, wBN, hBN та нітрид V_{13}N_2 .

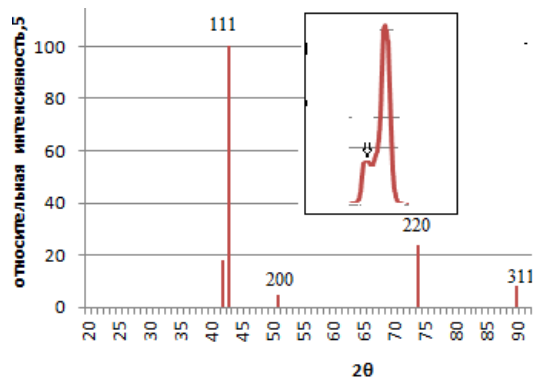


Рис.1. Штрих – діаграма вихідного шліфпорошку марки KB250/200 (CuKα випромінювання). На вставці – дифрактограма поблизу відображення 111 cBN

Вплив енергетичних параметрів лазерного випромінювання на фазовий склад показано на узагальненій діаграмі (рис. 2).

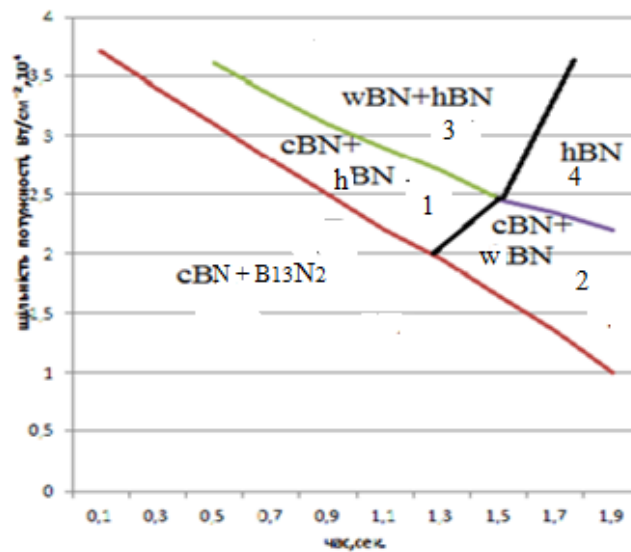


Рис. 2. Залежність фазового складу порошку KB 250/200 від енергетичних параметрів лазерного випромінювання

Суттєво, що щільність потужності зони стабільності hBN розплавлення зв'язки при недостатній для повного формуванні композиту. Для зменшення температури нагрівання зерен КНБ при лазерному опромінюванні на їх поверхню наносився шар нікелю. Екранований нікелем КНБ разом з порошком ПГ-12Н-01 наплавлявся на сталь Ст3. З сформованого валика вилучалися зерна КНБ, які після додаткової обробки знімалися на електроннографі. З розшифрування електроннограми виходить, що кубічна фаза нітриду бора не зазнала поліморфних перетворень у процесі формування композиту.

Висновки. Виявлені порогові енергетичні параметри при перевищенні яких лазерне випромінювання ініціює поліморфні перетворення при прямому опромінюванні КНБ. Покриття зерен КНБ нікелем забезпечує стабільність кубічної фази при лазерному спіканні композиту.

Література:

1. Блощаневич А.М., Бочко А.М. и др. Лазерная резка материалов на основе алмаза и плотных модификаций нитрида бора // Порошковая металлургия. – 2004. – №3/4 – С.47-53.
2. Толочко Н.К., Хлорков Ю.В. и др. Измерение поглотительной способности свободно насыпанных одно компонентных металлических порошков и ее изменение в процессе лазерной обработки // Порошковая металлургия. – 1997. – № 7/8. – С. 89-94.

Т.С. ДАШКОВА, ас., В.В. ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., доц., И.В. ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., доц.

Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского
г. Киев, пр. Победы, 37, info@technologies.kiev.ua, (044) 204-91-62

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИКРОПОРИСТОГО АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Представлены результаты исследования свойств микропористого газобетона. Исследованы основные эксплуатационные характеристики теплоизоляционных композитов.

The results of studies of the properties of the microporous aerated. The main operational characteristics of heat-insulating composites are investigated.

Ключевые слова: автоклавный микропористый газобетон, класс бетона по плотности, прочность при сжатии, пористость.

Исходя из основных положений концепции устойчивого развития, газобетон можно рассматривать как один из наиболее перспективных конструктивных материалов, обеспечивающих существенное сокращение энергетических затрат на отопление помещений при низких расходах стенового материала на единицу площади ограждающих конструкций.

Однако, традиционный автоклавный газобетон характеризуется наличием ограничений по эксплуатации во влажных условиях (для помещений с относительной влажностью воздуха не более 75 %), что обуславливает необходимость защиты поверхности ограждающей конструкции от сорбции воды. Макропористая структура данного материала не позволяет использовать эффективно гидрофобные покрытия и обуславливает необходимость защиты поверхности с помощью разнообразных штукатурных растворов.

Целью исследований в области разработки технологии производства микропористого автоклавного газобетона было получение композиций, которые бы характеризовались наличием микропористой структуры.

Традиционные автоклавные газобетоны, в силу специфики их производства характеризуются наличием макропор размером 0,5 – 3,0 мм (рис. 3а). Данная структура полностью определяется пространственным расположением частиц алюминиевой пудры в смеси после ее перемешивания и размером частиц этого газообразователя. Макропористая структура традиционного газобетона определяет, в последующем, его эксплуатационные характеристики и ограничивает область его использования во влажных средах. По результатам длительного обследования [1] установлено, что использование изделий из автоклавного газобетона без защитных покрытий в условиях повышенной влажности или при воздействии агрессивных сред приводит к быстрому их разрушению. Традиционные наружные защитные покрытия эффективно устраняют указанный недостаток, однако в силу наличия макропористой структуры автоклавного газобетона требуют обязательного выполнения штукатурных работ, что заметно усложняет и удорожает завершающий этап строительства.

Современные гидрофобные покрытия способны существенно упростить процесс защиты изделий на основе автоклавного газобетона, однако в силу специфики его структуры, требуют повышенного расхода дорогого гидрофобизирующего продукта.

Разработанная технология микропористого автоклавного газобетона позволяет получать композиции, в структуре которых отсутствуют крупные поры, как на поверхности массива (рис. 3в), так и внутри его (рис. 3с).

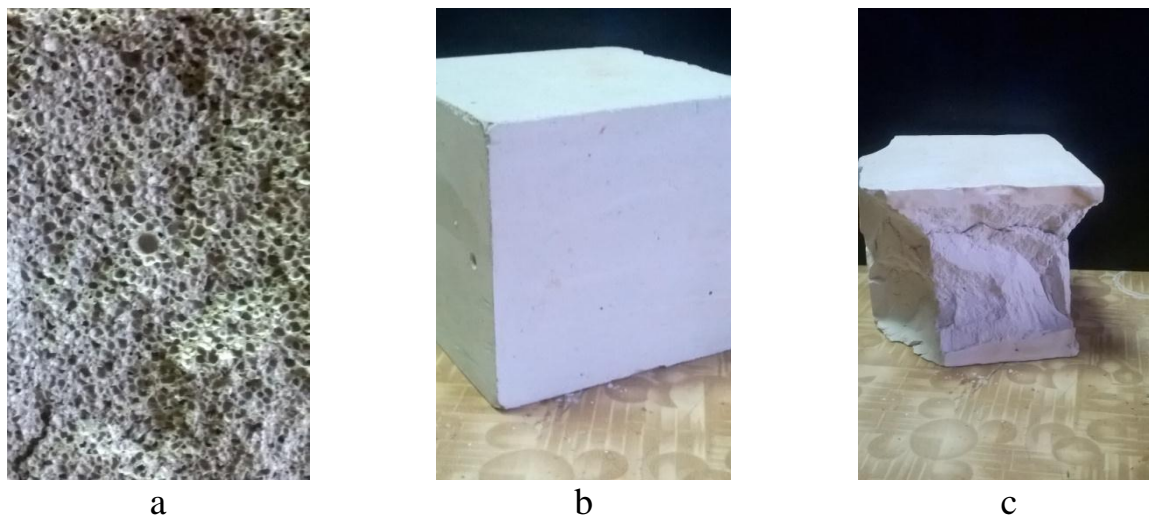


Рис. 3. Структуры традиционного автоклавного газобетона (а), микропористого автоклавного бетона снаружи (в) и внутренняя структура образца после испытания (с)

Физико-механические характеристики микропористого автоклавного газобетона приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Физико-механические характеристики микропористого автоклавного газобетона

Марка бетона по плотности	Уровни прочности автоклавного газобетона, МПа, по стандарту [2]	Плотность образца кг/м ³	Прочность при сжатии МПа
D250	0,72	280	0,86
D350	1,45	370	1,70
D400	1,45	400	2,08
D500	2,17 – 3,62	550	2,28
D600	2,90 – 3,62	630	4,60

Представленные результаты показывают, что прочностные характеристики микропористого автоклавного газобетона по уровню прочности соответствуют требованиям стандарта. При этом необходимо отметить, что технология их изготовления позволяет осуществлять не только поверхностную гидрофобизацию, которая выполняется после автоклавной обработки, но и осуществлять гидрофобизацию в объеме массива в процессе приготовления смеси.

Особенностью указанной технологии является повышенный удельный расход тепловой энергии, однако в структуре себестоимости этот перерасход компенсируется отсутствием в технологической смеси алюминиевой пудры.

Перечень ссылок:

1. Силаенков Е.В. Долговечность изделий из ячеистых бетонов.– М.: Стройиздат. 1986.– 176с.
2. ДСТУ Б В.2.7-45:2010 Строительные материалы. Ячеистые бетоны.

ЗМЕНШЕННЯ ВОДОПОТРЕБИЦЕМЕНТНО-ПІЩАНОЇ СУМІШІ ЗА РАХУНОК ДОДАВАННЯ КРЕМНІЙОРШАНИЧНИХ СПОЛУК

В наш час у будівництві однією з вагомих задач, які потребують вирішення, є зниження водопотреби розчинів і бетонів, оскільки міцність готової композиції напряму залежить від водо-цементного відношення. Під час тверднення цементу лише 15-25% води від маси цементу хімічно зв'язується з частинками цементу. На практиці для отримання пластичної маси додається води в декілька разів більше: 40-70%, що відповідає значенню В/Ц 0,4-0,7. Ця надлишкова вода залишається в суміші у вигляді закритих і відкритих пор і капілярів. Міцність готової композиції напряму залежить від пористості: чим більше пор, тим менша міцність. Кількість доданої води впливає і на інші фактори, такі як водонепроникність і морозостійкість, оскільки зниження водопотреби веде до підвищення щільності бетону, що і зумовлює зміну цих властивостей.

Для зниження В/Ц використовують добавки-модифікатори різного складу. В роботі було обрано ГКЖ-94 і ГКЖ-11к, основна дія яких гідрофобізуюча, що зумовлює інтерес до виявлення можливих додаткових ефектів в порівнянні з контрольним зразком.

Таблиця 1 - Дані про водо-цементне відношення для обраних складів.

Показники Добавка	На 50 г наважки			В/Ц
	% добавки	кількість добавки в мл	кількість доданої води в мл	
Цементно-піщана суміш	-	-	13,6	0,272
ГКЖ-94	0,8	0,4	13,1	0,262
	1,2	0,6	13,4	0,268
	2	1	12,8	0,256
	3	1,5	12,6	0,252
ГКЖ-11к	0,8	0,46	12	0,240
	1,2	0,69	11,5	0,230
	2	1,16	11,4	0,228
	3	1,73	11,2	0,224

Як видно з табл. 1, при введенні в суміш добавок їх водо-цементне відношення знижується. Найбільш різке зниження В/Ц спостерігається при додаванні ГКЖ-11к від 0,8 до 1,2% від маси суміші. При вмісті добавки 1,2% водо-цементне відношення знижується на 18,2% від контрольного зразка. Подальше збільшення вмісту добавки не призводить до значного пониження В/Ц. Додавання ГКЖ-94 знижує кількість доданої води на 1,5-8% при вмісті добавки від 0,8 до 3%.

Одержані дані свідчать про ефективність додавання кремнійорганічних речовин у якості добавок, що знижують водопотребу, авиявлений додатковий ефект допоможе розширити область використання і застосування.

Т.С. ДАШКОВА, ас., В.В. ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., доц., И.В. ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., доц.

Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского
г. Киев, пр. Победы, 37, info@technologies.kiev.ua, (044) 204-91-62

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КРУПНОТОННАЖНЫХ ОТХОДОВ

Приведены результаты исследования основных физико-механических свойств ячеистых бетонов на основе крупнотоннажных отходов металлургии. Установлен вид зависимости прочности бетонов ячеистой структуры от прочности материала матрицы.

The results of the study of basic physical and mechanical properties of porous concrete on the basis of tonnage of waste metals. Established dependence of concrete strength cellular structure on the strength of the matrix material.

Ключевые слова: неавтоклавный газобетон, прочность материала матрицы, активность заполнителя.

Исходя из основных положений концепции устойчивого развития, газобетон можно рассматривать как один из наиболее перспективных конструктивных материалов, обеспечивающих существенное сокращение энергетических затрат на отопление помещений при низких расходах стенового материала на квадратный метр ограждающих конструкций.

Но, позволяя существенно сократить тепловые потери зданий, традиционный газобетон, в своем производстве предполагает присутствие высокотемпературных процессов (автоклавирувание) и использование исходных продуктов, производство которых сопровождается образованием большого количества CO_2 (парникового газа). В состав сырьевой смеси автоклавного газобетона входит до 40 % по массе портландцемента и извести. Производство этих вяжущих сопровождается выделением в атмосферу большого количества CO_2 . Парниковый газ образуется не только при декарбонизации известняка (до 300 кг на тонну портландцемента и до 780 кг на тонну извести), но и при сжигании топлива, которое используется для обжига исходных сырьевых смесей. С учетом углекислого газа, образующегося при транспортировании готового продукта, специалисты полагают, что создание одной тонны цемента сопровождается выпуском в атмосферу одной тонны углекислого газа [1].

Известна обобщенная зависимость прочности пористых материалов (R_p) от прочности материала матрицы (R_m), которая была получена при анализе результатов испытаний горных пород [2]:

$$R_m = R_p (\rho_m / \rho_p)^2, \quad (1)$$

На основе указанной зависимости экспериментально была установлена аналогичная зависимость для газобетонов автоклавного твердения [3], которая имеет вид:

$$R_p = R_m [1 - 1,105 \cdot (1 - \rho_p / \rho_m)^{0,33}], \quad (2)$$

где: R_m – прочность материала матрицы плотностью ρ_m ;

R_p – прочность пористого материала плотностью ρ_p .

Авторами экспериментально [4] был установлен вид аналогичных зависимостей для неавтоклавного газобетона на основе портландцемента и на основе щелочного цемента:

$$R_m = R_p (\rho_m / \rho_p)^{2,28}, \quad (3)$$

$$R_p = R_m [1 - 1,105 \cdot (1 - \rho_p / \rho_m)^{0,47}], \quad (4)$$

Достоверность найденных значений показателей степени подтверждена статистической обработкой результатов испытаний, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты статистической обработки результатов испытания

Показатель	Расчетные значения показателя степени для выражения	
	(3)	(4)
Среднее арифметическое значение	2,281	0,472
Значение эмпирического стандарта	0,1427	0,0366
Погрешность значения при доверительной вероятности 95 %	±0,041	±0,011
Относительная погрешность среднего арифметического значения	1,8%	2,3%

Для реализации целей исследований по разработке технологии изготовления высокопрочных неавтоклавных газобетонов на основе крупнотоннажных отходов промышленности, были использованы щелочные цементы [5] которые были разработаны в 70-х годах прошлого века в Украине. Особенностью указанного вида цементов, является то, что они изготавливаются на основе крупнотоннажного отхода металлургии – доменного гранулированного шлака и характеризуются высокой марочной прочностью (до 100 МПа), долговечностью (F1000) и коррозионной стойкостью [6].

Характеристики щелочного цемента, который был использован для разработки неавтоклавного газобетона на основе молотого доменного шлака, представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Основные характеристики щелочного цемента

Вид щелочного компонента	Плотность раствора, кг/м ³	Сроки схватывания, мин.		Марка щелочного цемента, МПа, в возрасте	
		начало	конец	7 суток	28 суток
метасиликат натрия	1200	36	45	63,0 (5,6)*	107,8 (7,6)
дисиликат натрия	1250	37	48	59,2 (7,1)	93,0 (6,5)
дисиликат натрия	1300	56	70	48,3 (4,6)	77,3 (6,3)

* примечание – в скобках предел прочности на растяжение при изгибе

Приведенные результаты указывают на то, что уровень прочности щелочного цемента уже в возрасте 7 суток соответствует уровню марочной прочности традиционного портландцемента (48...63 МПа). Марка щелочного цемента, в возрасте 28 суток, существенно превышает марку традиционного портландцемента и, в зависимости от вида и плотности щелочного компонента, находится в диапазоне 77...108 МПа.

Результаты испытания образцов неавтоклавного газобетона (табл. 3), которые были изготовлены на основе щелочного цемента без заполнителя и из композиций на основе щелочного цемента с заполнителем в виде фракционированных кварцевого песка и немолотого доменного гранулированного шлака, указывают на то, что представленные неавтоклавные газобетоны в возрасте 7 суток характеризуются высокими уровнями прочности при сжатии, на уровне требований национального стандарта для неавтоклавных газобетонов в возрасте 28 суток (табл. 4). Марочная прочность исследуемых композиций в возрасте 28 суток, во всех случаях, превышает требования к марке национального стандарта, а влажность газобетона находится в пределах нормируемых значений отпускной влажности, то есть не более 25 %.

Отличительной особенностью неавтоклавных газобетонов от аналогичных композиций автоклавного твердения заключается в увеличении предела прочности при сжатии при последующем твердении на протяжении 90 суток.

Таблица 3 – Физико-механические характеристики неавтоклавных газобетонов на основе щелочного цемента

Марка бетона по плотности	Средняя плотность образца, кг/м ³	Влажность образца масс. %	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте		
			7 суток	28 суток	90 суток
без заполнителя					
D500	520	18,7	2,54	4,07	4,32
D600	610	16,9	3,74	4,75	5,10
D700	680	17,6	5,02	6,09	6,46
заполнитель – кварцевый песок (фракция 0,25-0,5 мм) 50 % от массы шлака					
D500	510	15,5	2,29	2,97	3,16
D600	620	15,7	3,87	4,36	4,55
D700	690	16,1	4,84	5,78	6,17
заполнитель – кварцевый песок (фракция 0,25-0,5 мм) 100 % от массы шлака					
D500	530	12,1	2,38	2,67	2,86
D600	610	13,7	3,74	3,82	4,02
D700	710	13,9	4,86	5,04	5,31
заполнитель – шлак немолотый (фракция 0,25-0,5 мм) 50 % от массы шлака					
D500	500	19,7	2,54	2,87	3,03
D600	620	18,5	4,03	4,47	4,67
D700	700	18,4	4,93	5,14	5,38
заполнитель – шлак немолотый (фракция 0,25-0,5 мм) 100 % от массы шлака					
D500	510	17,4	2,17	2,54	2,61
D600	590	17,5	3,02	3,75	3,90
D700	690	18,0	4,09	4,43	4,57

Высокая щелочная среда щелочного цемента обеспечивает химическое взаимодействие продуктов его гидратации с поверхностью заполнителя - кварцевого песка. Отсутствие такого взаимодействия в композициях на основе портландцемента обуславливает заметное снижение прочности при сжатии композиций газобетона (табл. 4). При введении в состав газобетона кварцевого песка в количестве 25 % от массы портландцемента, прочность снижается до 68 % от прочности композиций без заполнителя. С увеличением доли заполнителя до 43 и 67 %, прочность снижается до 65 и 54 % соответственно. В то же время, при введении кварцевого песка в состав композиций на основе щелочного цемента в количестве 50 и 100 % от массы шлака, снижение прочности составляет 10 и 20 % соответственно.

Таблица 4 - Прочность неавтоклавного газобетона D600 на основе портландцемента и щелочного цемента без заполнителя и с заполнителем, кварцевым песком, в возрасте 28 суток.

Вид цемента	Количество заполнителя, %, от массы цемента	Марка неавтоклавного газобетона, МПа	Прочность в % от прочности образцов без заполнителя
Портландцемент	0	4,46	100
	25	3,05	68,4
	43	2,93	65,7
	67	2,41	54,0
Щелочной цемент	0	4,75	100
	50	4,36	91,8
	100	3,82	80,4

Полученные результаты испытания неавтоклавных газобетонов на основе щелочного цемента показывают, что разработанные композиции характеризуются уровнями прочности в пределах показателей, регламентирующих прочностные характеристики газобетонов национальными стандартами, не только в области неавтоклавных композиций, но и в области автоклавного газобетона (табл. 5).

Таблица 5 – Требования стандарта и прочностные характеристики неавтоклавного газобетона на основе щелочного цемента

Марка бетона по плотности	Уровни прочности при сжатии газобетона, МПа, по стандарту [7]		Прочность при сжатии, МПа, неавтоклавного газобетона на основе щелочного цемента		
	автоклавного	неавтоклавного	без заполнителя	с заполнителем, немолотый шлак в количестве	
				50 %	100 %
D500	2,17 – 3,62	1,45 – 2,90	4,07	2,87	2,56
D600	2,90 – 3,62	2,17 – 2,90	4,75	4,47	3,75
D700	3,62 – 7,23	2,90 – 3,62	6,09	5,14	4,43



Рис. 1. Жилой двухэтажный дом, возводимый с использованием стеновых газобетонных панелей



Рис. 2. Фрагмент внутреннего помещения жилого двухэтажного дома возводимого с использованием стеновых газобетонных панелей

Высокие физико-механические характеристики неавтоклавного газобетона D600 были реализованы при выпуске опытно-промышленной партии стеновых газобетонных панелей размером 3300×1500×500 мм (рисунок 1, 2), которые были использованы при возведении жилого двухэтажного здания [8].

Перечень ссылок:

1. <http://www.us-concrete.com/sustainability/ef-technology/>
2. Ицкович С.М. Заполнители для бетона. – Минск: Выш. шк., 1983. – 214 с.
3. Пинкснер В.А. Физическая основа параболической зависимости между объемной массой и прочностью ячеистого бетона / Пинкснер В.А. // Строит. материалы. 1965. № 8. С. 27 – 28.
4. Глуховський В.В. Залежність міцності нідздрюватих бетонів від міцності матеріалу матриці // VII Міжнародна конференція «Strategy of quality in the industry and education» / Глуховський В.В., Глуховський І.В., Дашкова Т.С. – Варна – 2011. – Том 3. – с. 67 – 70.
5. ДСТУ Б В.2.7-181:2009 Строительные материалы. Щелочные цементы.
6. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / Под общ. ред. проф. В.Д. Глуховского. – Киев : Вища школа, 1979. – 232 с.
7. ДСТУ Б В.2.7-45:2010 Строительные материалы. Ячеистые бетоны.
8. Raw mixture and method for producing gas concrete: пат. 9487442 США: U.S.Cl. C04B 7/1535 (2013.01) / V. Glukhovskiy, I. Glukhovskiy, заявл. 03.02.2016, опубл. 08.10.2016.

В. О. ДЕМЧЕНКО¹, аспірант, В. А. СВИДЕРСЬКИЙ², д. т. н., проф.

¹Київський національний торговельно-економічний університет

²Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського

ЗАСТОСУВАННЯ ЗОЛЬНИХ МІКРОСФЕР І СПУЧЕНИХ ПЕРЛІТІВ В ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ СУМІШАХ ДЛЯ МУРУВАННЯ

Дана стаття присвячена дослідженню властивостей зольних мікросфер в порівнянні зі спученими перлітами. В статті розглянуто фізико-хімічні властивості зольних мікросфер та перліту, а також властивості їх поверхні. Доведено потенційну здатність використання зольних мікросфер в якості наповнювача в теплоізоляційних сумішах для мурування

This article is devoted to the study of the properties of fly ash microspheres in comparison with elliptical perlites. The article deals with the physical and chemical properties of fly ash microspheres and perlite, as well as properties of their surface. Proved the potential ability to use ash microspheres as filler in heat-insulating mixtures for masonry.

Останнім часом на ринку будівельних матеріалів широким попитом користуються сухі будівельні суміші, особливо зі спеціальним призначенням – тепло-, звукоізоляційні. Для забезпечення спеціальних властивостей таких сухих будівельних сумішей до їх складу вводяться наповнювачі. Кожен вид наповнювачів має свої задані функції: підвищена міцність, низька теплопровідність, хімічна стійкість, здатність до взаємодії зі зв'язуючими речовинами. Завдяки цим властивостям наповнювачі знайшли своє застосування не лише в будівельній, а й в автомобільній, хімічній і навіть легкій промисловості. Серед потенційних наповнювачів для сухих будівельних матеріалів привертають увагу зольні мікросфери та спучений перліт.

Зольні мікросфери – це частина відходів, що утворюються в результаті спалювання твердого палива (вугілля) на ТЕС. Будова та хімічний склад зольних мікросфер залежать від комплексу факторів: виду і морфологічних особливостей палива, що спалюється, хімічного складу мінеральної частини палива, температури в зоні горіння тощо. За рахунок низької собівартості даний матеріал все частіше знаходить застосування в будівельній промисловості, зокрема як наповнювач для композиційних матеріалів. За рахунок низького значення показника коефіцієнта теплопровідності (0,162 Вт/(м·К)) зольні мікросфери використовуються, в основному, як наповнювач для теплоізоляційних будівельних матеріалів (в даному випадку – теплоізоляційних сумішей для мурування).

Спучений перліт – продукт спучування вулканічного скла, яке утворюється в результаті виносу із надр землі природного кислого силікатного магматичного розплаву. Такий матеріал також часто використовується в будівельній промисловості в якості наповнювача, однак, по теплопровідності він значно поступається зольним мікросферам (0,520 Вт/(м·К)).

За своїм хімічним складом зольні мікросфери та спучений перліт досить схожі: особливістю цих наповнювачів є спорідненість їх хімічного складу, а саме: структуроутворюючими оксидами являються SiO_2 і Al_2O_3 . Причому, для Берегівського перліту вміст цих оксидів складає відповідно 73,13 та 15,26 мас. %, а для зольних мікросфер у випадку вугілля Донецького басейну 60,68 та 34,24 мас. % та Львівсько-Волинського – 56,44 та 32,54 мас. % (табл. 1).

Таблиця 1 – Хімічний склад перліту та зольних мікросфер, мас. %

Хімічний склад	Спучений перліт Берегівського родовища	Зольні мікросфери з вугілля Донецького басейну	Зольні мікросфери з вугілля Львівсько-Волинського басейну
SiO ₂	73,13	60,68	56,44
Al ₂ O ₃	15,26	34,24	32,54
Fe ₂ O ₃	0,38	1,67	5,54
TiO ₂	0,15	1,19	1,08
Na ₂ O	3,70	-	-
FeO	0,56	-	-
K ₂ O	4,07	6,42	5,21
CaO	0,9	1,01	-

Схожість хімічного складу вищенаведених наповнювачів може слугувати поясненням і близькості їх фізико-технічних властивостей (об'ємно-насіпна маса, густина істинна, змочуваність поверхні водою, коефіцієнт ліофільності, ефективна питома поверхня) (табл. 2).

Таблиця 2 – Фізико-хімічні властивості зольних мікросфер та спученого перліту

Показник	Зольні мікросфери	Спучений перліт
Маса, г/см ³ :		
- об'ємна	0,34	0,15
- істинна	2,63	2,35
Умовний тангенс кута діелектричних втрат:		
- сухі	0,021	0,490
- витримані у вологому середовищі	0,027	0,534
Коефіцієнт ліофільності (β)	0,158	0,670
Змочуваність:		
- водою	0,087	0,086
- неполярними розчинниками	0,588	0,129
Ефективна питома поверхня:		
- по воді, м ² /г	1,70	1,03
- по неполярних розчинниках, м ² /г	5,10	2,32

Однак, властивості поверхні зольних мікросфер та перліту мають певні відмінності. Така різниця зумовлена різною структурою цих наповнювачів. Зольні мікросфери являють собою мікрокульки різного діаметру з оплавленою гладкою поверхнею. Процес спучування перліту супроводжується видаленням води та газів зі структури вулканічного скла. Внаслідок цього структура спученого перліту пориста, а його поверхня має шорсткуватий характер.

Змочуваність водою, яка має малу площу поверхні молекули, для зольних мікросфер і Берегівського перліту практично однакова (0,087-0,086). Тоді як неполярні розчинники (бензол, ксилол) добре змочують тільки зольні мікросфери з гладкою поверхнею (0,588) і погано дифундують в структуру пористого перліту (0,129). Як наслідок, коефіцієнт ліофільності в цьому випадку складає 0,67 проти 0,15 у мікросфер.

Ефективна питома поверхня по воді завдяки відміченим структурним особливостям та складу для мікросфер на 0,67 м²/г більша, а у випадку неполярного розчинника ця різниця зростає до рівня 2,8 м²/г. Наявність пористої структури у спученого перліту робить його більш активним в адсорбційному відношенні до парів води. Значення

умовного тангенса кута діелектричних втрат після витримки у вологому середовищі зростають на 0,044 проти 0,006 у зольних мікросфер.

Отримані результати досліджень мають бути враховані при використанні зольних мікросфер та спученого Берегівського перліту в складі теплоізоляційних композитів. Їх характерна особливість полягає в наявності споживних властивостей практично одного рівня, тоді як фізико-хімічні властивості поверхні суттєво відрізняються в залежності від ступеня змочуваності наповнювача, контактуючих зі зв'язуючою речовиною. Тому можливо прогнозувати перевагу застосування зольних мікросфер в композитах на основі мінеральних і полімерних в'язучих речовин порівняно з Берегівським спученим перлітом.

Список використаних джерел:

1. Гирштель Г. Б. Современные сухие строительные смеси в Украине / Г. Б. Гирштель, П.И. Белик, Н.С. Мудрик, С.В. Глазкова // Будівельні конструкції: зб. наук. праць. - К.: ДП НДІБК. – Вип. 50, 1999. - С. 325-327.
2. Данилин Л. Д. Полые микросферы из зол-уноса – многофункциональный наполнитель композиционных материалов / Л. Д. Данилин, В. С. Дрожжин, М. Д. Куваев // Цемент и его применение. – 2012, № 4. С. 100—105.
3. В. П. Ковальський В. П. Використання золи виносу ТЕС у будівельних матеріалах. [Електронний ресурс] / В. П. Ковальський, О. С. Сідлак // Будівельні матеріали та вироб. – Режим доступу: <http://kovalskiy.vk.vntu.edu.ua/file/0b59c9fffc87585663c891e53b0df880.pdf>
4. Рудченко Д. Г. Строительство жилья в Украине в контексте увеличения производства ячеистого бетона / Д. Г. Рудченко // Будівельні матеріали, вироб. та санітарна техніка. Наук. техн. збірник . Випуск 41. – 2011. – С. 46-54.

UDC 542;546;62

O.O. HONCHARUK¹, V. YU. BALITSKIY^{1,2}, R. V. VORON¹, M.P. BRODNIKOVSKIY²,
O.G. GOGOTSI², V.V. ZAHORODNA², Y. I. ZOZULYA², M. ALHABEEB³, B. ANASORI³,
K. MALESKY³, Y. G. GOGOTSI³

¹ National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Institute of Mechanical Engineering, Department of Laser Systems and Physical Technologies, Polytechnichna st., 37, Kyiv 03055, Ukraine

² Materials Research Centre, 3, Krzhyzhanovs'koho st, Kyiv 03680, Ukraine

³A.J. Drexel Nanomaterials Institute and Department of Materials Science and Engineering, Drexel University, 3141 Chestnut Street, Philadelphia, Pennsylvania 19104, United States

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF 2D CARBIDES MXENES

Keywords: MXenes, 2D carbides, nanomaterials, optical properties, electromagnetic shielding, photothermal therapy, reactor, laboratory line

The family of two-dimensional (2D) transition metal carbides and nitrides, MXenes, has been expanding rapidly since the discovery of Ti₃C₂ MXene in 2011 [1]. More than 20 different MXenes have been synthesized, and the structure and properties of numerous other MXenes

have been predicted using density functional theory calculations [2]. Two-dimensional (2D) materials with a thickness of a few nanometers or less can be used as single sheets due to their unique properties or as building blocks, to assemble a variety of structures. MXenes properties can be tunable for a large variety of applications [3] that directly lead to their use for electromagnetic shielding [4], transparent conductors, light-to-heat energy conversion [5], new advanced lasers and photothermal therapy [6].

The 2D structure, combined with high electrical conductivity and good electronic coupling between the layers, resulted very high electromagnetic interference shielding efficiency of MXenes [4].

Research results showed that MXenes demonstrates an outstanding internal light-to-heat conversion efficiency (~100%) and show much more higher light absorption capability than other materials [5].

The 2D titanium carbide sheets show strong optical absorption in the near-infrared (NIR) around 800 nm. The performance of this material is comparable or even superior to that of state-of-the-art photo absorption materials, including gold-based nanostructures, carbon nanomaterials, and transition-metal dichalcogenides.

Unique optical and plasmonic properties have also been demonstrated, making the materials promising for photothermal therapy applications. Preliminary studies show that the titanium carbide sheets serve as an efficient photothermal agent against tumor cells [6].

Synthesis of MXene begins with etching with 10% wt. HF solution and/or a mixture of salts and acids at room temperature or slightly higher temperature the A-element atomic layers (for example, aluminum) in a MAX phase (for example, Ti_3AlC_2). After the etching is finished (complete removal of the A-element layers), washing must be applied to remove residual acid and reaction products (salts) and achieve a safe pH (~6). After the pH is increased to ~6, and intercalation of large organic molecules and subsequent delamination completed, the multilayered MXene flakes or single nanosheets can be collected via vacuum-assisted filtration and then dried in vacuum [7].



Fig. 1. Pilot laboratory line with controlled parameters for MXene synthesis (up to 100 g per batch): 1 – computer control system; 2- Etching reactor for MXene synthesis; 3 – additional equipment for laboratory technological line.

MXenes can be deposited by spin, spray, or dip coating, painted or printed, or fabricated in a variety of ways. Synthesis conditions used to produce MXenes influence the resulting properties and thus are directly related to the performance of MXenes in their applications [7].

In the laboratory, researchers synthesize MXene in very small quantity (milligramms), and it is very difficult to repeat the synthesis conditions in order to obtain a material with the same repeatable properties.

For scaling up laboratory process and to obtain the material in larger quantities (up to 100 g per batch) of good quality with repeatable properties, a pilot laboratory line was developed [7] (Fig. 1), which allows to control the etching process and adjust its basic parameters - temperature, mixing speed, recording and storing all necessary data for analysis or to repeat the conditions during subsequent syntheses to obtain a MXene with repeatable properties.

In addition, since the acidic etching process is accompanied by the release of heat, a specially developed sealed reactor allows more secure synthesis, and also the computer control system provides the desired optimal synthesis temperature.

ACKNOWLEDGMENTS The publication was supported by the EU MSCA RISE NANO2DAY project №777810 under the Horizon-2020 program

References:

1. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 . M. Naguib, et al., *Advanced Materials*, 23, 4248 (2011)
2. Synthesis and Biomedical Applications Of 2D Carbides (MXenes). Gogotsi O. G., Zahorodna V. V., Balitskiy V. Y., Zozulya Y. I., Gogotsi H. G., Brodnikovskiy M. P., Gubynskiy M. V., Fedorov S. S., Alhabebe M., Meng F., Anasori B., Gogotsi Y. G. Abstract Book of 5th International Conference Nanobiophysics: Fundamental and Applied Aspects, October 2-5, 2017, Kharkiv, Ukraine
3. Organic-Base-Driven Intercalation and Delamination for the Production of Functionalized Titanium Carbide Nanosheets with Superior Photothermal Therapeutic Performance. J. Xuan, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 1 – 7 (2016)
4. F. Shahzad, M. Alhabebe, C.B. Hatter, B. Anasori, S.M. Hong, C. M. Koo, Y. Gogotsi, Electromagnetic Interference Shielding with 2D Transition Metal Carbides (MXenes), *Science*, 353 (6304) 1137-1140 (2016)
5. MXene Ti_3C_2 : an Effective 2D Light-to-Heat Conversion Material. Renyuan Li, Lianbin Zhang, Le Shi, Peng Wang. March 2017, *ACS Nano* 11(4) DOI10.1021/acsnano.6b08415
6. Organic-Base-Driven Intercalation and Delamination for the Production of Functionalized Titanium Carbide Nanosheets with Superior Photothermal Therapeutic Performance. J. Xuan, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 1 – 7 (2016)
7. M. Alhabebe, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, Guidelines for Synthesis and Processing of 2D Titanium Carbide (Ti_3C_2Tx MXene), *Chemistry of Materials*, 29 (18) 7633-7644 (2017)

О.В. ЯЩЕНКО, Г.Ю. ФЛЕЙШЕР, к.т.н., В.А. БАРБАШ к.х.н., доц.,
ТОКАРЧУК, к.т.н., доц.

Національний технічний інститут України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ НА ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТУ

Целюлоза та її похідні знайшли широке застосування як водоутримуюча та стабілізуюча добавки до будівельних матеріалів. Додатковий ефект від їх застосування полягає у сповільненні тужавлення і тверднення цементу. Метою дослідження є визначення впливу наноцелюлози на властивості цементу. Доведено, що наноцелюлоза має пластифікуючий ефект, прискорює тужавлення і тверднення цементу в ранні терміни.

Cellulose and its derivatives is widely used as water-retaining and stabilizing additives for building materials. The additional effect of their application is the slowing of setting and hardening. The goal of the study is to investigate the influence of nanocellulose on the cement properties. It is proved that nanocellulose has a plasticizing effect, accelerates setting and early strength development.

Ключові слова: хімічна добавка, наноцелюлоза, цемент, нормальна густина, терміни тужавлення, міцність

Застосування хімічних добавок для будівельних матеріалів розпочалося ще в стародавніх країнах в період до нашої ери. Спочатку природні органічні речовини застосовувалися для покращення гідроізоляції та фарбування. З цією метою використовувалися яйця, молоко, кров, рослинні барвники, тощо. Пізніше почали застосовувати природні волокна для армування та неорганічні солі для прискорення тверднення будівельних сумішей. Сьогодні існує самостійна підгалузь промисловості з виробництва хімічних добавок не лише для будівельних матеріалів, а й для косметичних засобів, харчової промисловості, сільського господарства, тощо.

Хімічні добавки для бетонів та будівельних розчинів є хімічним продуктом природного або штучного походження, який додається під час приготування бетонної/розчинової суміші для модифікації її властивостей і/або бетонів та розчинів. Хімічні добавки для будівельних матеріалів класифікують за функціональним призначенням та отримують двома шляхами: 1) цілеспрямованим синтезом і 2) переробкою відходів [1]. Для отримання добавок можна застосовувати пластикові вироби, патоку, рослини і, навіть, фрукти. Прикладом добавок рослинного походження є целюлоза, яка належить до класу «водоутримуючих добавок». Такі добавки зменшують водовідділення і розшаровуваність розчинів та бетонів. Додатковими ефектами добавок є пластифікація і сповільнення тверднення.

Для отримання целюлози у світовій практиці використовують, в основному деревину хвойних та листяних порід, які є досить дорогими та потребують тривалого часу відновлення. Зростаючі потреби в целюлозі можна забезпечити за рахунок використання недеревної рослинної сировини - стебел злакових і волокон технічних рослин. Одним із перспективних напрямів використання целюлози є наноцелюлоза, яку поділяють на три основні види: нанофібрильована целюлоза, нанокристалічна целюлоза та бактеріальна наноцелюлоза. Для отримання наноцелюлози із рослинної сировини використовуються механічні, хімічні і ферментативні методи. Наноцелюлоза має такі унікальні властивості, як підвищену механічну міцність, низьку токсичність, біосумісність, біодеструкцію, низьку вартість вихідної сировини, що дозволяє використовувати її в різних галузях: в оптоелектроніці, техніці, у виробництві хімічних джерел струму, сорбентів, для зміцнення та підвищення термічної стійкості полімерних та паперових композитів [2-4].

Целюлоза відома у будівельній промисловості як водоутримуюча та стабілізуюча добавка. Однак, вона негативно впливає на тужавлення і тверднення цементу. Тому метою дослідження було перевірити вплив наноцелюлози на властивості цементу. Для цього використовували наноцелюлозу, яку одержали кислотним гідролізом льняної органосольвентної целюлози. Наноструктуру отриманих зразків наноцелюлози підтверджено результатами атомної силової мікроскопії та трансмісійної електронної мікроскопії. Для встановлення зміни структури в результаті хімічної та фізичної обробки проведено рентгеноструктурний та термогравіметричний аналіз зразків наноцелюлози [6].

Наноцелюлоза у вигляді суспензії з концентрацією 0,5 % замішували з водою і вводили до складу цементу. Нормальна густина і терміни тужавлення визначалися для цементного тіста на міні-приладі Віка. Міцність на стиск досліджувалася на цементних кубках з розміром ребра 2 см. Результати дослідження наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості цементів з добавкою наноцелюлози

Вміст наноцелюлози, мас. %	Нормальна густина, %	Терміни тужавлення, год-хв		Міцність на стиск кубів 2 см, МПа, у віці, діб		
		початок	кінець	2	7	28
0,000	25,5	1-47	3-37	15,5	31,6	48,5
0,025	24,5	1-03	3-03	22,4	33,3	39,8
0,050	24,0	0-60	2-50	26,4	39,8	43,8
0,100	23,5	0-60	3-20	20,5	42,1	50,5

Як видно із даних таблиці, нормальна густина цементного тіста при введенні наноцелюлози зменшується на 4-8 %, а тужавлення при збільшенні вмісту наноцелюлози прискорюється. При цьому також суттєво прискорюється тверднення цементу, переважно, в ранні терміни. Після 1 доби міцність цементів із наноцелюлозою більша на 32-70 %, а після 3 доби – на 5-37 %. В пізні терміни тверднення міцність цементів із наноцелюлозою менша міцності контрольного зразка цементу. Міцність зразків з 0,025-0,050 мас.% добавки менша на 10-18 %, а міцність зразка з 0,100 мас. % наноцелюлози більша за міцність контрольного зразка цементу на 4 %. Рекомендованим вмістом добавки наноцелюлози є 0,100 мас. %, за якої нормальна густина знижується на 8 %, початок тужавлення зменшується на 44 %, кінець тужавлення – на 8 %, міцність на 1 добу збільшується на 32 %, на 3 добу – на 37 %, на 28 добу – на 4 %.

Експериментальні дані підтверджують, що наноцелюлоза має пластифікуючі властивості, прискорює тужавлення цементу та тверднення в ранній період. Залежно від вмісту наноцелюлоза по-різному впливає на міцність на 28-добу, що свідчить про необхідність визначення оптимальної її концентрації дослідним шляхом.

Список використаних джерел:

1. ДСТУ Б В.2.7-171:2008 «Будівельні матеріали. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови».
2. Burrs SL, Bhargava M, Sidhu R, Kiernan-Lewis J, Gomes C, Claussen JC, McLamore ES (2016) A paper based graphene-nanocauliflower hybrid composite for point of care biosensing. Biosens Bioelectron 85:479–487.
3. Potulski, D.C. (2016) Characterization of fibrillated cellulose nanofilms obtained at different consistencies. Forest Sciences. 44:110:361-72
4. S. Mondal, Subrata., Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. Carbohydrate Polymers <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.050>.
5. Barbash V.A, Yashchenko O., Kedrovska A. Preparation and properties of nanocellulose from peracetic flax pulp // Journal of Scientific Research and Reports, 2017, 16(1), p. 1 – 10.

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ ПОМЕЛУ КВАРЦОВОГО ПІСКУ

Дана робота присвячена огляду літератури за темою: помел кварцового піску. Розглянуті такі питання як вибір вологості піску, помел за сухим та мокрим способом, оптимальна степінь завантаження кульових млинів та використання активаторів помелу.

Ключові слова: кварцовий пісок, помел, поверхнево-активні речовини, дисперсність, кульовий млин.

Помел кварцового піску до певної степені дисперсності є дуже енергозатратною технологічною операцією і може виконуватись як мокрим так і сухим способом. Кварцовий пісок є найпоширенішим кремнеземистим компонентом у виробництві будівельних матеріалів таких як наприклад ніздрюватий автоклавний бетон. Тонкий помел забезпечує кращу хімічну взаємодію між піском, цементом, вапном і газоутворювачем в процесі формування і автоклавної обробки масиву ніздрюватого виробу.

Найчастіше для помелу кварцового піску використовують барабанні кульові млини з кулями або стрижнями у якості мелючих тіл.

Заощадження енергоносіїв відбувається при комплексному підході до вибору основних технологічних операцій процесу помелу, таких як: оптимальне співвідношення між мелючими тілами та подрібнюваним матеріалом, степінь завантаження млина матеріалом, вологість матеріалу, додавання інтенсифікатору помелу, тощо.

Інтенсифікатори помелу відрізняються між собою хімічною будовою та принципом дії [1].

Степінь завантаження млина кварцовим піском напряму впливає на ефективність помелу. При перевантаженні млина матеріалом, кулі втрачають енергію і помел не відбувається. Досліджено, що при збільшенні товщини шару матеріалу до 15 мм, відбувається падіння кулі в матеріал без процесу подрібнення [1].

Застосування ПАР-інтенсифікаторів подрібнення базується на ефекті Ребіндера, який виникає при адсорбції на поверхню твердого тіла молекул інтенсифікатора. Попередніми дослідженнями встановлено, що поверхнево-активні речовини жирного ряду ГКЖ-36, ГКЖ-94 і жирні кислоти, які містять групу $C_7 - C_9$ в кількості 0,1%-0,2 від маси подрібнюваного матеріалу, здатні збільшити приріст питомої поверхні на 40-50% при одних і тих же умовах подрібнення [2].

Отже можна зробити висновки, що при ретельному аналізі та виборі оптимальних технологічних параметрів, можна інтенсифікувати процес помелу кварцового піску в кульовому млині. Для цього необхідно контролювати такі параметри: вологість піску, товщина шару матеріалу на дні млину, співвідношення мелючих тіл до матеріалу, оптимальна кількість інтенсифікатору помелу.

Література:

1. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на укороение сухого и мокрого помола кварцевых материалов / Гайворонский В.Ф. // UPDOC.SITE - режим доступа до ресурсу: https://updoc.site/download/5ad8a21b02e82_pdf#
2. Интенсификация процесса тонкого измельчения материалов / Полищук В.С. // Кременчук: КДУ, 2010. – Вип. 1/2010 (60) частина 1. – 174-177 с.

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

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОМЕЛУ КВАРЦОВОГО ПІСКУ В ПРИСУТНОСТІ КРЕМНІЙОРГАНІЧНОЇ РІДИНИ

Дана робота присвячена дослідженню мокрого та сухого помелу кварцового піску в присутності кремнійорганічної рідини ГКЖ-94. Знайдено ряд переваг даної добавки над аналогами та оптимальну концентрацію ГКЖ-94, для інтенсифікації помелу кварцового піску.

Ключові слова: кварцовий пісок, кремнійорганічна рідина, ефективність, адсорбція

Кремнійорганічні гідрофобізатори-інтенсифікатори помелу мають певні переваги над органічними, вони повністю сорбуються на поверхню піску на відміну від точкової фізичної адсорбції у випадку органічних, витримують нагрівання вищі за 300°C та утворюють полімерну плівку на поверхні часток [1]. Гідрофобізація часток піску запобігає їхньому налипанню на мелючі тіла і проявляє свою ефективність з першого удару кулі, в той час, коли для розклинюючої дії поверхнево-активних речовин (за П.А. Ребіндером) необхідно мати зону передруйнування, яка виникає значно пізніше [2].

Кремнійорганічна рідина ГКЖ-94 представляє собою продукт гідролізу етилдихлорсилану з утворенням полімерів етилгідросилоксану.

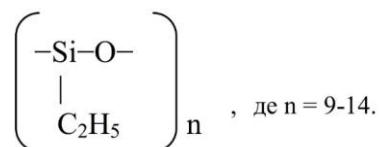


Рис. 1. Структурна формула кремнійорганічної рідини ГКЖ-94

Дослідження проводились при вологості піску 0,2-0,4%, а співвідношення маси піску до маси мелючих тіл в лабораторному кульовому млині було 1:4 і залишалось постійним.

Ефективність дії добавки досліджувалася за мокрим і сухим способами помелу. Дослідження показали, що найбільшу ефективність добавка проявляє при додаванні 0,10-0,15% від маси матеріалу, який подрібнюється і збільшує швидкість помелу на 50,7 – 51,7% [3].

Застосування даної добавки дозволяє відмовитись від мокрого помелу без добавок, практично не знижуючи продуктивності використовуваного помольного агрегату. Одночасно це дає змогу замінити циклічно діюче обладнання на безперервне.

Література:

1. Интенсификация процесса тонкого измельчения материалов / Полищук В.С. // Кременчук: КДУ, 2010. – Вип. 1/2010 (60) частина 1. – 174-177 с.
2. Поверхностные явления в дисперсных системах / Ребиндер П.А. // Москва, Наука, 1978. – 368 с.
3. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на укорочение сухого и мокрого помола кварцевых материалов / Гайворонский В.Ф. // UPDOC.SITE - режим доступа до ресурсу: https://updoc.site/download/5ad8a21b02e82_pdf#

АЛФАВІТНИЙ ПОКАЗНИК

Alhabeeb M.	118	Левиєв Л.В.	69
Anasori B.	118	Левицька Х.В.	27
Baklan D.	55	Левицький В.Є.	34
Baklan D.V.	57, 63	Ленартович Л.А.	13, 69
Balitskiy V.Yu.	118	Лі С.	19
Barrat S.	44, 55	Лісачук Г.В.	99
Brodnikovskiy M.P.	118	Лутай А.М.	78, 92, 107
Gogotsi O.G.	118	Масюк А.С.	27
Gogotsi Y.G.	118	Мельник Л.І.	46, 51, 71
Honcharuk O.O.	118	Миронюк О.В.	19
Kharchenko A.V.	15, 28, 35, 57, 63	Мусієнко О.С.	48, 51
Li X.	15, 28, 35, 57, 63	Нажигеле	19
Malesky K.	118	Ніколаєва І.В.	51, 71
Myronyk O.	44, 55	Нудченко Л.А.	24, 31, 51, 95
Myronyuk O.V.	15, 28, 35, 57, 63	Паращак О.В.	34
Narigele	15, 28, 35, 57, 63	Пахомова В.М.	67
Voron R.V.	118	Пащенко Е.А.	24,31
Xue M.	15	Пащенко Є.О.	60
Zahorodna V.V.	118	Пех О.А.	13
Zeng S.	35	Петухов А.Д.	51, 71
Zozulya Y.I.	118	Пітак Я.М.	99
Авраменко В.Л.	42, 64	Подгорная Л.Ф.	42
Аршинніков Д.І.	10	Прокопчук Н.Р.	13, 69
Баклан Д.В.	10, 19	Савченко Б.М.	27
Барбаш В.А.	121	Савченко Д.А.	24, 31
Бичихін В.М.	22	Савченко Д.О.	60
Богданова К.Б.	75	Сатторов З.М.	86
Вирченко В.С.	24, 31	Свідерський В.А.	48, 67, 116
Волощук В.В.	99	Синюченко В.В.	107
Ворон Р.В.	78, 92	Сіволапов П.В.	19
Гарькавий Д.Ю.	64	Сікорський О.О.	123, 124
Глуховский В.В.	81, 103, 109, 112	Скороход С.В.	22, 24, 31
Глуховский И.В.	81, 103, 109, 112	Скорохода В.Й.	27
Головчук С.А.	24, 31, 60	Соломко Є.О.	123, 124
Гончарук О.О.	78, 92, 107	Стадницька О.М.	48
Дашкова Т.С.	81, 103, 109, 112	Токарчук В.В.	121
Демченко В.О.	116	Федоренко Д.О.	75
Єнич В.С.	111	Федоренко О.Ю.	75
Захаров А.В.	99	Федорович В.О.	75
Кагльак О.Д.	78, 92, 107	Федорович С.Р.	67
Карандашов О.Г.	42	Флейшер Г.Ю.	121
Карпович О.В.	99	Харченко А.В.	24, 31
Касперовчи О.М.	13	Цибенко М.Ю.	95
Катрук Д.С.	34	Черненко А.Н.	24, 31
Корнута А.Ю.	24, 31	Черняк Л.П.	95
Кривобок Р.В.	99	Чефранов Є.В.	99
Круглицька В.Я.	67	Шендера А.Р.	46
Кудрик О.Ю.	22	Шнирук О.М.	48, 51
Кучеренко Е.В.	24, 31	Щур Н.А.	22, 60
Лажевская О.В.	24, 31	Ященко О.В.	121