

– (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 114 – 142. – Bibliogr.: 50 names.
– ISSN 2079-0821.

The results of theoretical and experimental researches of forming processes at flowing of firmly phase reactions in the reactionary mixtures of threadlike crystals (whiskers) of refractory titanates of alkaline and alkaline earth metals and also oxides are represented. It is set that processes of forming of whiskers firmly phase transformations underlaid initiated by migration of scopes. Two possible mechanisms of formation of new phases are considered in reactionary mixtures: due to diffusion by initiated recrystallization and due to the diffusive-initiated migration of scopes. For every mechanism the theoretical models of forming of nanowhiskers, high-quality explaining experimental results, are developed. Constructions of growing stoves (reactors) were analysed for industrial realization of process.

Keywords: whiskers, titanates of alkaline earth metals, firmly phase transformations, diffusion.

УДК 666.64

Л.П. ЩУКИНА, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

Я.О. ГАЛУШКА, асп., НТУ «ХПИ»,

Л.А. МИХЕЕНКО, научн. сотр., НТУ «ХПИ»,

В.В. ЦОВМА, мл. научн. сотр., НТУ «ХПИ»

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧАЕМОЙ МЕТОДОМ ВВЕДЕНИЯ УДАЛЯЕМЫХ И ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК

В статье рассмотрены особенности поровой структуры керамических материалов, разрабатываемых для теплоизоляции строительных сооружений. Установлены структурные факторы, которые оказывают влияние на основные физико-механические свойства материалов, определяющие их конструктивное качество.

Ключевые слова: строительная керамика, теплоизоляция зданий, легкоплавкая глина, поризаторы, структура, размер пор, средняя плотность, механическая прочность.

Постановка проблемы. Одним из наиболее распространенных методов получения пористых керамических материалов, применяемых для тепловой изоляции строительных сооружений, является метод введения удаляемых (выгорающих) и газообразующих добавок. Такие добавки создают необходимую пористую структуру материалов для достижения заданного уровня их теплопроводности, плотности и механической прочности.

Известно, что разные виды поризующих добавок по-разному влияют на указанные характеристики материалов, что объясняется не только физико-хи-

© Л.П. Щукина, Я.О. Галушка, Л.А. Михеенко, В.В. Цовма, 2014

The results of theoretical and experimental researches of forming processes at flowing of firmly phase reactions in the reactionary mixtures of threadlike crystals (whiskers) of refractory titanates of alkaline and alkaline earth metals and also oxides are represented. It is set that processes of forming of whiskers firmly phase transformations underlaid initiated by migration of scopes. Two possible mechanisms of formation of new phases are considered in reactionary mixtures: due to diffusion by initiated recrystallization and due to the diffusive-initiated migration of scopes. For every mechanism the theoretical models of forming of nanowhiskers, high-quality explaining experimental results, are developed. Constructions of growing stoves (reactors) were analysed for industrial realization of process.

Keywords: whiskers, titanates of alkaline earth metals, firmly phase transformations, diffusion.

УДК 666.64

Л.П. ЩУКИНА, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

Я.О. ГАЛУШКА, асп., НТУ «ХПИ»,

Л.А. МИХЕЕНКО, научн. сотр., НТУ «ХПИ»,

В.В. ЦОВМА, мл. научн. сотр., НТУ «ХПИ»

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧАЕМОЙ МЕТОДОМ ВВЕДЕНИЯ УДАЛЯЕМЫХ И ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК

В статье рассмотрены особенности поровой структуры керамических материалов, разрабатываемых для теплоизоляции строительных сооружений. Установлены структурные факторы, которые оказывают влияние на основные физико-механические свойства материалов, определяющие их конструктивное качество.

Ключевые слова: строительная керамика, теплоизоляция зданий, легкоплавкая глина, поризаторы, структура, размер пор, средняя плотность, механическая прочность.

Постановка проблемы. Одним из наиболее распространенных методов получения пористых керамических материалов, применяемых для тепловой изоляции строительных сооружений, является метод введения удаляемых (выгорающих) и газообразующих добавок. Такие добавки создают необходимую пористую структуру материалов для достижения заданного уровня их теплопроводности, плотности и механической прочности.

Известно, что разные виды поризующих добавок по-разному влияют на указанные характеристики материалов, что объясняется не только физико-хи-

© Л.П. Щукина, Я.О. Галушка, Л.А. Михеенко, В.В. Цовма, 2014

химическими свойствами поризаторов и их содержанием в массе, но и особенностями получаемых поровых структур [1]. Влияние различных структур на свойства пористых материалов подробно рассмотрено в работе [2] применительно к огнеупорным теплоизоляционным материалам, пеностеклам, фильтрующей керамике и пр. Взаимосвязь «поризатор – структура – свойство» для стеновой керамики, получаемой на основе кирпично-черепичных глин в комбинации с органическими, неорганическими и органоминеральными поризующими добавками, изучена недостаточно, что определяет актуальность исследований, проведенных в данном направлении.

Цель работы – исследование структурных особенностей керамических материалов, получаемых с использованием легкоплавкой глины, выгорающих и газообразующих добавок, во взаимосвязи со свойствами, которые определяют возможность их использования в качестве конструкционно-теплоизоляционных материалов для строительства.

Экспериментальная часть. Для анализа взаимосвязи «поризатор – структура – свойство» были получены керамические образцы из смесей легкоплавкой неспекающейся глины (месторождение «Красная Гора» Донецкой обл.) с органическими, неорганическими и органоминеральными поризаторами (отруби, мергель, скоп, отходы флотационного обогащения угля). Обжиг образцов проводили в муфельной печи при температуре 1000 °С. В качестве контрольного образца для сравнения свойств использовался керамический материал в виде полнотелого образца, полученный в аналогичных условиях (средняя плотность $\rho_{\text{ср}} = 1800 \text{ кг/м}^3$, предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}} = 19 \text{ МПа}$). Исследуемые образцы содержали отруби и мергель в количествах, обеспечивающих практически одинаковую и невысокую плотность материалов (на уровне 1660 кг/м^3). Образцы со скопом и отходами углеобогащения характеризовались большей средней плотностью ($\approx 1690 \text{ кг/м}^3$). Характеристика составов керамических масс и свойства образцов приведены в табл. 1.

Для приведенных в табл. 1 образцов исследовалась их макроструктура через такие показатели, как разные виды пористости (открытая P_o , закрытая P_z , общая) и размер пор (максимальный размер n_{max} и размер преобладающих пор n). Фотографии отшлифованной поверхности среза образцов, увеличенной при помощи оптического микроскопа МП-3, приведены на рисунке.

В табл. 2 приведены количественные показатели поровой структуры керамических материалов.

Таблица 1 – Шихтовой состав масс и свойства керамических образцов

Лабораторный шифр образцов	Вид поризатора	Содержание компонентов в шихте, масс. %		Свойства образцов после обжига при температуре 1000 °С	
		глина	поризатор	$\rho_{\text{ср}}$, кг/м ³	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа
1	-	100	-	1800	19,0
2	мергель	90	10	1660	20,2
3	отруби	96,7	3,3	1662	10,7
4	углеотходы	85	15	1697	17,6
5	скоп	81,2	18,8	1683	13,1



1 – глина 2 – глина с мергелем 3 – глина с отрубями 4 – глина с углеотходами и мергелем 5 – глина со скопом отрубями

Рисунок – Макроструктура керамических образцов при увеличении $\times 6$

Таблица 2 – Структурные показатели керамических образцов

Шифр образца	Количественные показатели поровой структуры образцов			
	P_0 , %	P_3 , %	n_{max} , мм	n , мм
1	23,4	2,5	0,21	0,11
2	25,3	11,7	0,19	0,13
3	24,0	14,0	1,05	0,3
4	22,5	11,5	0,21	0,11
5	25,0	6,0	0,32	0,16

Обсуждение экспериментальных результатов. Как можно увидеть из фотографий рис. 1, образцы с органическими поризаторами (образцы 3 и 5) характеризуются крупнопористой структурой, а образцы с неорганической добавкой (2) и особенно органоминеральной добавкой (4) – мелкопористой.

Такие различия в структуре объясняются разной дисперсностью введенного поризатора. Наибольший размер пор характерен для образцов с отрубями (размер частиц 0,1 – 2 мм). И наоборот, наименьший размер преобладающих пор, характерный для образцов с мергелем, образуется за счет наибольшей дисперсности этой газообразующей добавки (0,063 – 0,1 мм). В целом на исследованных образцах прослеживается тенденция увеличения размера пор при укрупнении частиц поризатора независимо от его вида. Из этой закономерности выпадают образцы со скопом, при формировании которых ожидался наибольший размер пор, что связано с агрегатным состоянием этой добавки. Скоп представляет собой пасту с влажностью 40 – 50 %, в которой содержится каолин. При введении скопа в массу (при ее подготовке) крупные кусочки этой добавки распадаются на более мелкие, что и обуславливает не-большой размер пор.

Анализируя виды пористости образцов во взаимосвязи с типом поризующей добавки (табл. 2), можно увидеть, что любая из них формирует структуру с преобладанием пор открытого типа, как и у чистой глины. Но в сравнении с продуктами обжига чистой глины добавка поризатора увеличивает количество закрытых пор. При этом прослеживается влияние вида газообразователя на закрытую пористость. Так, наибольшая закрытая пористость характерна для образцов с отрубями, наименьшая – для образцов со скопом. Это можно объяснить тем, что отруби имеют более широкий температурный интервал выгорания, что приводит к сближению температур этого процесса и температуры начала спекания глины (900 °С). Органическая составляющая скопа начинает выгорать при сравнительно меньших температурах по отношению к температуре начала спекания глины, что позволяет образовавшимся газам беспрепятственно удалиться из еще неуплотненного материала с образованием открытых каналов. Приближением температурного интервала газообразования к температуре начала спекания глины можно объяснить и значительное количество закрытых пор в образцах 2 и 4. Известно, что интервал декарбонизации кальцита в мергеле составляет 850 – 950 °С, а температура выгорания углерода из углеотходов – 870 °С.

При анализе взаимосвязи структуры образцов и их свойств (табл. 1) прослеживается обратная статистическая зависимость средней плотности от общей пористости с коэффициентом линейной корреляции $R_{xy} = -0,91$. В то же время механическая прочность материалов связана с их пористостью нелинейно ($R_{xy} = -0,3$). Отсюда следует, что это свойство будет определяться не

только пористостью, но и другими факторами, среди которых наибольшее значение имеет размер пор, связанный с дисперсностью поризатора. При попытке установить парную корреляцию между пределом прочности при сжатии и максимальным размером пор материалов (или размером преобладающих пор) было определено, что между указанными величинами существует тесная связь линейного вида с отрицательным коэффициентом R_{xy} ($-0,83$ и $-0,85$). Учитывая установленную выше связь между видом поризатора и размером пор, можно заключить, что относительно небольшая прочность образцов с органическими добавками объясняется именно их крупнопористой структурой. Это подтверждается вдвое меньшей прочностью образцов, содержащих отруби, по сравнению с образцами с добавкой мергеля при их практически одинаковых общей пористости и соотношении открытых и закрытых пор (табл. 2). В пользу такого вывода также свидетельствуют разные типы структур (мелкопористая и крупнопористая) и механическая прочность пары образцов 4 и 5 (с углеотходами и скопом). Отсюда следует, что для упрочнения материалов при использовании органического поризатора необходимо повышать его дисперсность.

Выводы.

Размер пор, образующихся при образовании газов вследствие выгорания или термического разложения поризующей добавки, определяется ее дисперсностью и связан линейной зависимостью с механической прочностью материалов.

Соотношение открытых и закрытых пор в керамических материалах зависит от соответствия температурного интервала газообразования добавки и температуры начала спекания глины.

Чем ближе они находятся друг к другу, тем вероятнее образование закрытых пор.

Плотность материалов, определяющая их теплозащитные свойства, связана линейной зависимостью с их общей пористостью, которая, в свою очередь зависит от газообразующей способности добавки и ее количества в массе.

Список литературы: 1. *Щукіна Л.П.* Вплив органічних та неорганічних поризаторів на властивості пористо-пустотілої будівельної кераміки / [Л.П. Щукіна, О.В. Пилипчатін, Я.О. Галушка та ін.] // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 32. – С. 159 – 164. 2. *Гузман И.Я.* Некоторые

принципы образования пористых керамических структур. Свойства и применение / *И.Я. Гузман* // Стекло и керамика. – 2003. – № 9. – С. 28 – 31.

Referens: 1. *Shchukina L.P.* Influence of organic and inorganic additives for porization on the properties of porous ceramics for building / [*L.P. Shchukina, A.V. Pilipchatin, Y.O. Galushka at all*] // Visnuk NTU “KhPI”. – 2012. – № 32. – P. 159 – 164. 2. *Guzman I.Y.* Some principles of the formation of porous ceramic structures. Properties and applications / *I.Y. Guzman* // Glass and ceramics. – 2003. – № 9. – P. 28 – 31.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 07.02.2014

УДК 666.64

Структура и свойства теплоизоляционной керамики, получаемой методом введения удаляемых и газообразующих добавок / *Л.П. ШУКИНА, Я.О. ГАЛУШКА, Л.А. МИХЕЕНКО, В.В. ЦОВМА* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 142 – 147. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті розглянуті особливості пористої структури керамічних матеріалів, що розробляються для теплоізоляції будівельних споруд. Встановлені структурні фактори, які чинять вплив на основні фізико-механічні властивості матеріалів, що визначають їх конструктивну якість.

Ключові слова: будівельна кераміка, теплоізоляція споруд, легкотопка глина, поризатори, структура, розмір пор, середня щільність, механічна міцність.

UDC 666.64

Structure and properties of heat insulation ceramics obtained by the method of introduction of removed and blowing additives / *L.P. SHCHUKINA, Y.O. GALUSHKA, L.A. MIKHEENKO, V.V. TSOVMA* // Visnuk NTU “KhPI”. – 2014. – № 27 (1070). – (Seriya: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya). – P. 142 – 147. – Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.

In this article the features of porous structure of ceramic materials developed for heat insulation of building constructions are considered. The structural factors, which have impact on main physical and mechanical properties of materials, defining their constructive quality are established.

Keywords: building ceramics, thermal isolation of constructions, fusible clay, additives for porization, structure, size of porous, density, mechanical durability.

А.Д. ОСИПОВ, науч. сотруд., ННЦ ХФТИ

О ЗАВИСИМОСТЯХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ У НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ, И ДРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Показано, что энтальпии образования у ряда соединений элементов IV группы в значительной мере определяются эффективными потенциалами, включающими факторы зарядов и потенциалов ионизации атомов.

Ключевые слова: энтальпии образования соединений, элементы IV группы, эффективные потенциалы.

При изучении характеристик энтальпий образования различных соединений, энергий связи, температур хрупковязкого перехода (ХВП) используются различные методы, потенциалы межатомных взаимодействий, которые содержат много зависимостей, величин, полуэмпирические соотношения, подгоночные параметры [1 – 6].

В теории функционала плотности для энтальпий образования, полной энергии связи атомов E_a в соединениях применяется выражение:

$$E_a = T + U_{en} + U_{ee} + U_{nn}, \quad (1)$$

где T – полная кинетическая энергия неоднородного электронного газа, U_{en} , U_{ee} – электрон-ядерная и электрон-электронная потенциальные энергии; U_{nn} – потенциальная энергия взаимодействия ядер.

Использование известных методов, потенциалов для определения энтальпий образования соединений, температур фазовых превращений в ряде случаев связано с значительными трудностями, и необходимо выяснение наиболее существенных факторов, зависимостей их от фундаментальных величин.

В работе [7] и других при определении характеристик, связанных с температурами хрупковязкого перехода (ХВП) T_x изменения напряжений течения T_m у некоторых силицидов металлов VI группы, использованы функционалы, содержащие комплекты атомных величин.

© А.Д. Осипов, 2014