фазовым переходом первого рода // Инж.-физ. журн., 1971. № 4 с.615-621. **3**. *Эккерт Э.Р., Дрейк Р.М.* Теория тепло- и массообмена. М., 1961. 680с. **4**.*Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Гидродинамика. М., Наука, 1988. 731с.

Поступила в редколлегию 05.04.07

УДК 666.3/7

О.Ю. ФЕДОРЕНКО, канд. техн. наук НТУ «ХПІ», Харків

ПРОГНОЗНА ОЦІНКА ФЛЮСУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ТЕХНОЛОГІЇ КЛІНКЕРНИХ ВИРОБІВ

В статті викладається та пропонується для ґрунтовного вибору флюсуючої сировини при виготовленні щільно спечених виробів будівельної кераміки методика, що базується на фізико-хімічних розрахунках в системах породоутворюючих оксидів. Надано результати розробки керамічних мас для отримання грубокерамічних клінкерних виробів різного призначення.

In the article the method for the grounded choice of raw materials at making of the densely baked wares is offered and expounded. The method is based on physical and chemical computations in the systems of breed formative oxides. The results of ceramic the masses development, with the use of the offered method, for the receipt of different functional ceramic clinker wares are presented.

Зростання будівництва в нашій країні, наближення його рівня до європейських стандартів вимагає розвитку технології клінкерних керамічних матеріалів, які за сучасною класифікацією належать до кам’яно-керамічних виробів та відрізняються високою щільністю, твердістю, кислототривкістю і механічною міцністю. В залежності від їх призначення виділяють архітектурно-фасадні вироби – клінкерна плитка, лицьова клінкерна цегла, для яких характерна висока морозостійкість, дорожні вироби - клінкер для укладки шляхів із максимальними показниками міцності та стійкості до спрацьовування та технічні вироби – кислототривкі, водостійкі, термокислототривкі та інші, здатні витримувати дію агресивних середовищ та інших руйнуючих факторів.

В наш час виробництво клінкерної цегли вітчизняними підприємствами є дуже обмеженим: лише на двох заводах впроваджено технологію клінкерної цегли. ТзОВ «Західбудіндустрія» (Львівська область) виготовляє лицьовий клінкер 4-х кольорів марки 400 і більше з водопоглинанням менше 6 %, промислова гру-

па «Кислотоупор» (Донецька область) виробляє кислототривку цеглу марки 500 з водопоглинанням 6 %, яку пропонує для використання в якості клінкерних будівельних матеріалів. На ринку будівельних матеріалів України широко представлені клінкерні матеріали з Іспанії, Польщі, Німеччини, Фінляндії і інших європейських виробників, які відрізняються не лише широкою гамою кольорів та високою якістю, але й високою ціною.

Саме тому розробка і широке впровадження на вітчизняних підприємствах сучасної технології клінкерних виробів різного призначення, які відповідатимуть вимогам європейських стандартів, є вельми актуальною. Аналіз науково-технічної та патентної літератури показав, що на сьогодні лідируючі позиції в області розробок для виробництва клінкерних керамічних матеріалів займає австрійська компанія Wienerberger, яка працює на ринку цих матеріалів з 1918 року та налічує більш 230 заводів в Європі, Азії, Америці. Вітчизняні розробки технології грубокерамічних клінкерних матеріалів відносяться до періоду 30 – 50 років минулого сторіччя і основані на використанні сировинної бази тих часів та довготривалих високотемпературних режимів термообробки [1 – 3]. Останнім часом серед українських науковців проблемою розробки клінкерної цегли окрім наукової групи кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» займаються також вчені УДХТУ (м. Дніпропетровськ) та науковці НДІБМВ (м. Київ) [4, 5].

Утворення щільноспеченого черепка клінкерної цегли здійснюється за рахунок рідкофазового спікання. Фазовий склад виробів кам’яно-керамічних матеріалів може коливатися в досить широких межах, однак він характеризується значним вмістом склофази (в межах 30 – 40 %), що є необхідною умовою для досягнення максимального рівня спікання. Основною проблемою для створення технології клінкерних матеріалів є розробка керамічних мас, які б мали широкий інтервал спеченого стану та дозволили б отримати заданий ступінь спікання (водопоглинання менш ніж 4 %) при відсутності високотемпературної деформації та мінімальній загальній усадці виробів.

Вивчення літератури за питанням вимог, що висуваються до глинистої сировини в технології керамічних клінкерних матеріалів свідчить про те, що основною сировиною для отримання високоякісних керамічних клінкерних виробів є переважно пластичні тугоплавкі глини з великим інтервалом між температурою спікання і початком деформації. Легкоплавкі глини у виробництві означених матеріалів практично не застосовуються через завузький інтервал спікання [1 – 3].

Метою даної роботи є розробка та реалізація науково обґрунтованого підходу до створення клінкерних матеріалів, зокрема клінкерної цегли, на основі глинистої сировини, яка не відноситься до традиційних клінкерних глин. В даному випадку в якості базової глинистої сировини використовували глину Залютинського родовища, що розробляється ЗАТ ХФ «СБК». Ця глина за існуючою класифікацією відноситься до полімінеральних легкоплавких глин, які помірно спікаються та мають недостатньо широкий інтервал спікання. В якості альтернативної глинистої сировини розглядались тугоплавкі глини серії «Технік» (компанія «Веско»), а також глинистий сланець Краматорського родовища та суглинок Кіровоградського родовища, вивчення випалювальних властивостей яких дозволили віднести їх до класу легкоплавкої сировини, здатної добре спікатися. Попередні фізико-хімічні розрахунки, дозволили визначити, що всі вищезазначені глинисті матеріали не утворюють рідкої фази в необхідній кількості (не менш 20 %) при температурі термообробки 1100 – 1200 ^{o}C. Це робить їх непридатними для виготовлення клінкерних виробів без використання спеціальних технологічних прийомів. Найефективнішим з практичних заходів, направлених на інтенсифікацію спікання при зниженні температур та одночасне удосконалення параметрів структури керамічних клінкерних виробів, є використання інтенсифікаторів спікання у складі керамічних мас. В якості таких компонентів можна використовувати активні спіснювачі та плавні, вибір яких має здійснюватись з урахуванням індивідуальних властивостей матеріалів та технологічних особливостей виробництва. Ефективність дії плавнів залежить від температури початку утворення розплаву, швидкості плавлення та максимальної кількості рідкої фази, яка утворюється при обраних умовах термообробки.

Для ґрунтовного вибору компонентів керамічної маси, здатних виконувати роль інтенсифікаторів спікання за вищезгаданих умов термообробки, проводили фізико-хімічну оцінку флюсуючої здатності наступних матеріалів: пегматиту Житомирського, перліту Берегівського, гранітних відсівів Кременчуцьких, маріуполіту, лужного Єкатеринівського каоліну. Методика прогнозних розрахунків полягала у наступному:

- визначення хімічного та мінералогічного складу матеріалів;
- розрахунки температури ліквідусу, кількості рідкої та твердої фази, яка утворюється за конкретних умов термообробки виробів з використанням діаграм стану основних породоутворюючих оксидів;
- визначення хімічного складу рідкої фази, що утворюється при зада-

них параметрах термообробки виробів, з урахуванням складу субсолідусної частини системи;

- розрахунок властивостей розплавів, що утворюються при термообробці керамічних мас, які містять дослідні інтенсифікатори спікання.

В таблиці 1 наведено дані щодо хімічного та мінералогічного складу флюсуючих компонентів мас, обраних для дослідження.

Таблиця 1

Характеристика складу дослідних флюсуючих матеріалів

Компоненти	Хімічний склад матеріалів, мас. %				
	Пегматит Житомирський	Граніт Кременчуцький	Маріуполіт	Перліт Берегівський	Каолін Єкатеринівський
SiO_2	76,31	65,60	74,71	74,39	73,56
TiO_2	-	-	-	-	0,20
Al_2O_3	14,17	15,70	14,52	13,49	14,3
Fe_2O_3	0,57	4,20	0,07	1,54	0,36
CaO	0,67	2,60	0,60	1,30	0,51
MgO	0,32	1,50	0,10	-	0,20
K_2O	4,00	6,10	6,62	2,50	6,99
Na_2O	3,74	3,00	3,08	3,57	0,2
п.п.п.	0,22		0,30	3,21	3,68
Мінералогічний склад, %					
Мікроклин	28,17	39,28	39,26	15,45	42,49
Альбіт	25,44	27,60	26,1	31,53	1,74
Каолініт	10,38	11,41	5,76	12,96	16,6
Кварц	36,05	21,71	28,80	40,05	39,17

З метою вивчення поведінки обраних плавнів в умовах термообробки, що відповідають технології клінкерної цегли (температура випалу в межах 1100 – 1200 ^oC) проводились відповідні фізико-хімічні розрахунки в системах K_2O-Al_2O_3-SiO_2 та Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. Внаслідок досліджень отримано допоміжні діаграми (рисунок), за якими визначено кількість розплаву, що утворюються при нагріванні матеріалів до вказаних температур, а також проаналізовано динаміку наростання рідкої фази при підвищенні температури.

Окрім цього було визначено склад та кількість твердої фази, що є необхідною умовою для подальшого більш точного визначення хімічного складу розплавів та прогнозної оцінки їх властивостей.

Аналіз отриманих даних дозволяє встановити, що початок утворення розплавів при нагріванні дослідних плавнів в більшості випадків співпадає. Температура, при якій спостерігається повне плавлення матеріалів знаходиться в межах 1270 – 1400 ^{o}C.

Щодо кількості розплавів, які утворюються при нагріванні матеріалів при 1100 та 1200 ^{o}C, то значення цього показника для кварц-польовошпатових матеріалів відрізнаються незначно.

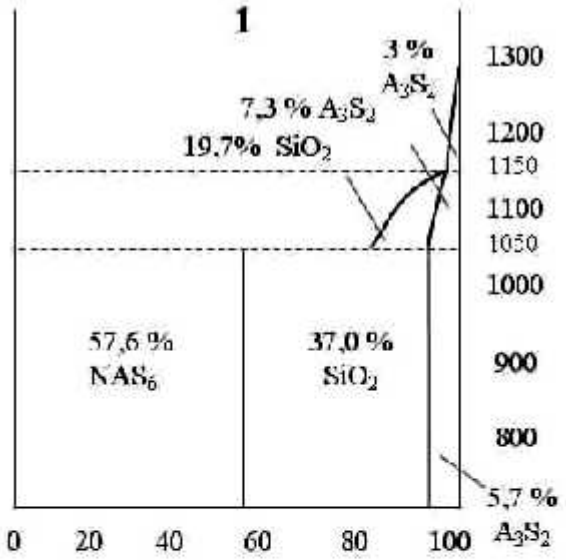
На загальному фоні виділяється перліт, кількість розплаву якого при температурі 1100 ^{o}C приблизно на 10 % менше, ніж у інших матеріалів. При підвищенні температури до 1200 ^{o}C відбувається інтенсивне зростання кількості розплаву (на 16,4 %). Таким чином, можна припустити, що при випалі виробів, які містять значну кількість перліту в якості флюсуючого компонента, спостерігатиметься лавиноподібне наростання розплаву, що призведе до їх високотемпературної деформації. Окрім цього, відомо, що наявність у складі перлітів хімічно-зв'язаної вологи в кількості до 10 % [6], призводить до знеміцнення випаленого матеріалу внаслідок інтенсивного видаленні вологи та поризації матеріалу в процесі випалу.

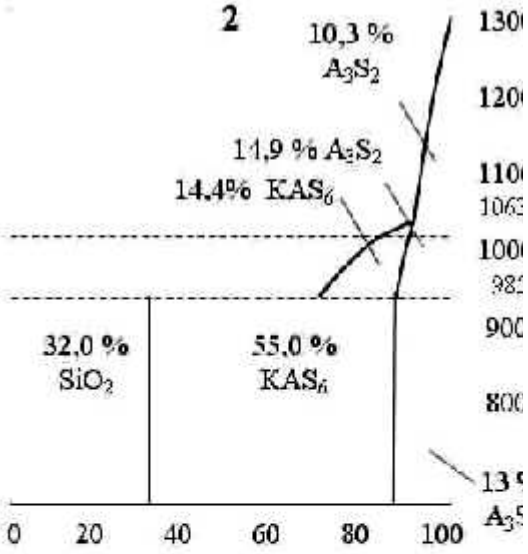
Все вищевикладене дозволило віддати перевагу при виборі флюсуючого компоненту пегматиту Житомирському, маріуполіту, Єкатеринівському лужному каоліну, та Кременчуцькому граніту.

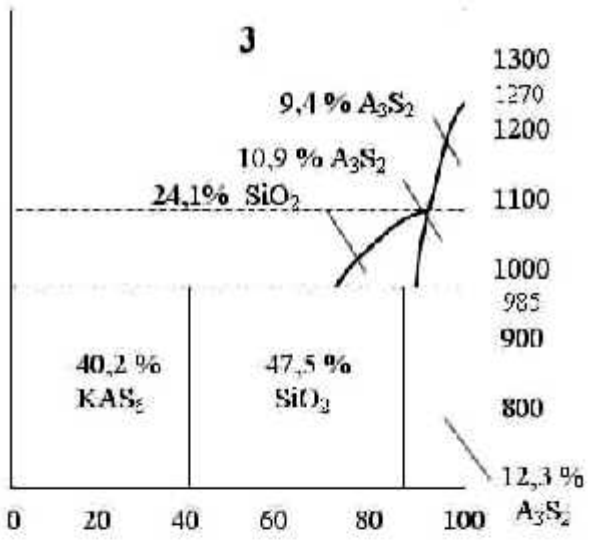
Оскільки вплив розплаву на процеси рідкофазового спікання визначається не лише його кількістю, а й властивостями, для оцінки флюсуючої дії обраних для досліджень плавнів необхідно мати інформацію про характеристики розплавів, які утворюються при їх термообробці. Тому в подальшому проводили дослідження якісного складу та властивостей розплавів з метою визначення найбільш ефективних інтенсифікаторів спікання.

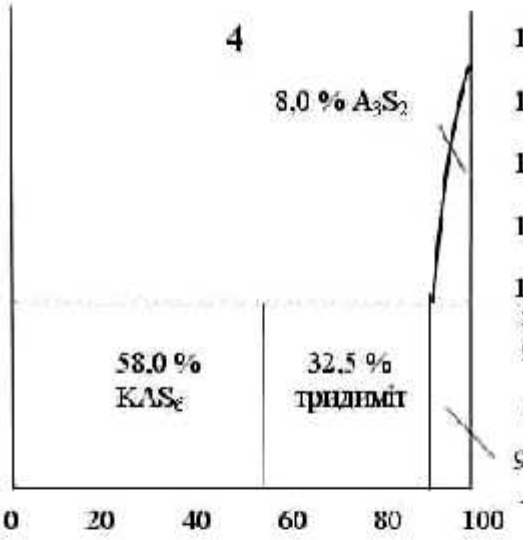
Для визначення хімічного складу розплавів використовували отримані раніше дані щодо мінералогічного складу дослідних флюсуючих матеріалів та діаграму мінералів Д.Ф. Шерера. Розрахунки проводили з використанням отриманих даних про кількісний і якісний склад субсолідусної частини системи.

Роль рідкої фази полягає в заповненні та скороченні порового простору між часточками твердої фази, що реалізується завдяки поверхневому натягу розплаву, а також залежить від змочувальної здатності та в'язкості розплаву. Тому надалі розраховувались основні властивості розплавів, які обумовлюють інтенсивність рідкофазового спікання черепку – в'язкість та поверхневий натяг. Розрахунок здійснювали за методом Маховської-Голеуса [7] на ЕОМ.









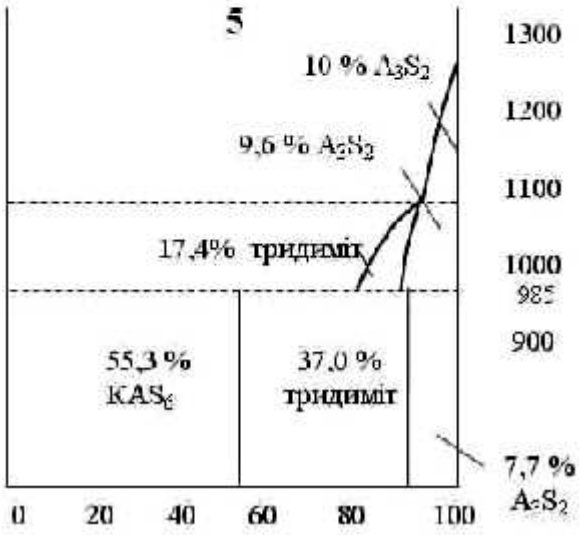


Рисунок – Діаграми плавлення дослідних флюсуючих матеріалів:

1- перліт Берегівський
2- граніт Кременчуцький
3- пегматит Житомирский
4- маріуполіт
5- каолін лужний Екатеринівський

Отримані фізико-хімічні характеристики дослідних флюсуючих матеріалів наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Результати прогнозної оцінки флюсуючої здатності матеріалів для заданих температурних умов

Властивості	Характеристика матеріалів при температурі , °С									
	Пегматит Житомирський		Граніт Кременчуцький		Маріуполіт		Перліт Берегівський		Каолін Єкатеринівський	
	1100	1200	1100	1200	1100	1200	1100	1200	1100	1200
Температура початку утворення розплаву, °С	985		985		985		1050		985	
Температура ліквідусу, °С	1270		1340		1400		1300		1300	
Кількість розплаву, %	90,6	94,0	90,5	93,1	92,0	94,0	80,0	98,0	90,0	93,0
Кількість твердої фази, %	A_3S_2 9,4	A_3S_2 6,0	A_3S_2 9,5	A_3S_2 6,9	A_3S_2 8,0	A_3S_2 6,0	A_3S_2 6,0 SiO_2 14,0	A_3S_2 2,0	A_3S_2 10,0	A_3S_2 7,0
Властивості розплавів										
lg η,Па·с при температурі випалу	3,66	3,27	3,70	3,47	3,66	3,2	3,78	3,45	3,65	3,24
Δlg η,Па·с в інтервалі 1100 – 1200 °С	0,39		0,33		0,46		0,33		0,41	
Поверхневий натяг розплаву при температурі ліквідуса, Н/м	0,276	0,280	0,290	0,293	0,274	0,276	0,286	0,288	0,270	0,274

Як відомо, для отримання щільноспеченого керамічного матеріалу за відносно короткий проміжок часу розплав при температурі випалу повинен мати в'язкість в межах 10^2-10^3 Па·с та поверхневий натяг на рівні 0,3 Н/м. Порівняння показників цих властивостей для дослідних матеріалів, отриманих за прогнозни-

ми розрахунками, вказують на те, що поверхневий натяг усіх плавнів знаходиться на оптимальному рівні.

Мінімальними значеннями поверхневого натягу характеризуються розплави пегматиту, лужного каоліну та маріуполіту. Ці ж плавні утворюють при температурі випалу в межах 1100 – 1200 ^{o}С достатню кількість розплаву з мінімальною в'язкістю.

Тому для подальших досліджень з метою отримання клінкерних грубокерамічних будівельних матеріалів до складу керамічних мас в якості флюсуючого компонента вводили саме ці матеріали.

Розроблені полікомпонентні керамічні маси, які містили не менш ніж два глинисті матеріали та один з обраних плавнів, характеризуються широким інтервалом спеченого стану, що дозволило отримати при температурі випалу 1100 ^{o}С вироби, які характеризуються щільноспеченою структурою та відсутністю ознак високотемпературної деформації. Досліджування фізико-механічних та експлуатаційних властивостей отриманих натурних зразків показали, що оптимальними властивостями (водопоглинання 0,8 – 4 %, міцність на стиск в межах 530 – 870 МПа) характеризуються вироби, отримані на основі мас, що містять 10 мас. % маріуполіту та 20 мас.% лужного Єкатеринівського каоліну. Отримані дані свідчать про те, що впровадження розробок дозволить отримати клінкерну цеглу високої марочності (від М-600 до М-1000). Колір виробів в залежності від обраного складу маси може бути вишневим, брунатним, або сірозеленим.

У відповідності з новим європейським стандартом DIN EN 1344 марочність дорожніх клінкерних виробів, яка визначається за показниками міцності на стиск, має становити 700 або 800; для стінових клінкерних матеріалів марочність має бути не нижче 400, водопоглинання не повинне перевищувати 6 %. Виходячи з цього, можна рекомендувати розроблені склади керамічних мас для виготовлення високоміцних лицьових та дорожніх клінкерних виробів, які є вельми затребуваними в сучасній будівельній індустрії.

Таким чином, отримані результати довели доцільність та практичну цінність запропонованої методики прогнозної оцінки флюсуючої дії некондиційної сировини різного хіміко-мінералогічного складу для досягнення високого рівня спікання при отриманні клінкерних виробів.

Список літератури: 1. *Соколов Я. А.* Клинкер и его производство. М., 1973.-104 с. **2.** *Августиник А.И.* Керамика.- Л., 1975. - 592 с. **3.** *Г.Зальманг* Физико-химические основы керамики. М., 1959. - 396 с. **4.** *Сардак Е.М., Прожухан Т.П., Говоруха С.В.* Розробка складів клінкерної цегли із засто-

суванням місцевої та вторинної сировини //Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих матеріалів. -Дніпропетровськ, 2006, С.117 **5.** *Ходаковська Т.В., Огороднік І.В., Дмитренко Н.Д.* Керамічний клінкер для обличкування фасадів і брукуванні доріг з використанням польовошпатвмісткої сировини //Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка, 2006, № 22, С. 60-67. **6.** Жуков А.В. Искусственные пористые заполнители из горных пород. К., 1982.- 355с. **7.** *Маховська І.А.* Розробка складів стекол та технології гарячого декорування скловиробів. Автореф. дисс. к.т.н.- Дніпропетровськ.-2006.-21с.

Надійшла до редколегії 28.03.2007

УДК 546.33

С.Р. АРТЕМЬЕВ, ***П.Г. ВАТАЩУК***, НТУ «ХПИ»
С.И. ДВОРЕЦКИЙ, докт. техн. наук, ТГТУ, г. Тамбов, Россия
Д.С. ДВОРЕЦКИЙ, канд. техн. наук, ТГТУ, г. Тамбов, Россия,
В.П. ШАПОРЕВ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

У статті проведений загальний аналіз результатів досліджень, проведених російськими вченими в області хімії перекісних з'єднань у 19 – 20 вв. Показана актуальність використання отриманих результатів у сучасних умовах. Звернено увагу на важливість подальшого розвитку даного напрямку досліджень.

The general analysis of the researches conducted by the Russian scientists of 19 – 20 centuries in the field of peroxide chemistry and the results of their investigations were given in the article the topicality of modern practical implementation of the obtained results was shown. Special attention was paid to the important of further development of this approach of scientific research.

Постановка проблемы. Исследования в области теоретической и прикладной неорганической химии имеют достаточно широкий диапазон. Результаты этих исследований легли в основу решений различных задач современной науки. Однако следует отметить необходимость освоения современных методов исследований, в частности, перекисных соединений тех элементов, соединения которых построены не по ионному типу. Достаточно актуальным является в современных условиях комплекс экологических проблем использования перекисных соединений, их растущая роль с точки зрения использования, как в промышленных, оборонных, так и в народнохозяйственных целях.